

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

**Optische, magnetische und strukturelle
Eigenschaften von Nitridosilicaten,
Oxonitridosilicaten und Carbidonitridosilicaten**

Henning A. Höpfe

aus
Nürnberg

2003

Erklärung:

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

Ehrenwörtliche Versicherung:

Diese Dissertation wurde selbständig, ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, am 31. März 2003

.....

Dissertation eingereicht am 31.03.2003

1. Gutachter Prof. Dr. Wolfgang Schnick

2. Gutachter Prof. Dr. Dirk Johrendt

Mündliche Prüfung am 30.04.2003

*Wenn du die Wahrheit suchst, sei offen für das Unerwartete,
denn es ist schwer zu finden und verwirrend,
wenn du es findest.*

Heraklit

Für meine Eltern

Danke!

Herrn Prof. Dr. W. Schnick danke ich für die freundliche Überlassung des ebenso ergiebigen wie hochinteressanten und schillernden Themas, die gewährte Freiheit bei der Ausrichtung der Forschung, für seine wohlwollende und konstruktive Unterstützung, die digitalen Fotografien meiner Leuchtstoffe und die guten Arbeitsbedingungen.

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

Herzlicher Dank gilt meinen langjährigen Laborkollegen: Herrn Dr. Klaus Köllisch danke ich für viel Humor, hilfreiche fachbezogene Diskussionen, die sehr gute Kooperation am Vierkreisdiffraktometer sowie die ausgezeichnete Zusammenarbeit bei der Betreuung gemeinsamer Saalpraktika unter besonderer Berücksichtigung diverser Cocktail-Parties. Herrn Mustafa Kidik danke ich für das geduldige Einwiegen vieler meiner Ansätze, die Präzision, mit der er hierbei zu Werke ging, seine Scherze im Laboralltag, stete Informationen über Abläufe innerhalb und außerhalb des Arbeitskreises und wünsche ihm besten Erfolg beim Abschluss seines Abiturs im Abendgymnasium. Respekt!

Herrn Prof. Dr. Rainer Pöttgen möchte ich herzlich für die an meinen Proben durchgeführten magnetischen Messungen und hilfreiche Diskussionen hierzu danken; in diesen Dank schließe ich Herrn Dr. Rolf-Dieter Hoffmann sowie Herrn Dr. Gunter Kotzyba ein, der dem FC Schalke 04 trotz permanenter Erfolglosigkeit immer die Stange hielt und seinen weiß-blauen Schal stets unter Absingen unflätiger Schalke-Lieder tapfer verteidigte.

Herrn Stefan Rannabauer danke ich für die eloquente Hilfe bei Computerproblemen („Gommbjudabrobleme“) aller Art, hilfreiche wissenschaftliche Diskussionen und sein unermüdliches Bemühen, es allen Recht zu machen. Herrn Konstantin Beyer und Herrn Holger Emme sei herzlich für ihr Bemühen gedankt, diese Arbeit in ein pdf-Format zu konvertieren. Frau Alexandra Lieb danke ich für die sehr gute Zusammenarbeit am Vierkreisdiffraktometer, an den Hochfrequenzöfen und unserem Freund ADAM sowie für ihr Bestreben, das soziale Herz des Arbeitskreises zu sein.

Herrn Dr. Jürgen Senker danke ich nicht nur für die Messung eines NMR-Spektrums sondern auch für interessante und vielseitige Diskussionen zu wirklich fast allen denkbaren Themen von Feng Shui bis zur knochentrockenen ²⁹Si-MAS-NMR-Spektroskopie, die mit viel Wortwitz sowie hin und wieder mit hintergründiger Ironie und einer kleinen Prise Schärfe geführt

wurden. Herr Uli Baisch hat fast immer für gute Laune und Stimmung gesorgt, auch wenn es manchmal auf Kosten des allseits geliebten Federviehs ging (rosa Schnäbel sind nicht wirklich schön!). Danke für eine amüsante Zeit!

Herrn Dr. Hubert Huppertz danke ich für die grundlegenden Arbeiten auf dem Gebiet der Nitridosilicate und für die eine oder andere hilfreiche Diskussion.

Herrn Dr. Peter Mayer danke ich sehr herzlich für die Durchführung einiger dringender Messungen an wirklich wichtigen Einkristallen. Frau Petra Lehmeier und Herrn Holger Lutz sei an dieser Stelle für NLO-Experimente gedankt.

Herzlichen Dank an Frau Dr. Elisabeth Irran für die zielgerichtete Einführung in die Strukturverfeinerung von Röntgen-Pulverdaten und wertvolle Diskussionen, ojeojeje. Für die in seiner Qualität fast einzigartige Betreuung und Wartung der Pulverdiffraktometer und ihr Kühlwassersystem, viele gemeinsame Anstrengungen in diesem Zusammenhang und seine unnachahmlich lockere Art, mit Problemen wie liegenbleibenden rostigen Schuhschachteln („Das habe ich erwartet!“) umzugehen, danke ich Herrn Sascha Correll. Natürlich danke ich ihm auch für sein Bemühen, F-Praktikantinnen zu werben.

Frau Barbara Jürgens ermöglichte immer einen ungeschönten Blick auf Realitäten. Für die hervorragende Zusammenarbeit, das Probelesen von Teilen dieser Arbeit und viele Diskussionen danke ich ihr sehr herzlich. Frau Brigitte Klement danke ich für das Korrekturlesen eines Teils dieser Arbeit.

Herrn Dr. Thomas Jüstel und Herrn Dr. Peter Schmidt sei bestens für die Messung von UV-Vis-Spektren, die Berechnung von Farbpunkten und Diskussionen zum Thema Leuchtstoffe gedankt. Frau Dr. Regina Müller-Mach und Herrn Dr. Gerd O. Müller danke ich für die Messung von UV-Vis-Spektren und hilfreiche Diskussionen zum Thema Leuchtstoffe.

Herrn Christian Minke danke ich für die Durchführung zahlreicher EDX-Messungen am REM und vor allem für die Unterhaltungen über Zeitungsartikel und aktuelle politische Themen. Danke auch für eine tolle Formulierung in dieser Arbeit!

Herrn Friedrich Karau, der dankenswerterweise meine „Namensvergesslichkeit“ übernommen hat, danke ich für die gemeinsame sportliche Betätigung und die kollegiale harte Hand in der Betreuung zweier Praktikumssäle.

Herrn Florian Stadler und Herrn Christian Schmolke danke ich für die Übernahme meines Themas und wünsche ihnen viel Erfolg dabei.

Ich möchte den unzähligen Word-Programmierern für einige tolle Probleme danken, die ich ohne sie (möglicherweise) nicht gehabt hätte.

Schlussendlich danke ich allen übrigen Kollegen im Arbeitskreis für die angenehme Atmosphäre: Frau Dr. R. Bettenhausen, Frau Dr. B. Goetze, Herrn Dr. Kai Landskron, Herrn Dr. Rainer Lauterbach, Herrn Dr. Wolfgang Milius, Herrn Dr. Stephan Roth, Herrn Dr. Norbert Stock, Frau Elsbeth Hermanns, Herrn Robert Kraut, Frau Bettina Lotsch, Herrn Michael Orth, Herrn Bernd Putz, Frau Sabine Schmid, Herrn Wolfgang Wünschheim sowie meinen Praktikanten im Fortgeschrittenen-Praktikum Herrn Andreas Gersonde, Herrn Hendrik van Heyden, Herrn Manfred Hölzl, Frau Ulrike Ritter, Frau Elisabeth Schöttner und Herrn Armin Stoll.

Allergrößter Dank gilt aber meinen Eltern, die jederzeit einen guten Studienfortschritt durch ihre finanzielle Unterstützung gefördert und somit diese vorliegende Arbeit überhaupt erst ermöglicht haben. Ganz besonders möchte ich meiner Freundin Rebecca für ihre moralische Unterstützung und Ablenkung vom Zusammenschreib-Frust in der Endphase dieser Arbeit danken.

Schließlich danke ich allen, die hier keine namentliche Erwähnung fanden, aber trotzdem ihren Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit geleistet haben!

Abkürzungsverzeichnis

Ø	Durchschnitt	ICP	<i>inductively coupled plasma</i>
°	Grad	int	intern
°C	Grad Celsius	IP	<i>imaging plate</i>
		IPDS	<i>imaging plate diffraction system</i>
κ	Kondensationsgrad	IR	Infrarot
λ_{exc}	Anregungswellenlänge (<i>excitation</i>)	J	Joule
λ_{mon}	Detektionswellenlänge (<i>monitoring</i>)	l	Liter
		lm	lumen
arb. u.	willkürliche Einheiten (<i>arbitrary units</i>)	MAPLE	<i>Madelung Part of Lattice Energy</i>
AAS	Atomabsorptionsspektroskopie	MAS	<i>magic angle spinning</i>
bzgl.	bezüglich	mg	Milligramm
bzw.	beziehungsweise	min	Minuten
CCD	<i>charged coupled device</i>	mmol	Millimol
cm ⁻¹	Wellenzahl	MO	Molekülorbital
CN	Koordinationszahl (<i>coordination number</i>)	nm	nanometer
DFT	<i>density functional theory</i>	pm	picometer
EDX	<i>energy dispersive X-ray analysis</i>	ppm	<i>parts per million</i>
Fa.	Firma	REM	Rasterelektronenmikroskop
F _c	berechneter Strukturfaktor	S.	Seite
F _o	beobachteter Strukturfaktor	sog.	so genannt
f. o. f.	<i>fractional occupancy factor</i>	t	Zeit
fc	<i>field cooling</i>	UV	Ultraviolett
Gew.	Gewicht	Vis	Visible
GooF	<i>Goodness of Fit</i>	vgl.	vergleiche
h	Stunden	W	Watt
HF	Hochfrequenz	zfc	<i>zero field cooling</i>
Hz	Hertz		

Inhalt

1	Einführung	7
2	Allgemeiner Teil	11
2.1	<i>Methoden der Präparation</i>	11
2.1.1	Vollglasschutzgasanlage	11
2.1.2	Ammoniakgasanlage	12
2.1.3	Hochfrequenzofentechnik	13
2.1.4	Hochtemperaturwiderstandsofen	14
2.2	<i>Methoden zur Charakterisierung</i>	15
2.2.1	Röntgenographische Untersuchungsverfahren	15
2.2.2	Optische Untersuchungen	19
2.2.3	Untersuchung von magnetischen Eigenschaften	24
2.2.4	¹⁵¹ Eu-Mößbauer-Spektroskopie	25
2.2.5	MAS-NMR-Spektroskopie	28
2.2.6	Elementaranalysen	28
3	Spezieller Teil	29
3.1	<i>Klassifizierung von Silicat-Netzwerken</i>	29
3.1.1	Kondensationsgrad der Tetraeder	29
3.1.2	Kondensationsgrad der O- und N-Atome in Silicaten und Nitridosilicaten	29
3.1.3	Dimensionalität des Anions	30
3.1.4	Kondensationsgrad	30
3.1.5	Kreisklassenspektren	32
3.2	<i>Nitridosilicate, Sione und Carbidonitridosilicate – eine Übersicht</i>	32
3.3	<i>Warum sind Lanthanoidverbindungen interessant?</i>	37
3.3.1	Optische Eigenschaften von Ln ³⁺ mit Ln = Gd, Tb, Ho, Er	38
3.3.2	Optische Eigenschaften von Eu ²⁺	40
3.4	<i>Kenngößen von Leuchtstoffen</i>	42
3.5	<i>Die Suche nach geeigneten Leuchtstoffen für weiße LEDs</i>	43
3.6	<i>Gitterenergetische Rechnungen nach dem MAPLE-Konzept</i>	45
3.7	<i>Bindungslängen-/Bindungsstärken-Korrelation</i>	46

3.8	<i>Ladungsverteilung (CHARDI)</i>	47
3.9	<i>Verwendete Ausgangssubstanzen</i>	48
3.9.1	Herkunft kommerzieller Edukte und verwendeter Gase	48
3.9.2	Siliciumdiimid „Si(NH) ₂ “	49
4	Nitridosilicate	51
4.1	<i>M₂[Si₅N₈] mit M = Eu, Sr, Ba – optische Eigenschaften und Magnetismus</i>	51
4.1.1	Einleitung	51
4.1.2	Synthese	52
4.1.3	Rietveld-Verfeinerung der Gitterkonstanten	53
4.1.4	Beschreibung der Kristallstruktur und Koordination der Kationen	56
4.1.5	Eu ₂ [Si ₅ N ₈]	60
4.1.6	Sr ₂ [Si ₅ N ₈]:Eu ²⁺ und Ba ₂ [Si ₅ N ₈]:Eu ²⁺	67
4.2	<i>Der orange Leuchtstoff Ca₂[Si₅N₈]:Eu²⁺</i>	80
4.2.1	Einleitung	80
4.2.2	Synthese	80
4.2.3	Rietveld-Verfeinerung der Gitterkonstanten	81
4.2.4	Kristallstruktur und Koordination der Metall-Atome in Ca ₂ [Si ₅ N ₈]:Eu ²⁺	82
4.2.5	Lumineszenz-Spektroskopie	84
4.2.6	EHTB-MO-Rechnungen an Ca ₂ [Si ₅ N ₈]:Eu ²⁺	85
4.3	<i>Ba[Si₇N₁₀]:Eu²⁺ - ein türkis fluoreszierender Leuchtstoff</i>	88
4.3.1	Einleitung	88
4.3.2	Synthese	88
4.3.3	Rietveld-Verfeinerung von Ba[Si ₇ N ₁₀]:Eu ²⁺	89
4.3.4	Beschreibung der Kristallstruktur und der Koordination der Kationen	90
4.3.5	UV–Vis–spektroskopische Untersuchungen	93
4.3.6	EHTB-MO-Rechnungen an Ba[Si ₇ N ₁₀]:Eu ²⁺	94
5	Oxonitridosilicate (Sione)	97
5.1	<i>Die Oxonitridoschichtsilicate M[Si₂O₂N₂] mit M = Eu, Sr</i>	97
5.1.1	Einleitung	97
5.1.2	Synthese	99
5.1.3	Kristallstrukturanalyse von Eu[Si ₂ O ₂ N ₂]	100
5.1.4	Beschreibung der Kristallstruktur	106
5.1.5	Rietveld-Verfeinerung von M[Si ₂ O ₂ N ₂] (M = Eu, Sr)	116
5.1.6	Gitterenergetische Rechnungen	118

5.1.7	^{29}Si -MAS-NMR-Spektroskopie	121
5.1.8	Lumineszenz-Spektroskopie	123
5.1.9	EHTB-MO-Rechnungen	126
5.1.10	Schwingungsspektroskopische Charakterisierung	131
5.1.11	Magnetische Untersuchungen	133
5.1.12	^{151}Eu -Mößbauer-Spektroskopie	135
5.1.13	Untersuchungen zur chemischen Stabilität	136
5.2	<i>Das Oxonitridosilicatoxid $\text{Gd}_3[\text{SiON}_3]\text{O}$</i>	137
5.2.1	Einleitung	137
5.2.2	Synthese	137
5.2.3	Röntgenstrukturanalyse	138
5.2.4	Rietveld-Verfeinerung	150
5.2.5	Beschreibung der Kristallstruktur	151
5.2.6	Gitterenergetische Rechnungen nach dem MAPLE-Konzept	158
5.2.7	UV-Vis-spektroskopische Untersuchungen	161
5.2.8	Schwingungsspektroskopische Charakterisierung	162
5.2.9	Magnetische Eigenschaften	163
5.2.10	Untersuchungen zur chemischen Stabilität	164
5.3	<i>Das Oxonitridosilicat $\text{Er}_6[\text{Si}_{11}\text{N}_{20}]\text{O}$</i>	165
5.3.1	Einleitung	165
5.3.2	Synthese	165
5.3.3	Kristallstrukturanalyse und Rietveld-Verfeinerung der Gitterkonstanten	166
5.3.4	Rietveld-Verfeinerung von $\text{Er}_6[\text{Si}_{11}\text{N}_{20}]\text{O}$	170
5.3.5	Beschreibung der Kristallstruktur und Diskussion der Fehlordnung	171
5.3.6	Gitterenergetische Rechnungen	182
5.3.7	UV-Vis-spektroskopische Untersuchungen	185
5.3.8	Schwingungsspektroskopische Charakterisierung	186
5.3.9	Magnetische Eigenschaften	187
5.4	<i>Magnetismus in $\text{MYb}[\text{Si}_4\text{N}_{7-\delta}\text{O}_\delta]$ mit $M = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Eu}$</i>	189
5.4.1	Einleitung	189
5.4.2	Synthese	189
5.4.3	Rietveld-Verfeinerung von $\text{MYb}[\text{Si}_4\text{N}_7]$ mit $M = \text{Sr}, \text{Eu}, \text{Ba}$	190
5.4.4	Kristallstruktur	193
5.4.5	Magnetische Eigenschaften	195
5.4.6	Gitterenergetische Rechnungen nach dem MAPLE-Konzept	203
5.4.7	Zusammenfassung	205

6	Die Carbidonitridosilicate $Ln_2[Si_4N_6C]$ mit $Ln = Tb, Ho, Er$	207
6.1	<i>Einleitung</i>	207
6.2	<i>Synthese</i>	208
6.3	<i>Kristallstrukturanalyse von $Ho_2[Si_4N_6C]$</i>	209
6.4	<i>Rietveld-Verfeinerung von $Ln_2[Si_4N_6C]$ mit $Ln = Tb, Ho, Er$</i>	212
6.5	<i>Beschreibung der Kristallstruktur des Strukturtyps $Ho_2[Si_4N_6C]$</i>	215
6.5.1	Kristallographische Klassifizierung	218
6.5.2	Si_nX_n -Ringe ($X = N, C$) und ihre Konformation in $Ho_2[Si_4N_6C]$	220
6.5.3	Koordination der Ho-Atome	222
6.5.4	Existenz und potenzielle Kristallstrukturen von $M_2[Si_4N_6C]$ ($M = Y, La$)	224
6.6	<i>Gitterenergetische Rechnungen nach dem MAPLE-Konzept</i>	225
6.7	<i>UV-Vis-spektroskopische Untersuchungen</i>	227
6.7.1	$Ho_2[Si_4N_6C]$	227
6.7.2	Der Alexandrit-Effekt am Beispiel von $Ho_2[Si_4N_6C]$	228
6.7.3	$Tb_2[Si_4N_6C]$	231
6.7.4	$Er_2[Si_4N_6C]$	232
6.8	<i>Schwingungsspektroskopische Charakterisierung</i>	234
6.9	<i>Magnetische Eigenschaften</i>	235
6.9.1	$Ho_2[Si_4N_6C]$	235
6.9.2	$Tb_2[Si_4N_6C]$	236
6.9.3	$Er_2[Si_4N_6C]$	238
6.10	<i>Untersuchungen zur chemischen und thermischen Stabilität</i>	240
7	Diskussion	241
7.1	<i>Syntheseerfahrungen</i>	241
7.2	<i>Nitridosilicate, Carbidonitridosilicate, Oxonitridosilicate – Überlegungen</i>	242
7.2.1	Einleitung	242
7.2.2	Chemische Bindung und Ionenbindungsanteil	242
7.3	<i>Nitridosilicate und Oxonitridosilicate als Leuchtstoffe</i>	244
7.3.1	Die Ligandenfeldaufspaltung der d-Niveaus am Eu^{2+} -Ion	244
7.3.2	$Sr_2[Si_5N_8]:Eu^{2+}$ und $Sr[Si_2O_2N_2]:Eu^{2+}$ – Kandidaten für weiße LEDs	248
7.3.3	Die Abhängigkeit der Halbwertsbreite der Emissionsbande vom Wirtsgitter	250
7.3.4	Die Leuchtstoffe $Ba_2[Si_5N_8]:Eu^{2+}$ und $Ba[Si_7N_{10}]:Eu^{2+}$ im Vergleich	251

7.4	<i>Magnetismus in den untersuchten Verbindungen</i>	252
7.4.1	Magnetische Ordnung in $\text{Eu}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ und $\text{Eu}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]$	252
7.4.2	^{151}Eu -Mößbauer-Spektroskopie	254
7.5	<i>Einordnung der neuen Verbindungen</i>	256
7.5.1	Betrachtung der Bindungslängenverteilungen	256
7.5.2	Vergleich kondensierter Dreier-Ring-Schichten	259
7.5.3	Einordnung gemäß dem Kondensationsgrad des Anions	261
7.5.4	Einordnung gemäß der Dimensionalität des Anions	262
8	Zusammenfassung	263
9	Summary	269
10	Ausblick	277
11	Anhang	281
11.1	<i>Kristallographische Daten von $M_2[\text{Si}_5\text{N}_8]$ mit $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Eu}$</i>	281
11.1.1	Literaturdaten von $\text{Sr}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]$ und Rietveld-Verfeinerung von $\text{Sr}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$	281
11.1.2	Literaturdaten von $\text{Ba}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]$ und Rietveld-Verfeinerung von $\text{Ba}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$	283
11.1.3	Literaturdaten und Rietveld-Verfeinerung von $\text{Eu}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]$	285
11.1.4	Einkristallstrukturbestimmung an $\text{Ba}_{1.74}\text{Eu}_{0.26}[\text{Si}_5\text{N}_8]$	287
11.1.5	Literaturdaten von $\text{Ca}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]$ und Rietveld-Verfeinerung von $\text{Ca}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$	291
11.2	<i>Literaturdaten von $\text{Ba}[\text{Si}_7\text{N}_{10}]$ und Rietveld-Verfeinerung von $\text{Ba}[\text{Si}_7\text{N}_{10}]:\text{Eu}^{2+}$</i>	293
11.3	<i>Details zu den EHTB-Rechnungen an $\text{Sr}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]:\text{Eu}^{2+}$</i>	295
11.4	<i>Zur Größe der Hohlräume im Gd_3O-Netzwerk in $\text{Gd}_3[\text{SiON}_3]\text{O}$</i>	297
11.5	<i>Kristallographische Daten von $\text{MYb}[\text{Si}_4\text{N}_{7-8}\text{O}_6]$ mit $M = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Eu}$</i>	299
11.5.1	Literaturdaten und Rietveld-Verfeinerung von $\text{SrYb}[\text{Si}_4\text{N}_7]$	299
11.5.2	Literaturdaten und Rietveld-Verfeinerung von $\text{BaYb}[\text{Si}_4\text{N}_7]$	300
11.5.3	Literaturdaten und Rietveld-Verfeinerung von $\text{EuYb}[\text{Si}_4\text{N}_7]$	301
12	Publikationen	303
13	Lebenslauf	305
14	Literaturverzeichnis	307

1 Einführung

Hochleistungswerkstoffe sind aus dem heutigen Alltagsleben nicht mehr wegzudenken. Um uns herum nehmen wir eine reichhaltige Vielfalt unterschiedlicher Materialien wahr. Diese Hochleistungswerkstoffe lassen sich grob in fünf Gruppen einteilen:^[1] Metalle, Polymere, Verbundwerkstoffe, Halbleiter und Keramiken. Keramiken sind nichtmetallische anorganische Festkörperverbindungen, die aufgrund ihrer ionischen bzw. kovalenten Bindungen meist sehr hart und spröde sind; weitere Merkmale sind hohe Schmelzpunkte, ihre verglichen mit Metallen sehr geringe Dichte sowie eine in der Regel geringe thermische und elektrische Leitfähigkeit.^[2] Man unterscheidet Strukturkeramiken und Funktionskeramiken.

Neuere Entwicklungen auf dem Gebiet der Strukturkeramiken beschäftigen sich u. a. mit nicht-oxidischen Materialien. Diese sind gegenüber oxidischen Materialien häufig thermisch und mechanisch belastbarer und verfügen über eine größere chemische Stabilität als diese.^[2] Durch Ammonolyse der molekularen Vorläufer-Verbindung Trichlorsilylamino-dichlorboran (TADB) gelang *Jansen* et al. die Synthese des amorphen $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$, und durch Reaktion von TADB mit Methylamin wurde das Carbonitrid SiBN_3C erhalten.^[3,4] Elektronenbeugungs-, Synchrotron- und Neutronenbeugungsdaten^[5] führten zu der Erkenntnis, dass in $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ tetraedrisch koordinierte Silicium- und trigonal planar umgebene Boratome vorliegen. 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.^[6] Diese Materialien auf Silicium-Bor-Kohlenstoff-Nitrid-Basis bestechen durch ihre Eigenschaften als potentielle Ultra-Hochtemperaturmaterialien und erweisen sich als sehr oxidationsbeständig.^[3,7-9] Mit Lanthanoxid gesintertes Si_3N_4 findet aufgrund seiner Hochtemperaturstabilität Anwendung in Gasturbinen.^[10] Fortschritte gab es beispielsweise auch auf dem Gebiet neuer superharter Materialien mit der Entdeckung von c - BC_2N ^[11-13] und dem im Spinell-Typ kristallisierenden γ - Si_3N_4 ,^[14-17] das härter als Stishovit ist.^[18] Als Post-Spinell-Phase von Siliciumnitrid bei noch höheren Drücken wird eine Struktur im CaTi_2O_4 -Typ vermutet, die ähnlich hart wie γ - Si_3N_4 sein soll.^[19] Sehr große Härte und eine sehr gute Hochtemperaturstabilität wird dem bis heute hypothetischen Kohlenstoff(IV)nitrid C_3N_4 zugeschrieben.^[20,21] C_3N_4 darf jedoch bis heute trotz zahlreicher Bestrebungen^[22,23] als *Bulk*-Material nicht als experimentell gesichert gelten. Im Falle dieser bisher untersuchten Verbindungen fungiert der Kohlenstoff als positiv polarisierter Bestandteil des Netzwerks.

Funktionskeramiken basieren bis heute meist auf oxidischen Verbindungen. Zeolithe und Zeolith-ähnliche Materialien haben z. B. als heterogene Katalysatoren Eingang in die organisch-chemische Synthese und die Umwelttechnologie gefunden.^[24,25] Meso- und mikroporöse Festkörperverbindungen finden vielfältigen Einsatz in Form von Molekularsieben, bei Adsorptionsprozessen und werden als anorganische Membranen zur Trennung von Flüssigkeiten oder Gasen verwendet.^[26,27] Sauerstoff-ionenleitendes ZrO_2 (Y_2O_3) findet in Brennstoffzellen oder in der λ -Sonde in Verbrennungsmotoren Anwendung.^[28,29] Oxidische Materialien mit Perowskit-Struktur oder Perowskit-ähnlichen Strukturen sind oft ferroelektrisch. $BaTiO_3$ findet als Kondensatormaterial Verwendung. Weitere erwähnenswerte Anwendungen liegen in der Sensorik oder der Tontechnik. Auch einige Oxocuprate kristallisieren ähnlich dem Perowskit. Auf dem Gebiet der Supraleitung gelang *Bednorz* und *Müller* mit der Synthese und Charakterisierung von $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ^[30,31] der Durchbruch zu den keramischen Hochtemperatur-Supraleitern, für den sie 1987 mit dem Nobelpreis für Chemie honoriert wurden. Als Hochtemperatursupraleiter werden Verbindungen klassifiziert, die oberhalb der Temperatur siedenden Stickstoffs supraleitend werden. Erst hierdurch wird eine breitere Anwendung supraleitender Materialien z. B. in der Elektrotechnik^[32] oder zur Messung schwacher Magnetfelder in SQUID-Magnetometern ermöglicht.^[33] Die Supraleiterforschung erfuhr einen starken Schub im Jahr 2001 mit der Entdeckung der Supraleitung bei MgB_2 .^[34] Weitere Untersuchungen beschäftigen sich mit Hochtemperatur-Supraleitern auf Basis von Halogenidnitriden des Typs MNX mit $M = Zr, Hf$ und $X = Cl, Br, I$.^[35]

Anwendungen magnetischer Funktionsmaterialien sind z. B. Permanentmagnete, Transformatoren oder liegen in der Speicherung von Daten. An die Effizienz von Speichermedien werden immer höhere Ansprüche gestellt. Weiche Ferromagneten werden beispielsweise für Schreibköpfe benötigt. In so genannten *spin-valve*-Leseköpfen werden antiferromagnetische Verbindungen wie NiO verwendet.^[36] Speichermedien erfordern hohe Sättigungsmagnetisierungen; deshalb sind für solche Materialien aufgrund ihrer großen magnetischen Momente Lanthanoid-Verbindungen wie die Lanthanoid-Eisen-Granate $Sm_{0,4}Y_{2,6}Ga_{1,2}Fe_{3,8}O_{12}$ interessant (*magnetic bubbles*).^[37] Weitere Speichermedien enthalten Ferrite des Typs MFe_2O_4 mit $M = Fe, Ni, Zn$.

Auch auf dem Gebiet der Beleuchtungstechnik gewinnen Funktionskeramiken zunehmend an Bedeutung. Deshalb wird nachfolgend kurz auf die Entwicklung von Beleuchtungsmedien eingegangen.

Die Erzeugung elektrischen Lichts begann mit der Entwicklung einer wirtschaftlich brauchbaren Glühbirne durch *Edison* im Jahre 1879, die Öllampen und Fackeln als Beleuchtungsmittel ablöste. Glühbirnen funktionieren auf Basis der Schwarzkörperstrahlung eines W-Drahts. Der größte Teil der zugeführten elektrischen Energie wird dabei in Wärme

umgesetzt. Ende der 1930er Jahre gelang mit der Entwicklung von Metalldampflampen ein Fortschritt bei der Energieeffizienz kommerzieller Lampen. Gelborange Natriumdampflampen finden nach wie vor breite Anwendung in der Straßenbeleuchtung. Die Farbwiedergabe dieser Lampen ist jedoch schlecht. In den Anfang der siebziger Jahre entwickelten Fluoreszenzlampen erstmals Leuchtstoffe zum Einsatz. Die Kombination eines blauen ($\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$), eines roten ($\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$) und eines grünen Leuchtstoffs, z. B. $(\text{Ce}, \text{Gd}, \text{Tb})\text{MgB}_5\text{O}_{10}$, ermöglicht die Herstellung weißer Lampen mit einer sehr guten Farbwiedergabe.^[38-41] Als Ersatz für den teuren grünen Leuchtstoff werden Leuchtstoffe mit Mn^{2+} als Aktivator wie $\text{Sr}_3\text{Gd}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}:\text{Pb}, \text{Mn}$ ^[42,43] oder $\text{Mg}_2\text{SnO}_4:\text{Mn}$ ^[44] diskutiert.

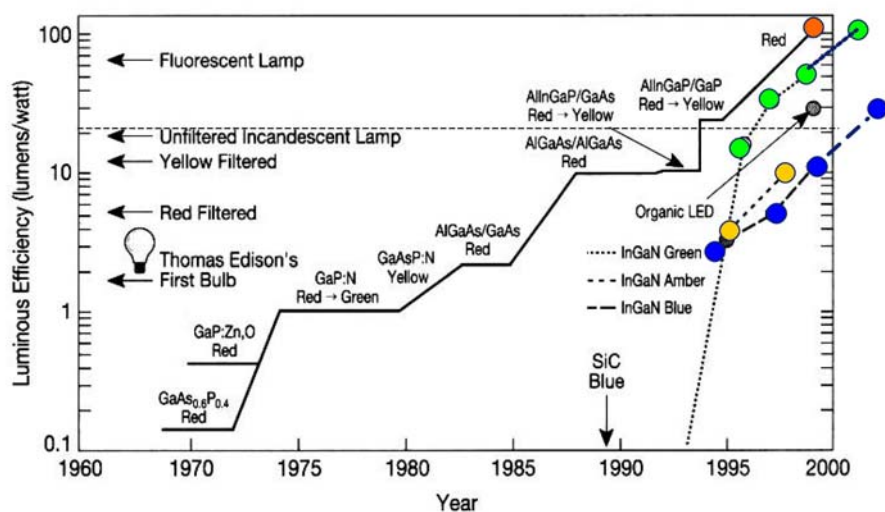


Abbildung 1-1: Entwicklung der Lichteffizienz / lm W^{-1} von LEDs; zum Vergleich sind die Effizienzen einiger Lampen angegeben.^[45]

Abbildung 1-1 zeigt die Entwicklung der Energieeffizienz von LEDs im Vergleich zu herkömmlichen Lichtquellen in lm W^{-1} . Erst in den letzten Jahren wurden rote und grüne LEDs entwickelt, die vergleichbare Lichtausbeuten wie Fluoreszenzlampen liefern. Mit der Entwicklung ähnlich effizienter blauer LEDs auf Basis von GaN^[46] rückte die Möglichkeit der Erzeugung weißen Lichts durch LEDs ins Blickfeld der aktuellen Forschung. Eine blaue LED regt hierbei z. B. einen roten und einen grünen Leuchtstoff zur Fluoreszenz an. Eine geeignete Mischung von rotem und grünem Leuchtstoff führt somit in Kombination mit einer blauen LED zur Emission weißen Lichts. Die Vorteile dieser neuen Entwicklung bestehen neben der exzellenten Farbwiedergabe in einem enormen Energieeinsparpotenzial und der sehr großen Lebensdauer von LEDs. Letzere liegt im Bereich mehrerer 10000 h, während handelsübliche Glühlampen auf etwa 1500 h kommen.^[47,48] Neue LEDs benötigen zur Emission der gleichen Lichtmenge deutlich weniger Energie. In Deutschland werden etwa 8 % der elektrischen Energie von Lichtquellen verbraucht. Gelänge es, sämtliche Glühlampen durch hocheffiziente LEDs zu ersetzen, ließen sich bis zu 70 % dieser Energie einsparen. Sie kommen zudem ohne umweltbedenkliches Quecksilber aus, dem nach wie vor große Bedeutung in Metalldampflampen zukommt. Besonders günstig zur Erzielung einer möglichst

guten Farbwiedergabe dieser LEDs stellten sich breitbandig emittierende Aktivatoren wie Eu^{2+} und Ce^{3+} heraus.^[47]

Ein zentrales Ziel dieser Arbeit sollte daher die Identifizierung effizienter roter und grüner Leuchtstoffe für weiße LEDs sein. Im Rahmen dieser Fragestellung sollten unterschiedliche geeignet erscheinende Nitridosilicate mit Eu^{2+} dotiert und an Hand ihrer optischen Eigenschaften charakterisiert werden. Zur Variation des Ligandenfeldes sollten zusätzlich neue Sione als mögliche Wirtsgitter synthetisiert und charakterisiert werden.

Neue Verbindungen sollten in Form von Einkristallen synthetisiert und ihre Strukturen mit röntgenanalytischen Methoden aufgeklärt werden. Ferner wurde besonderes Augenmerk auf die Untersuchung der optischen und magnetischen Eigenschaften dieser neuen Verbindungen sowie bereits bekannter Nitridosilicate gerichtet.

Die in dieser Arbeit untersuchten und charakterisierten ternären, quaternären und quinquären Verbindungen lassen sich im Phasendiagramm $\text{SiO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4\text{-SiC-MN}_x$ ($M = \text{Ca, Sr, Ba, Eu, Gd, Tb, Ho, Er}$) ansiedeln. Die Gliederung der vorliegenden Dissertation folgt der Einteilung nach Verbindungsklassen. Zunächst werden die Untersuchungen an Nitridosilicaten, deren Kristallstrukturen schon zuvor bekannt waren, vorgestellt. Das Bindungsglied zwischen Nitridosilicaten und Oxosilicaten stellen die anschließend präsentierten Oxonitridosilicate (Sione) dar. Die Untersuchungen an der neuen Verbindungsklasse der Carbidonitridosilicate bilden den Abschluss dieser Arbeit.

2 Allgemeiner Teil

2.1 Methoden der Präparation

2.1.1 Vollglasschutzgasanlage

Zum Arbeiten unter Schutzgas stand neben der Glove-Box eine Vollglasschutzgasanlage zur Verfügung, an der unter Stickstoff- bzw. Argonatmosphäre gearbeitet werden konnte. Zusätzlich war ein Vakuumstrang vorhanden. Eine Übersicht über die beschriebene Anlage gibt Abbildung 2-1.

Die Anlage bestand aus dem Gasreinigungsbereich und einem Glasrechen mit drei Abgriffen q, an denen Glasgefäße evakuiert oder wahlweise mit Argon oder Stickstoff geflutet und gespült werden konnten.

Über einen Schlauch gelangten Stickstoff (l) bzw. Argon (m) über mit Paraffin gefüllte Blasenähler p in den Gasreinigungsbereich. Zum Trocknen wurde der Gasstrom durch Säulen, die Silicagel mit Blaugel als Feuchtigkeitsindikator (h), KOH-Plätzchen (g), Molekularsieb (Porenweite 4 Å) (f) und Phosphorpentaoxid auf Bimsstein mit dem Feuchtigkeitsindikator Sicapent (e) enthielten, geleitet. Weitere gasförmige Verunreinigungen wurden dem Argon in einem mit Titanschwamm (b) gefüllten und auf 760 °C erhitzten Kieselglasrohr a entzogen. Sauerstoffspuren im Stickstoffgas können wegen der Bildung von Titanitrid so nicht beseitigt werden, weshalb man es über eine Säule c leitete, die BTS-Katalysator enthielt. Bevor die Gase den Glasrechen erreichten, passierten sie noch ein Quecksilberüberdruckventil d, das Gasüberdruck über eine Ableitung s ausströmen lassen konnte.

Der Vakuumstrang war über eine Kühlfalle n und einen Metallbalgenschlauch v an eine zweistufige Drehschieberpumpe RZ 8 (Fa. Vakuubrand, Wertheim) (t) angeschlossen und konnte über einen Hahn j geflutet werden. Der Druck im Vakuumstrang wurde mit einem digitalen Meßgerät Thermovac TM 20 (Fa. Leybold, Köln) (o) mit einer Meßsonde i gemessen. Unter Arbeitsbedingungen wurde ein Vakuum von $< 2 \cdot 10^{-3}$ mbar erreicht. Über einen weiteren Anschluss u am Glasrechen war der Hochfrequenzofen an die Vollglasschutzgasanlage angeschlossen.

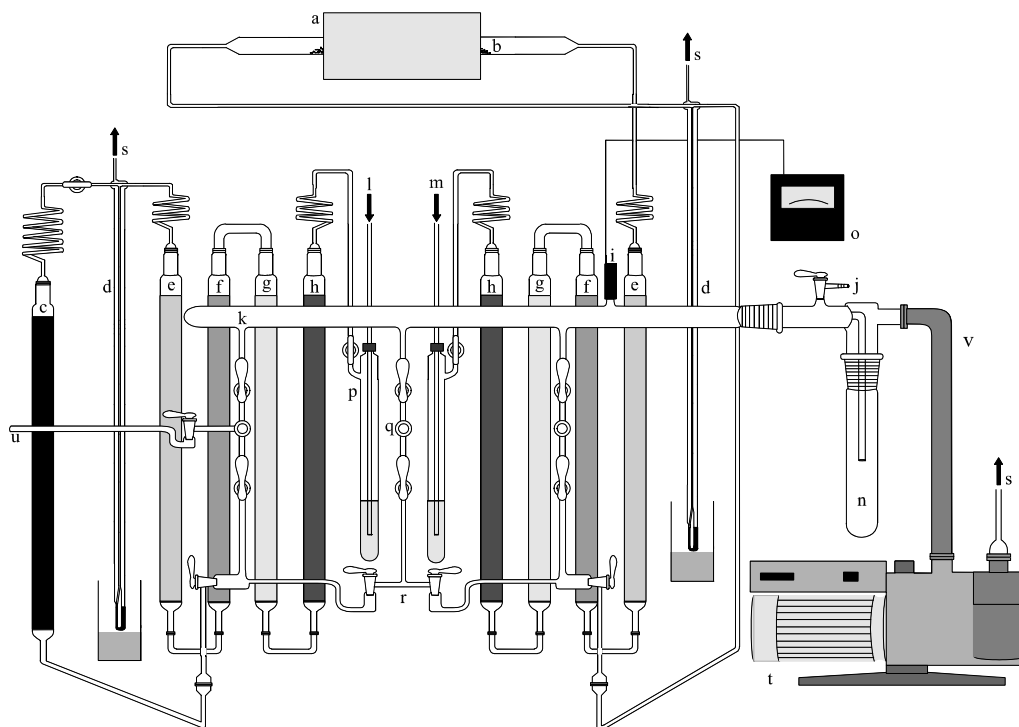


Abbildung 2-1: Vollglasschutzgasanlage (Erläuterungen siehe Text).^[49]

2.1.2 Ammoniakgasanlage

Zur Synthese unter Ammoniakatmosphäre wurde die an die Vollglasschutzgasanlage angeschlossene Ammoniakgasanlage verwendet (Abbildung 2-2). Sie bestand aus dem Gastrocknungsbereich und einem Glasrechen mit zwei Abgriffen. Ammoniak (a) wurde nach einem mit Paraffin gefüllten Blasenähler j zur Trocknung über eine mit KOH-Plätzchen gefüllte Säule b geleitet. Anschließend konnte das Gas durch zwei weitere mit Kalium (d) bzw. Natrium (e) bestückte Fallen zusätzlich getrocknet und bei Bedarf in ein Vorratsgefäß f einkondensiert werden. Diese Trocknungsstufen konnten durch einen Bypass k umgangen werden. Über zwei Abgriffe o wurden Glasgefäße oder Glasapparaturen an die Anlage angeschlossen. Ein Hahn n ermöglichte die Verbindung zu einem Abgriff der Vollglasschutzgasanlage. Über einen weiteren Anschluß p wurde der Glasrechen I mit der Vollglasschutzgasanlage oder dem Hochfrequenzofen verbunden. Die gesamte Anlage konnte über eine zweistufige Drehschieberpumpe RD 4 (Fa. Vakuubrand, Wertheim) (h) evakuiert werden. Über mehrere Quecksilberüberdruckventile c wurde die Ammoniakanlage gegen Überdruck geschützt.

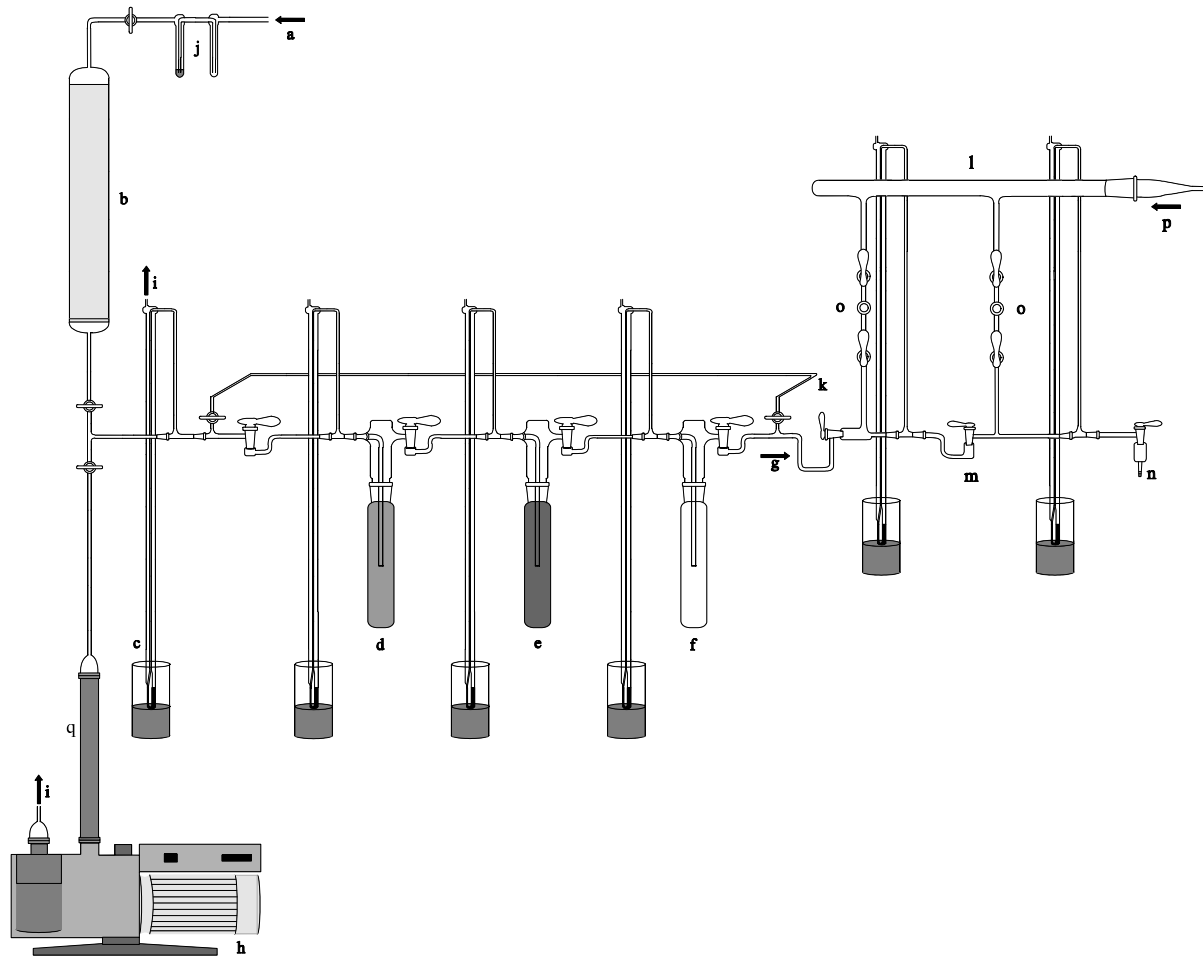


Abbildung 2-2: Ammoniakgasanlage (Erläuterungen siehe Text).^[49]

2.1.3 Hochfrequenzofentechnik

2.1.3.1 Prinzip und Aufbau

Die Spule eines Hochfrequenzofens induziert mit Hilfe hochfrequenter Wechselströme in Tiegeln aus leitfähigem Material Wirbelströme. Durch den Ohm'schen Widerstand dieser Materialien entsteht Wärme, die den Tiegel erhitzt. Je nach Tiegelmateriale besteht die Möglichkeit, Temperaturen bis 2200 °C (Wolfram-Tiegel) oder 3000 °C (Graphit-Tiegel) zu erreichen.

Eine genaue Beschreibung der in dieser Arbeit zur Synthese benutzten Hochfrequenzofenanlage kann Lit. [49] entnommen werden. Verwendung fand ein Hochfrequenzgenerator IG 10/200 HY (Fa. Hüttinger, Freiburg). Die maximale Ausgangsleistung lag bei 12 kW, die Arbeitsfrequenz bei 176 kHz bei einer Arbeitsspannung von

800 V. Im Dauerbetrieb wurden mit Wolfram-Tiegeln und Graphit-Tiegeln Synthesetemperaturen bis 1900 °C erreicht. Der Hochfrequenzofen ermöglicht sehr große Aufheiz- und Abkühlraten und ist deshalb anderen Heiztechniken überlegen.

2.1.3.2 Synthesen im Hochfrequenzofen

Das Befüllen der Wolfram-Tiegel zur Umsetzung im Hochfrequenzofen und die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte sowie die Präparation der IR-Presslinge wurden unter Argon-Schutzgasatmosphäre in einer Glove-Box Labmaster 130 der Firma MBraun, Garching, durchgeführt. Die verwendeten Wolfram-Tiegel (Fa. Plansee, Bad Urach) wurden zunächst mit Diamantschleifstiften (Fa. Wendt, Meerbusch), mit vollentsalztem Wasser gewaschen, getrocknet und anschließend im Hochfrequenzofen bei 1800 °C im Vakuum ausgeheizt. Die verwendeten Graphit-Tiegel (Fa. Plansee, Bad Urach) wurden lediglich mit vollentsalztem Wasser gewaschen, getrocknet und im Vakuum bei 1900 °C im Hochfrequenzofen ausgeheizt. Nach dem Befüllen in der Glove-Box wurden die Tiegel unter Argon-Atmosphäre in den Reaktor des Ofens übergeführt und dort unter Stickstoffatmosphäre erhitzt.

2.1.4 Hochtemperaturwiderstandsofen

Zur Synthese unter strömendem Stickstoff wurde neben dem Hochfrequenzofen ein Hochtemperatur-Rohrofen des Typs ADAM mit einem Regler SE-40-LI der Fa. Linn, Hirschbach, verwendet. In diesem Strömungsrohrrofen wurden maximal Temperaturen von 1700 °C erreicht. Der Ofen war an eine Vollglasschutzgasanlage angeschlossen und konnte unter Stickstoff, Argon und Vakuum betrieben werden. Die Edukt-Gemenge wurden auf einer ausgeheizten W-Folie in einem Korund-Schiffchen im Zentrum des Hochtemperaturofens positioniert.

2.2 Methoden zur Charakterisierung

2.2.1 Röntgenographische Untersuchungsverfahren

2.2.1.1 Einkristalldiffraktometrie

Aus grobkristallinen Reaktionsprodukten wurden Einkristalle isoliert, unter einem Polarisationsmikroskop MZ12 (Fa. Leica, Bensheim) ausgewählt und auf einem Stoe Stadi4 Vierkreisdiffraktometer (Fa. Stoe, Darmstadt), dessen prinzipieller Aufbau in Abbildung 2-3 gezeigt ist, zunächst getestet und anschließend vermessen.

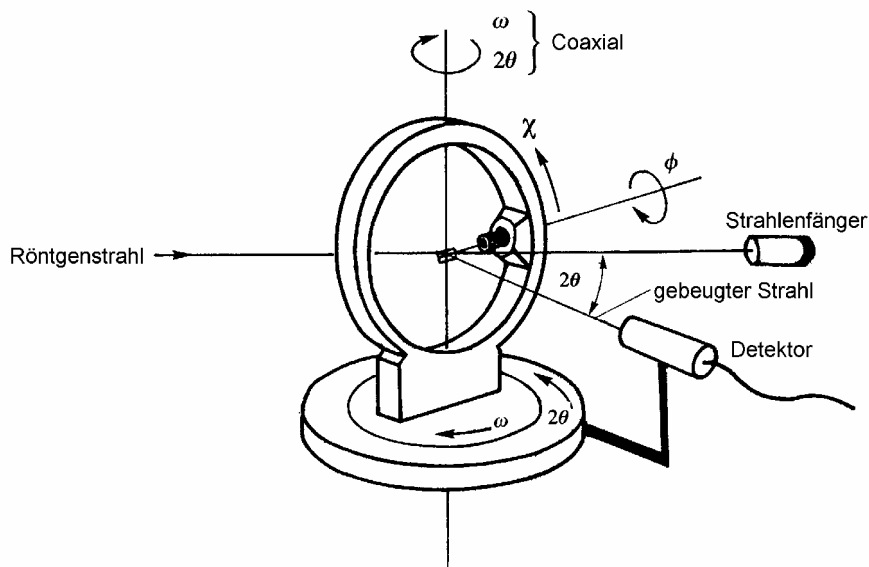


Abbildung 2-3: Aufbau eines Vierkreisdiffraktometers.^[50]

Nach der Messung wurden die gesammelten Datensätze auf der Basis von ψ -Scans einer Absorptionskorrektur unterworfen. Schließlich wurde mit dem Programmpaket SHELXTL Version 5.1^[51] die Struktur gelöst und verfeinert.

2.2.1.2 Sammlung der Intensitätsdaten eines Einkristalls und deren Korrektur

Vor der Messung wurden alle Kristalle einem Test unterworfen, bei dem einige Reflexe gesucht und nach Möglichkeit indiziert wurden. Nach erfolgreicher Indizierung erfolgte die

systematische Vermessung der Reflexe. Zur Kontrolle wird in regelmäßigen Abständen die genaue Lage und Intensität einiger starker Kontrollreflexe getestet.

Die gemessene Reflexintensität hängt bei Kristallen, die stark absorbierende Elemente (z. B. Ba, Eu) enthalten, über die Form des Kristalls von dem durch den Kristall zurückgelegten Weg ab. Das bedeutet, dass symmetrieäquivalente Reflexe stark unterschiedliche Intensitäten haben können. Vor der Strukturlösung mussten deshalb die gemessenen Intensitäten mit Hilfe eines Absorptionsprofils korrigiert werden. Bei den in dieser Arbeit vermessenen Einkristallen kam die empirische Methode der ψ -Scans zum Einsatz. Dazu wurden aus dem gemessenen Datensatz einige starke Reflexe ausgewählt; diese wurden nacheinander in Reflexionsstellung gebracht und dort gehalten, während der Kristall um die Netzebenennormale (ψ -Achse) rotierte. Die dabei auftretende Abhängigkeit der Reflexintensität vom Winkel ist direkt vom Habitus des Kristalls abhängig. Die Rotation im ψ -Kreis ist im allgemeinen Fall eine gekoppelte Bewegung aller drei Kreise. Eine weitere Methode zur Absorptionskorrektur bietet das Programm HABITUS.^[52] Dieses Programm berechnet auf Basis symmetrieäquivalenter Reflexe bzw. ψ -Scans eine Kristallform, mit Hilfe dessen ein Datensatz korrigiert werden kann.

Zunächst wurden durch Beachtung der Auslöschungsbedingungen^[53] mögliche Raumgruppen identifiziert. Zum Auffinden der Atomkoordinaten kommen grundsätzlich zwei Verfahren zur Anwendung: die in dieser Arbeit nicht angewandte Patterson-Methode zur Bestimmung der Positionen der Schweratome und die Direkten Methoden.^[54,55]

Anschließend wurde das Modell nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (least-squares-Verfeinerung) verfeinert. Durch darauf folgende Differenz-Fourier-Synthesen wurden die Ortsparameter der anderen Atome ermittelt. Die ermittelten Elektronendichtemaxima wurden entsprechend ihrer Höhe den Atomen zugeordnet. Im Zusammenwirken kristallchemischer Überlegungen wie Abstandsberechnungen zwischen den Elektronendichtemaxima und chemischen Plausibilitätsüberlegungen wurde schließlich ein Strukturmodell erhalten, das schon sehr gut mit der Messung übereinstimmte. Nachdem alle Atome lokalisiert worden waren, wurden abschließend die Schwingungen der Atome entlang den Richtungen des Koordinatensystems verfeinert und durch anisotrope, thermische Auslenkungsparameter wiedergegeben. Die Güte einer Strukturlösung wird durch verschiedene R-Werte (*residuals*) angegeben.^[56] Man unterscheidet den R1-Wert und den gewichteten wR2-Wert (Gleichung 2-1).

$$R1 = \frac{\sum \|F_o\| - \|F_c\|}{\sum \|F_o\|}$$

$$wR2 = \sqrt{\frac{\sum w \cdot (F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w \cdot (F_o^2)^2}}$$

Gleichung 2-1

w Wichtungsfaktor
 F_o beobachteter Strukturfaktor
 F_c berechneter Strukturfaktor

Der R1 bezieht sich auf die berechneten Strukturfaktoren F_c und die beobachteten F_o, während dem gewichteten wR2 die F²-Werte zugrunde liegen. Die Gewichtung bevorzugt starke Reflexe gegenüber schwachen.

Einige Kristalle wurden auf einem Diffraktometer mit Flächendetektor (Stoe IPDS, Fa. Stoe, Darmstadt) bzw. einem Diffraktometer Nonius Kappa-CCD (Fa. Nonius, Delft, Niederlande) von Herrn Dr. P. Mayer vermessen.

Zur Überprüfung der Gittermetrik sowie zur Identifizierung möglicher Überstruktureffekte und der korrekten Laue-Gruppe wurden im Rahmen dieser Arbeit Präzessionsaufnahmen an einer Buerger-Präzessionskammer 205 (Fa. Seifert, München) aufgenommen. Die Röntgenstrahlung lieferte ein Kristalloflex 760 Röntgengenerator und eine Mo-Röntgenröhre (Mo-K_α, λ = 71.069 pm) FN MO 4RE (Fa. Siemens, Karlsruhe). Für die Präzessionsaufnahmen wurden die Kristalle auf der Präzessionskammer zentriert und justiert. Die Aufnahmen erfolgten mit Hilfe von *imaging plates* (Fa. Fuji Photo Film Corporation, Japan),^[57] die mit einem Scanner BAS 2500 Bio Imaging Analyser (Fa. Fuji Photo Film Corporation, Japan) ausgelesen und den Programmen BASREAD und TINA ausgewertet wurden (beide Fa. Raytest, Straubenhardt).

Die bei den Strukturbeschreibungen zur Veranschaulichung abgebildeten Strukturbilder wurden unter Zuhilfenahme des Programms DIAMOND^[58] erstellt.

2.2.1.3 Pulverdiffraktometrie

Alle Röntgenbeugungsuntersuchungen an Pulvern in dieser Arbeit wurden an einem Pulverdiffraktometer Stadi P (Fa. Stoe, Darmstadt) mit parafokussierender Transmissionsgeometrie (Debye-Scherrer-Geometrie) durchgeführt. Die Proben wurden mit Cu-K_{α1}-Strahlung (λ = 154.05 pm) bzw. Mo-K_{α1}-Strahlung (λ = 70.93 pm) vermessen. Zur Monochromatisierung wurde in beiden Fällen ein gebogener Ge(111)-Monochromator verwendet. Die Detektion der Streustrahlung erfolgte über einen PSD (*position sensitive*

detector) mit einem Ar/CH₄-Gemisch (Cu-K α ₁-Strahlung) bzw. einem Kr/CH₄-Gemisch (Mo-K α ₁-Strahlung). Beide Gasgemische wurden über die Fa. Stoe, Darmstadt, bezogen. Die gestreute Röntgenstrahlung wurde mit einem linearen PSD-Flächendetektor registriert. Zur Messung wurden die im Achatmörser pulverisierten Proben in Kapillarröhrchen aus Lindemannglas (Fa. Hilgenberg) mit einem Innendurchmesser von 0.2 bzw. 0.3 mm eingeschmolzen. Um eine zufällige Orientierung der Kristallite sicherzustellen wurde die Probe zur Messung in Rotation versetzt. Die Auswertung der Pulverdiffraktogramme erfolgte mit dem Programm WinXPOW (Fa. STOE)^[59], das die Routinen ITO^[60] und TREOR^[61,62] enthält, welche zur Indizierung notwendig sind.

Zur Überprüfung der Reinheit der kristallinen Produkte der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen wurden deren Pulverdiffraktogramme indiziert und anschließend einer Rietveld-Verfeinerung unterworfen. Hierbei wurde das Profil über maximal 17 Profilparameter angepasst und die Gitterparameter wurden verfeinert; in Ausnahmefällen wurden zusätzlich die Schweratomlagen verfeinert. Diese Rietveld-Verfeinerungen wurden mit dem Programm GSAS^[63] durchgeführt.

2.2.1.4 Energiedispersive Röntgenmikroanalyse

Die energiedispersive Röntgenmikroanalyse (EDX) ermöglicht die halbquantitative Bestimmung vor allem der schwereren Elemente in den vorgelegten Pulverproben oder Einkristallen. Für die in der vorliegenden Arbeit synthetisierten Proben wurde ein Rasterelektronenmikroskop JSM 6500F (Fa. Jeol, Tokio, Japan) verwendet. Die Messungen wurden von Herrn Christian Minke durchgeführt.

2.2.2 Optische Untersuchungen

2.2.2.1 Lumineszenz

In Atomen und Molekülen können Elektronen in gebundenen Zuständen nur diskrete Energiewerte E_i annehmen. Durch Absorption eines Lichtquants der Energie $E_1 - E_0 = h\nu$ kann ein Elektron vom Grundzustand E_0 in einen energiereicheren Zustand E_1 angeregt werden. Dieser Übergang erfolgt so schnell, dass der Abstand r der benachbarten Atome dabei unverändert bleibt und der Übergang im Energieniveauschema durch einen senkrechten Pfeil veranschaulicht werden kann (Franck–Condon–Prinzip). Im Allgemeinen ändert sich bei diesem Vorgang auch die Schwingungsquantenzahl, was durch eine 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 elektronischen Grundzustand $E_0(\nu)$, beschrieben durch seine Wellenfunktion ψ_0 , in den angeregten elektronischen Zustand $E_1(\nu')$ (entsprechende Wellenfunktion ψ_1) gilt folgende Beziehung (Gleichung 2-2).^[64]

$$\bar{\mu} = e \int \psi_1 \cdot \vec{r} \cdot \psi_0 \cdot dx \cdot dy \cdot dz$$

Gleichung 2-2

$\bar{\mu}$	Übergangsmoment
e	Elementarladung
ψ_0, ψ_1	Wellenfunktionen
\vec{r}	Dipolmomentoperator des Elektrons

Die Schwingungsenergie wird zunächst als Wärme abgegeben; der Übergang aus dem elektronisch angeregten Zustand in den Grundzustand vollzieht sich hingegen unter Lichtemission der Energie $h\nu' < h\nu$, wenn die Energie nicht anders abgegeben werden kann. Dies bezeichnet man allgemein als Lumineszenz.

Die elektronischen Zustände werden durch Termsymbole beschrieben, die am Beispiel des elektronischen Grundzustands des Eu^{2+} -Ions, ^8S , erläutert werden sollen. Oben links am Termsymbol steht die Spinmultiplizität $Z = 2 \cdot S + 1$ mit $S = n \cdot s$ (Zahl n der ungepaarten Elektronen mit dem Spin $s = \frac{1}{2}$). Für den Grundzustand des Eu(II) -Ions mit der Elektronenkonfiguration $[\text{Xe}] 4f^7 5d^0 6s^0$ ergibt sich somit $Z = 8$ (Oktett-Zustand, alle Spins parallel). Wechselt der Spin eines der Elektronen (Spininversion, $m_s = -\frac{1}{2}$), ergibt sich entsprechend ein Sextettzustand ($Z = 6$). Der Buchstabe S kennzeichnet analog zum Wasserstoffatom die Drehimpulsquantenzahl L ($L = 0, 1, 2, 3 \rightarrow \text{Symbol} = \text{S, P, D, F}$ usw.). Ob ein Übergang erlaubt ist, bestimmen die Auswahlregeln (für L–S–Kopplung): Gesamtspin

$\Delta S = 0$ (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).

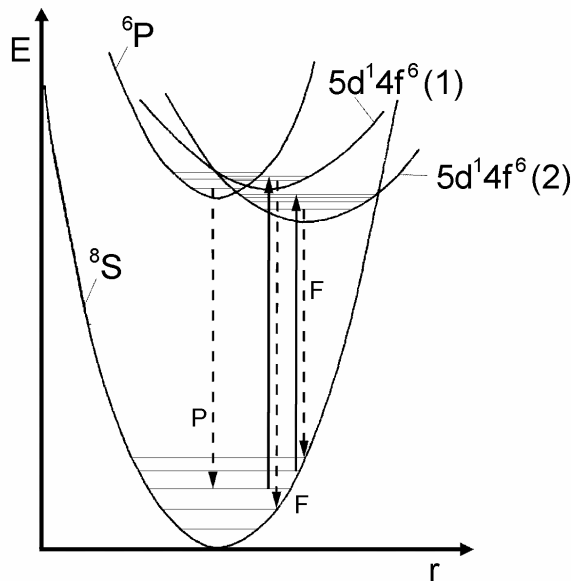


Abbildung 2-4: Symbolisches Termschema; in die Potenzialkurven der elektronischen Zustände 1S , $^1S(1)$, $^1S(2)$ und 3T wurden einige Schwingungsniveaus eingezeichnet. Die vertikal nach oben zeigenden Pfeile kennzeichnen Absorptions-, die nach unten zeigenden gestrichelten Emissionsübergänge (F = Fluoreszenz, P = Phosphoreszenz).^[65]

Gehorcht der Übergang der Auswahlregel $\Delta S = 0$, spricht man von Fluoreszenz. In Abbildung 2-4 sind zwei Fluoreszenzübergänge (F) eingezeichnet. Je stärker die Potenzialkurven von Grund- und angeregtem Zustand gegeneinander verschoben sind, desto größer ist der Energieunterschied zwischen absorbiertem und emittierter Energie. Dieser Energieunterschied wird als *Stokes-Shift* bezeichnet. Das angeregte Elektron kann aber auch aufgrund der Interferenz der Wellenfunktionen im Überlappungsbereich der beiden angeregten Zustände $^1S(1)$ und 3T unter Spininversion von $^1S(1)$ nach 3T übergehen (*intersystem crossing*). Anschließend wird die Schwingungsenergie wieder als Wärme abgegeben. Der Wechsel in den Grundzustand unter Emission eines Lichtquants ist wegen der Auswahlregel $\Delta S = 0$ spinverboten. Er erfolgt aber wegen der starken Spin-Bahn-Kopplung bei schweren Atomen trotzdem – allerdings durch das sehr kleine Übergangsmoment deutlich zeitversetzt. Dieses Phänomen des längeren Nachleuchtens heißt Phosphoreszenz ($\Delta S \neq 0$). In Abbildung 2-4 ist ein solcher Phosphoreszenzübergang (P) eingezeichnet. Durch die starke Spin-Bahn-Wechselwirkung bei schweren Atomen verschwimmen die Unterschiede zwischen Phosphoreszenz und Fluoreszenz, da die Gesamtspinquantenzahl S und Bahndrehimpulsquantenzahl L zugunsten der Gesamtdrehimpulsquantenzahl J an Bedeutung verlieren und die Auswahlregeln der L - S -Kopplung daher nicht mehr streng gelten (jj -Kopplung).

Bei der 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 werden immer höhere Schwingungsniveaus angeregt und die Zahl der beobachteten Übergänge nimmt zu. Dies wird durch einen Blick auf das in Abbildung 2-4 dargestellte Termschema klar. Der Vorgang der Absorption erfolgt bei tiefer Temperatur fast ausschließlich aus dem Schwingungsgrundzustand und kann bei höherer Temperatur auch aus höheren Schwingungsmoden erfolgen. Deshalb werden bei höherer Temperatur im Absorptionsspektrum mehr Übergänge kleinerer Energie und damit längerer Wellenlänge beobachtet. Das bewirkt bei den oft nur schlecht aufgelösten Banden eine Rotverschiebung des Bandenmaximums. Im Gegensatz dazu beobachtet man im Emissionsspektrum bei steigender Temperatur eine Blauverschiebung, da die Emission bei tiefer Temperatur fast ausschließlich aus dem niedrigsten Schwingungszustand des angeregten elektronischen Zustands erfolgt. Das heißt, bei hoher Temperatur treten mehr höherenergetische Übergänge auf.

Mit zunehmender Temperatur ist durch die steigende Zahl beobachteter Übergänge eine stärkere Überlappung von Anregungs- und Emissionsspektrum möglich und bereits emittierte Photonen können somit erneut absorbiert werden; dieses Phänomen wird Fluoreszenzlöschung durch Reabsorption genannt. Außerdem steigt mit zunehmender Temperatur auch die Möglichkeit des strahlungslosen Übergangs in den Grundzustand (*thermal quenching*). Das angeregte Elektron kann im Überlappungsbereich der Zustände $^1S(2)$ und 1S (Abbildung 2-4) ohne Lichtemission in den Grundzustand übergehen. Die Schwingungsenergie wird daraufhin als Wärme abgegeben.

In festen Mischkristallsystemen beobachtet man oft den Fall, dass mit steigender Konzentration des emittierenden Teilchens die Intensität der Emission stark abfällt (Fluoreszenzlöschung durch Konzentrationserhöhung bzw. *concentration quenching*). Das tritt dann auf, wenn sich Anregungs- und Emissionsspektrum schon bei niedrigen Temperaturen signifikant überlappen und so die wahrnehmbare Intensität durch Reabsorption deutlich abgeschwächt wird. Die Reabsorption gehorcht dem Absorptionsgesetz von *Lambert* und *Beer*,^[66] das den exponentiellen Abfall der Intensität mit steigender Konzentration der absorbierenden Teilchen beschreibt.

Die Lumineszenzmessungen wurden von Herrn Dr. Thomas Jüstel und Herrn Dr. Peter Schmidt, Philips Forschungslaboratorien, Aachen, an einem Spectrofluorimeter FL900, Fa. Edinburgh Instruments, Edinburgh, Großbritannien (vertreten durch die Fa. Hamamatsu, Herrsching), durchgeführt. Für die Messung der in dieser Arbeit gezeigten Absorptionsspektren in Reflexionsgeometrie von Gd^{3+} , Ho^{3+} und Er^{3+} wurde ein Spektrophotometer U-3501, Fa. Hitachi, Willich, verwendet. Die Spektren wurden bei

Raumtemperatur im Bereich von 300 bis 700 nm aufgenommen. Unterhalb 300 nm nahm die Hintergrundabsorption des Objektträgers, auf dem die Proben fixiert worden waren, schnell zu.

2.2.2.2 Untersuchung von nicht-linear-optischen Eigenschaften

Bei hohen Anregungsintensitäten sind die dielektrische Suszeptibilität und alle sich von dieser ableitenden physikalischen Eigenschaften eines Materials von der Anregungsintensität nicht mehr unabhängig. In nicht-zentrosymmetrischen Kristallstrukturen sind abhängig von der Punktgruppe mehrere Elemente des Suszeptibilitäts-Tensors zweiter Ordnung von Null verschieden und liefern bei hohen Laser-Intensitäten signifikante Beiträge zum Streulicht; solche Verbindungen zeigen sogenannte nicht-linear-optische Eigenschaften (NLO-Eigenschaften). Zu den NLO-Eigenschaften zweiter Ordnung zählen die Frequenzverdopplung des eingestrahlten Laser-Lichts ($\omega_{em} = 2 \omega_{exc}$, i. e. SHG = *second harmonic generation* = Erzeugung der zweiten Harmonischen), die Mischung zweier Frequenzen ($\omega_{em} = \omega_{exc1} + \omega_{exc2}$) oder die Zwei-Photonen-Absorption ($\omega_{em} = 2 \omega_{exc} - \Delta E / \hbar$), bei der eine um $\Delta E / \hbar$ verringerte Frequenz gemäß Abbildung 2-5 emittiert wird. Bei der Zwei-Photonenabsorption werden zunächst zwei Photonen des anregenden Lasers zu einem doppelten Frequenz kombiniert; dieses Photon regt anschließend ein Elektron aus dem $4f^7$ -Grundzustand von Eu^{2+} an, wo es im Rahmen des normalen Fluoreszenzprozesses zunächst in untere Schwingungszustände des angeregten $5d^14f^6$ -Zustandes relaxiert, um schließlich unter Licht-Emission wieder in den Grundzustand überzugehen. Hierdurch wird insgesamt ein Photon geringerer Frequenz als $2 \omega_{exc}$ frei.

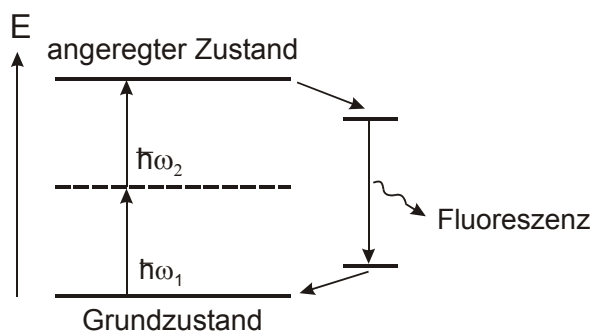


Abbildung 2-5: Schematische Darstellung des Prinzips der Zwei-Photonen-Absorption.

Die physikalischen Eigenschaften gehorchen der Symmetrie des betrachteten Systems. In zentrosymmetrischen Kristallen müssen sich somit die physikalischen Eigenschaften zentrosymmetrisch verhalten. Für die durch eine eingestrahlte elektromagnetische Welle

hervorgerufene Polarisierung zweiter Ordnung gilt Gleichung 2-3, weil die Polarisierung zweiter Ordnung gemäß Gleichung 2-4 vom Quadrat der Intensität des elektrischen Feldes abhängt.

$$\mathbf{P}^{(2)}(\mathbf{E}) = \mathbf{P}^{(2)}(-\mathbf{E}) \quad \text{Gleichung 2-3}$$

\mathbf{P} Polarisierung
 \mathbf{E} elektrisches Feld E

Bei Inversion dieses Kristalls muss $\mathbf{P}^{(2)}(\mathbf{E}) = -\mathbf{P}^{(2)}(-\mathbf{E})$ gelten; folglich sind in diesem Fall alle optischen Suszeptibilitäten $\chi_{i,j,k}^{(2)} = 0$. Fehlt ein Inversionszentrum, gilt diese Einschränkung nicht mehr.

$$\mathbf{P}^{(2)} = \epsilon_0 \sum_{i,j,k} \chi_{i,j,k}^{(2)} E_j E_k \quad \text{Gleichung 2-4}$$

ϵ_0 Dielektrizitätskonstante
 $\chi_{i,j,k}^{(2)}$ dielektrische Suszeptibilität 2. Ordnung
 E elektrische Feldkomponente

Die Messungen wurden von Frau Petra Lehmeier und Herrn Holger Lutz am Lehrstuhl für Experimentalphysik III, Universität Bayreuth, unter Verwendung eines gepulsten Nd:YLF-Lasers ($\lambda = 1047 \text{ nm}$), der eine $4 \mu\text{s}$ lange Serie von 400 Pulsen (Dauer: 7 ps, Energie: 150 nJ) erzeugt,^[67] durchgeführt. Durch Frequenzverdopplung mit einem BBO-Kristall ($\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$) sind Pulse einer Energie von $\sim 1 \text{ nJ}$ ($\lambda = 523.5 \text{ nm}$) zugänglich.

2.2.2.3 Schwingungsspektroskopische Charakterisierung

Die Schwingungsspektroskopie eignet sich sehr gut zur Strukturanalyse von Molekülen in Lösung. Durch die in Festkörpern auftretenden Gitterschwingungen werden die IR-Spektren hier sehr kompliziert. Allerdings können O–H- bzw. N–H-Bindungen durch ihre charakteristischen Schwingungen bei etwa $3000 \text{ bis } 3500 \text{ cm}^{-1}$ detektiert werden, das heißt die Schwingungsspektroskopie eignet sich sehr gut zum Auffinden von Wasserstoffresten in kondensierten Nitridosilicaten, Sionen und Carbidonitridosilicaten. Außerdem lassen sich unter geeigneten Umständen charakteristische Gruppenfrequenzen (z. B. BO_3 -Gruppen in kristallinen Boraten) nachweisen.

Die in dieser Arbeit gezeigten Spektren wurden auf einem FTIR-Spektrometer IFS 66v/S (Fa. Bruker, Karlsruhe) mit evakuierbarem Probenraum von Frau Barbara Jürgens, Herrn Uli Baisch und Herrn Wolfgang Wünschheim aufgenommen. Die Spektren wurden mit KBr-Presslingen in Transmission gegen eine KBr-Referenz im Bereich $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$

vermessen. Mit einem speziellen Strahlteiler (MYLAR) wurden IR-Spektren im Bereich $180 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ (KBr-Matrix) vermessen.

Zur Probenvorbereitung wurde das KBr (Fa. Merck, Darmstadt) zunächst 4 d bei $250 \text{ }^\circ\text{C}$ im Vakuum getrocknet und anschließend in der Glove-Box gelagert. Zur Herstellung eines transparenten Presslings wurden 200 mg KBr mit 0.5 mg Probensubstanz vermengt, 5 min fein zerrieben und mit einer Last von 10^4 kg 15 min unter Vakuum gepresst.

Raman-Messungen wurden über ein an das beschriebene FTIR-Spektrometer angeschlossene Modul FRAU 106/S (Fa. Bruker, Karlsruhe) mit einem Nd-YAG-Laser ($\lambda = 1064 \text{ nm}$) in einem Bereich von 100 bis 3500 cm^{-1} aufgenommen.

Die Auswertung der gemessenen Spektren erfolgte rechnergestützt mit dem Programm OPUS.^[68]

2.2.3 Untersuchung von magnetischen Eigenschaften

Die magnetischen Suszeptibilitäten der polykristallinen Proben wurden an einem MPMS XL SQUID Magnetometer (Quantum Design) im Temperaturbereich von 4.2 bis 300 K mit magnetischen Flussdichten bis zu 5 T bestimmt. Die Proben wurden in ein kleines Quarzrohr eingeschlossen, bevor sie auf dem Probenhalter fixiert wurden. Die Messungen wurden von Herrn Dr. Rolf-Dieter Hoffmann und Herrn Dr. Gunter Kotzyba durchgeführt.

Tabelle 2-1 zeigt die Elektronenkonfigurationen und Termsymbole (Grundzustand) und theoretischen magnetischen Momente der in dieser Arbeit vorkommenden magnetisch untersuchten Ionen.^[69]

Tabelle 2-1: Elektronenkonfigurationen und Termsymbole (Grundzustand) und theoretische magnetische Momente der in dieser Arbeit vorkommenden magnetisch untersuchten Ionen

Ion	Elektronenkonfiguration	Termsymbol	magn. Moment / μ_B
Eu^{2+}	[Xe] $4f^7$	$^8S_{7/2}$	7.94
Eu^{3+}	[Xe] $4f^6$	7F_0	0
Gd^{3+}	[Xe] $4f^7$	$^8S_{7/2}$	7.94
Tb^{3+}	[Xe] $4f^8$	7F_6	9.72
Ho^{3+}	[Xe] $4f^{10}$	5I_8	10.61
Er^{3+}	[Xe] $4f^{11}$	$^4I_{15/2}$	9.58
Yb^{2+}	[Xe] $4f^{14}$	1S_0	0
Yb^{3+}	[Xe] $4f^{13}$	$^2F_{7/2}$	4.54

2.2.4 ^{151}Eu -Mößbauer-Spektroskopie

Zur eindeutigen Bestimmung des Valenzzustandes eines Atoms eignet sich neben der Bestimmung seines magnetischen Momentes die Mößbauer-Spektroskopie,^[70-73] sofern es sich um ein Mößbauer-aktives Element wie Eisen (^{57}Fe) oder dem in dieser Arbeit untersuchten Europium (^{151}Eu) handelt. Der 21.53 keV-Übergang von ^{151}Eu mit einer Aktivität von 130 MBq (2 % der Gesamtaktivität einer $^{151}\text{Sm}:\text{EuF}_3$ -Quelle) wurde für die Mößbauer-Spektroskopie-Experimente verwendet. Die temperaturabhängigen Messungen wurden mit einem He-Kryostaten durchgeführt; die Temperatur des Absorbers konnte zwischen 4.2 und 300 K variiert werden und wurde mit einem metallischen Widerstandsthermometer (Genauigkeit: Fehler < 0.5 K) gemessen. Die Quelle wurde dabei auf Raumtemperatur belassen. Für die Mößbauer-Spektroskopie wurden die gleichen Proben wie für die magnetischen Messungen verwendet. Die Proben wurden mit Zucker verdünnt und in einem dünnwandigen PVC-Gefäß verteilt, dass etwa eine Dichte von 10 mg Eu/cm² erreicht wurde. Die Messungen wurden von Herrn Prof. Dr. Hellmut Eckert, Herrn Dr. Bernd D. Mosel und Herrn Henning Trill am Institut für Physikalische Chemie der Universität Münster durchgeführt.

2.2.4.1 Der Mößbauer-Effekt

Bei der ^{151}Eu -Mößbauer-Spektroskopie oder Gammastrahlen-Resonanzspektroskopie werden die ^{151}Eu -Atome einer Probe durch γ -Quanten angeregt, die bei der Relaxation von angeregten ^{151}Eu -Atomen emittiert werden, welche durch den β -Zerfall einer $^{151}\text{SmF}_3$ -Probe entstehen. Bei der Emission eines solchen γ -Quants wird auf das emittierende Atom die Rückstoßenergie E_R übertragen.

Mößbauer konnte 1958 zeigen, dass sich das Rückstoßproblem durch Einlagerung der emittierenden und absorbierenden Kerne in eine feste Matrix (Festkörper, Glas, Kunststoffmatrix) in den meisten Fällen umgehen lässt und erhielt für die Entdeckung der rückstoßfreien Kernresonanzabsorption den Physik-Nobelpreis des Jahres 1961. Die kleinen Energiedifferenzen werden unter Ausnutzung des Doppler-Effekts durch die relative Bewegung der Strahlungsquelle zum Absorber (der Probe) gemessen. Deshalb wird die Absorption in Mößbauer-Spektren nicht gegen eine Energie- sondern gegen eine Geschwindigkeitsskala aufgetragen.

Die Halbwertbreiten Γ (meist in mm s^{-1} angegeben) sind um so kleiner und die zu

erwartenden Spektren zeigen um so schärfere Absorptionen, je größer die mittlere Lebensdauer der angeregten Zustände ist. Der Zusammenhang ergibt sich gemäß Gleichung 2-5 aus der Heisenbergschen Unschärferelation.

$$\Gamma = \frac{\hbar}{\tau} \quad \text{Gleichung 2-5}$$

Γ Halbwertsbreite (in eV)
 τ mittlere Lebensdauer des angeregten Zustandes

Am effektivsten bzgl. der Halbwertsbreite sind somit ^{57}Fe -Mößbauer-Spektren, die mittlere Lebensdauer der angeregten Zustände ist hier am größten und liegt im Bereich von ca. 140 ns. Die Lebensdauer angeregter ^{151}Eu -Zustände ist etwa eine Größenordnung kleiner, weshalb die daraus folgende größere Halbwertsbreite der Spektren problematisch sein kann. Die erwartete Linienform eines Mößbauer-Spektrums entspricht einer Lorentzkurve und wird in Gleichung 2-6 gezeigt.

$$I(v) = I_{\infty} - A \frac{\frac{1}{4}\Gamma^2}{(v - v_0)^2 + \frac{1}{4}\Gamma^2} \quad \text{Gleichung 2-6}$$

I_{∞} Nulllinienintensität
 A Tiefe der Resonanzlinie
 v Geschwindigkeit
 v_0 Geschwindigkeit bei der Isomerieverschiebung
 Γ Halbwertsbreite.

2.2.4.2 Isomerieverschiebung

Die Isomerieverschiebung ist einzig und allein abhängig von der Größe der Elektronendichte in Kernnähe, das heißt man kann sowohl zwischen ionogenen und kovalenten Verbindungen als auch Verbindungen unterschiedlichen Oxidationszustandes des Mößbauer-Elements unterscheiden.

2.2.4.3 Magnetische Hyperfeinwechselwirkung

Ordnen die Elektronen in der Elektronenhülle magnetisch, so hat dies gemäß Gleichung 2-7 Auswirkungen auf die energetische Lage der Kernniveaus unterschiedlicher Drehimpulsquantenzahl. Die Elektronen führen zur Ausbildung eines Hyperfeinfeldes, das

Größenordnungen im zweistelligen Tesla-Bereich erreichen kann (bei Raumtemperatur beträgt es in metallischem Eisen etwa 33 T) und somit stärker als jedes bislang erreichbare Feld eines Magneten ist. Die Wechselwirkung des Kerndrehimpulses mit diesem Hyperfeinfeld wird als Hyperfeinwechselwirkung bezeichnet. Die Kernspinquantenzahl kann Werte zwischen $-I \leq m \leq I$ annehmen und hat somit bei Anlegen eines äußeren Magnetfeldes $2I + 1$ Einstellungsmöglichkeiten unterschiedlicher Energie $E(m)$.

$$E(m) = -m \frac{\mu}{I} B$$

Gleichung 2-7

$E(m)$ Energie des Zustands mit der Quantenzahl m
 B Magnetfeld
 I Kernspin
 μ Dipolmoment des Kerns.

Beobachten kann man jedoch nur die gemäß der Drehimpulsauswahlregeln $\Delta I = 0, \pm 1$ erlaubten Übergänge. Da I des Grundzustandes von ^{151}Eu $5/2$ und des angeregten Zustandes $7/2$ beträgt, gibt es eine Vielzahl solcher Übergänge.

2.2.4.4 Quadrupolwechselwirkungen

Ist die Elektronendichteverteilung nicht kugelsymmetrisch zum Kern, z. B. wenn sich der Kern auf einer kristallographischen Lage niedriger Lagesymmetrie befindet, führt dies zu einer Vorzugsorientierung der Kernspinoorientierungen (Quantenzahl m). Prinzipiell ergeben sich die relativen Lagen der Energieniveaus gemäß Gleichung 2-8.

$$E_Q(\pm m) = \frac{eQV_{ZZ}}{4I(2I-1)} [3m^2 - I(I+1)]$$

Gleichung 2-8

V_{ZZ} elektrischer Feldgradient
 I Kernspin
 Q Quadrupolmoment

Weil das Vorzeichen von m keine Rolle spielt, ist die Kernquadrupolaufspaltung nur bei Zuständen mit $I > 1/2$ von Bedeutung. Neben der Spinquantenzahl I spielt hierbei der elektrische Feldgradient V_{ZZ} erwartungsgemäß eine entscheidende Rolle. Letzterer ergibt sich als zweite Ableitung des von den Elektronen am Kernort erzeugten elektrostatischen Potentials V unter Annahme einer Vorzugsrichtung z. In einer kubischen, vollkommen isotropen Umgebung verschwindet V_{ZZ} . Die Größe der Quadrupolwechselwirkung ist somit stark abhängig von der chemischen Umgebung des Mößbauer-Kerns und läßt Rückschlüsse

auf diese zu. So wurde beispielsweise die später durch eine Röntgenstrukturanalyse belegte Struktur des Triseisendodecacarbonyls schon mit Hilfe von ^{57}Fe -Mößbauer-Spektroskopie richtig vorausgesagt,^[74] demnach liegen in $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ zwei unterschiedlich symmetrische Eisenumgebungen vor.

2.2.5 MAS-NMR-Spektroskopie

Das in dieser Arbeit gemessene ^{29}Si -Festkörper-NMR-Spektrum wurde mit einem DSX 500 Avance-NMR-Spektrometer (Fa. Bruker, Karlsruhe) in MAS-Technik bei 99.37 MHz für ^{29}Si aufgenommen. Als externe Referenz diente Tetramethylsilan (TMS). Die Messung wurde von Herrn Dr. J. Senker durchgeführt.

Die fein zerriebene Substanz wurde in einen Probenzylinder aus ZrO_2 -Keramik (Länge: 1.8 cm, Durchmesser: 4 mm) gefüllt und mit einem Stempel verdichtet, bis der Zylinder bis knapp unter den Rand gefüllt war. Während der Messung rotierte der Zylinder mit einer Frequenz von 5 – 10 kHz.

Natürlich vorkommendes Silicium besteht aus den Isotopen ^{28}Si (relative Häufigkeit 92.23 %), ^{29}Si (4.67 %) und ^{30}Si (3.10 %).^[75] Nur ^{29}Si hat jedoch einen Kernspin $I = \frac{1}{2}$ und ein magnetisches Moment ($\mu = 0.961$ nukleare Magnetonen)^[76] und ist somit für NMR-Messungen geeignet. Die geringe Häufigkeit dieses Kerns führt in nicht angereicherten Proben zu nur schwachen Signalen.

2.2.6 Elementaranalysen

Um die genaue chemische Zusammensetzung der Phasen, die die vermessenen Einkristalle enthielten, zu ermitteln, wurden Proben im Mikroanalytischen Labor Pascher, Remagen, sowie im Philips Centre for Industrial Technology, Eindhoven, über ICP-AAS-Analysen elementaranalytisch untersucht.

3 Spezieller Teil

3.1 Klassifizierung von Silicat-Netzwerken

3.1.1 Kondensationsgrad der Tetraeder

Der in Abbildung 3-1 veranschaulichte Kondensationsgrad Q^s ($s = 0, 1, 2, 3, 4$) gibt die Zahl der X-Atome eines TX_4 -Tetraeders an, die an weitere Tetraeder gebunden sind. Im Falle von Oxonitridosilicaten beziehen sich die Angaben auf $T = \text{Si}$ und $X = \text{O}, \text{N}$. Inselsilicate sind somit aus Q^0 -Tetraedern und Ketten- und Ring-Silicate aus Q^2 -Tetraedern aufgebaut.

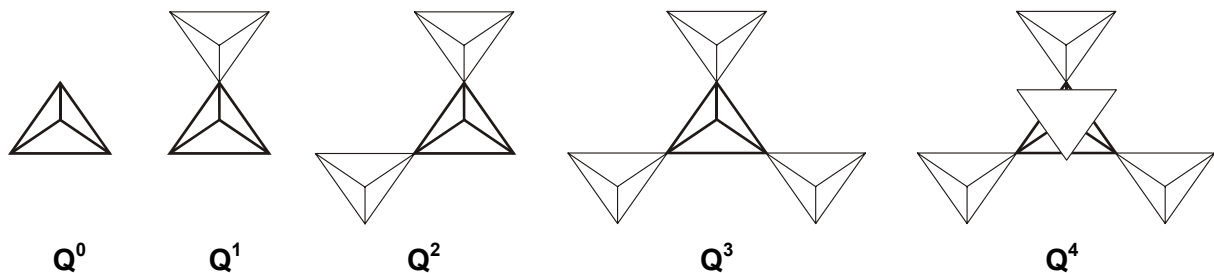


Abbildung 3-1: Veranschaulichung des Kondensationsgrades von Tetraedern TX_4 mit $T = \text{Si}$ bzw. $X = \text{O}, \text{N}$ in Nitridosilicaten und Oxosilicaten; die TX_4 -Tetraeder werden durch geschlossene Tetraeder veranschaulicht.

3.1.2 Kondensationsgrad der O- und N-Atome in Silicaten und Nitridosilicaten

In Oxosilicaten treten entweder isolierte, terminale oder verbrückende O-Atome auf. Man unterscheidet diese durch eine in eckigen Klammern hochgestellte Zahl, die die Zahl der an dieses O-Atom gebundenen Si-Tetraederzentren angibt. Isolierte O-Atome werden dementsprechende als $O^{[0]}$, terminale als $O^{[1]}$ und verbrückende als $O^{[2]}$ bezeichnet. N-Atome ermöglichen weitergehende Verbrückungen gemäß $N^{[3]}$ und $N^{[4]}$, für die es in aus SiO_4 -Tetraedern aufgebauten Silicatstrukturen keine Beispiele gibt. In der Hochdruckphase Stishovit werden SiO_6 -Oktaeder über $O^{[3]}$ -Brücken verknüpft.

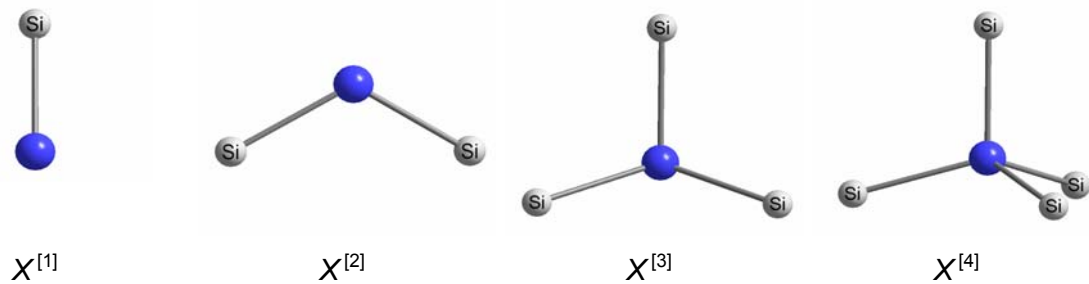


Abbildung 3-2: Veranschaulichung der Verbrückungsmöglichkeiten der X-Atome mit $X = O, N$ in Nitridosilicaten und Oxosilicaten; die hochgestellten Zahlen in Klammern geben die Zahl der an X (blau) gebundenen Si-Atome an.

3.1.3 Dimensionalität des Anions

Silicatstrukturen werden entsprechend der Dimensionalität des Anions in Insel-, Gruppen-, Ketten-, Band-, Schicht- und Gerüstsilicate eingeteilt. Abbildung 3-3 zeigt eine Gegenüberstellung von Insel-, Gruppen-, Schicht- und Gerüstsilicaten, die sowohl bei den Oxosilicaten als auch in der Chemie der Nitridosilicate und Sione vorkommen.

3.1.4 Kondensationsgrad

Der Kondensationsgrad sei definiert als das Verhältnis der Zahl der Tetraederzentren T zur Zahl der an diese gebundenen Atome X ($\kappa = \frac{T}{X}$) und beträgt im Falle von SiO_2 $\kappa = 0.5$. In den aus SiN_4 -Tetraedern aufgebauten Nitridosilicaten finden sich bei einem molaren Verhältnis $\text{Si:N} > 1:2$ auch verbrückende Atome $\text{N}^{[3]}$, die jeweils drei Si miteinander verbinden. Insofern erweitern die Nitridosilicate die strukturellen Möglichkeiten der Silicate und führen bei einem Verhältnis $\text{Si:N} > 1:2$ zu höher kondensierten Raumnetzstrukturen, für die es bei den Oxosilicaten keine Analoga gibt. Ein Endpunkt zunehmender Vernetzung wird bei den Nitridosilicaten mit $\kappa = 0.75$ in Si_3N_4 erreicht, in dem gemäß ${}^3_3[\text{Si}_3^{[4]}\text{N}_4^{[3]}]$ alle Stickstoffatome ($\text{N}^{[3]}$) jeweils drei Si verbinden.

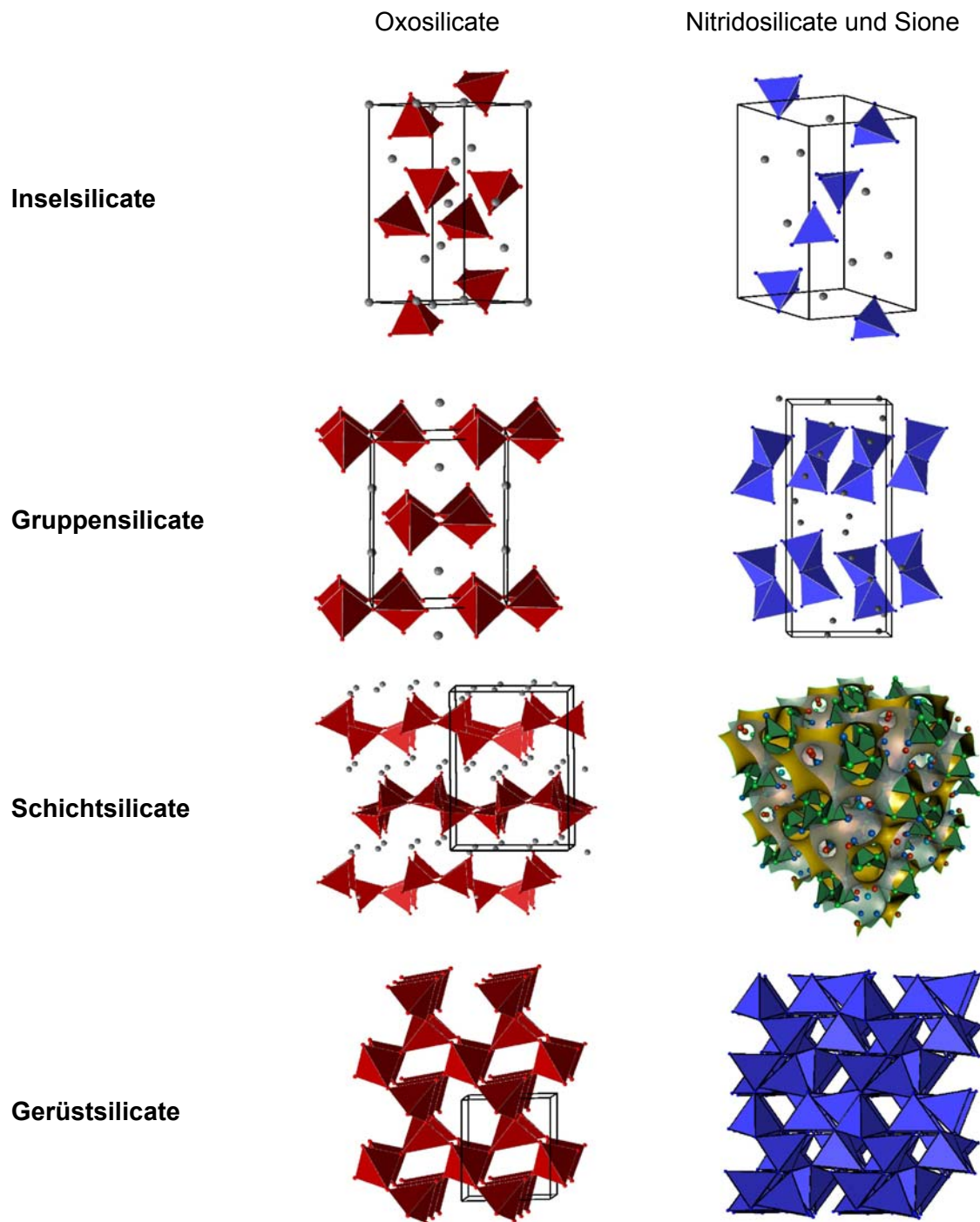


Abbildung 3-3: Typen von Silicaten, Sionen und Nitridosilicaten gemäß der Klassifizierung nach Insel-, Gruppen-, Schicht- und Gerüstsilicaten; linke Spalte (von oben): Olivin $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$,^[77] Thortveitit $\text{Sc}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$,^[78] $\text{Na}_2[\text{Si}_2\text{O}_5]$,^[79] und Tief-Quarz SiO_2 ,^[80] rechte Spalte (von oben): $\text{LaEu}[\text{SiO}_3\text{N}]$,^[81] $\text{Ba}_5[\text{Si}_2\text{N}_6]$,^[82] $\text{Ce}_4[\text{Si}_4\text{O}_4\text{N}_6]\text{O}$,^[83] und $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$.^[84]

3.1.5 Kreisklassenspektren

Zur Charakterisierung und zum Vergleich kondensierter Raumnetzstrukturen eignen sich die von Klee eingeführten Kreisklassenspektren.^[85] Diese ergeben sich durch eine topologische Analyse von Raumnetzwerken und geben die Häufigkeit von z. B. Si_nX_n -Ringen ($X = \text{O}, \text{N}, \text{C}$) in der Elementarzelle an. Sind zwei Strukturen isotyp, so besitzen sie auch dasselbe Kreisklassenspektrum. Umgekehrt gilt diese Beziehung nicht. Zur Berechnung wurde das Programm TOPOLAN verwendet.^[86]

3.2 Nitridosilicate, Sione und Carbidonitridosilicate – eine Übersicht

In den letzten Jahren gab es große Bestrebungen, die variantenreiche Chemie der Silicate auf das System Silicium–Stickstoff zu übertragen. Charakteristisches Strukturelement in Oxo- bzw. Nitridosilicaten sind SiO_4 - bzw. SiN_4 -Tetraeder, die über gemeinsame Ecken verknüpft werden können. In Oxosilicaten wird mit Siliciumdioxid eine maximale Vernetzung bei einem molaren Verhältnis von Tetraederzentren zu verbrückenden Atomen $\text{Si}:\text{O} = 1:2$ erreicht. Hier sind sämtliche Brückenatome $\text{O}^{[2]}$ an jeweils zwei Si gebunden. Der Kondensationsgrad^[87] beträgt im Falle von SiO_2 $\kappa = 0.5$. In den aus SiN_4 -Tetraedern aufgebauten Nitridosilicaten finden sich auch verbrückende Atome $\text{N}^{[3]}$ und $\text{N}^{[4]}$, die jeweils drei bzw. vier Si miteinander verbinden. Die Nitridosilicate erweitern somit die strukturellen Möglichkeiten der Silicate und ermöglichen bei einem Verhältnis $\text{Si}:\text{N} > 1:2$ höher kondensierte Raumnetzstrukturen, für die es bei den Oxosilicaten keine Analoga gibt. Ein Endpunkt zunehmender Vernetzung wird bei den Nitridosilicaten mit Si_3N_4 erreicht, in dem gemäß ${}^3_{\infty}[\text{Si}_3^{[4]}\text{N}_4^{[3]}]$ alle Stickstoffatome jeweils drei Si verbinden. Strukturell lassen die Nitridosilicate somit eine weit größere Strukturvielfalt erwarten, als wir sie bei den „klassischen“ Oxosilicaten kennen. Aufgrund des höheren Vernetzungsgrades ergeben sich ausgezeichnete und den Silicaten oftmals überlegene Materialeigenschaften.

Problematisch war offensichtlich die Tatsache, dass kein allgemein anwendbarer synthetischer Zugang zur Verbindungsklasse der Nitridosilicate bekannt war. Die einfache Umsetzung basischer Metallnitride mit saurem Siliciumnitrid gemäß dem Säure-Base-Begriff nach Lux^[88] und Flood^[89-91] bereitet häufig Schwierigkeiten, weil viele Metallnitride (z.B. Li_3N , Mg_3N_2 , Ca_3N_2) einerseits thermisch zu labil sind, während Si_3N_4 andererseits gerade wegen seiner hohen chemischen und thermischen Stabilität als keramisches Material eingesetzt

wird. Andere Metallnitride (z.B. TiN, VN, LaN) sind wiederum außerordentlich unreaktiv. Erst mit der „Diimid-Route“ in Hochfrequenzöfen^[92] wurde eine Synthesemethode entwickelt, die den gewünschten und vergleichsweise einfachen breiten synthetischen Zugang zur Substanzklasse der hochkondensierten Nitridosilicate eröffnete. Diese Reaktionen können als das Auflösen von unedlen Metallen in der polymeren Säure „Si(NH)₂“ unter Wasserstoffentwicklung aufgefasst werden. Mit Hilfe dieses neuen Darstellungsverfahrens fielen die Phasen auch nicht nur in Form feiner polykristalliner Proben an; diese Methode ermöglichte die Synthese ausreichend großer Einkristalle zur Einkristallstrukturanalyse, welche nach den überwundenen Problemen bei der Synthese die anstehende systematische Erforschung der strukturellen Möglichkeiten erleichterten. *Huppertz* und *Schlieper* synthetisierten nach diesem Verfahren eine Vielzahl neuer Nitridosilicate. Eine Übersicht über bislang charakterisierte Nitridosilicate gibt Tabelle 3-1. Im Folgenden werden einige besonders wichtig erscheinende Vertreter vorgestellt.

DiSalvo beschrieb das den Gruppensilicaten zuzuordnende Nitridosilicat Ba₅[Si₂N₆].^[82] Dieses Nitridosilicat markiert die untere Grenze des bisher bei Nitridosilicaten realisierten Kondensationsgrades von $\kappa = 0.333$. Theoretische Rechnungen zeigen, dass die Verbindung ein Halbleiter mit einem *band-gap* von 0.7 eV sein sollte.^[93] Allerdings ist anzumerken, dass die auf DFT-Niveau durchgeführten Rechnungen nicht immer zuverlässige Werte für Bandlücken liefern. In Ba₅[Si₂N₆] findet man isolierte Paare kantenverknüpfter SiN₄-Tetraeder. Dieses Strukturmotiv ist bei den Oxosilicaten unbekannt. Bei Oxosilicaten findet man wegen der damit verbundenen Abnahme des Abstandes der Siliciumatome und der damit einher gehenden Zunahme der zwischen ihnen wirkenden abstoßenden Kräfte keine Kantenverknüpfung der SiO₄-Tetraeder.^[94] Im Gegensatz zum O²⁻ kompensieren die dreifach negativ geladenen Nitridionen diese abstoßenden Wechselwirkungen offenbar so effizient, dass bei Nitridosilicaten die Kantenverknüpfung leichter realisiert wird. Hinzu kommt möglicherweise auch noch der geringere Ionenbindungsanteil der Si–N-Bindung verglichen mit der Si–O-Bindung. Die in den fünfziger Jahren postulierte Struktur von faserigem SiO₂,^[95] das Ketten kantenverknüpfter SiO₄-Tetraeder enthalten soll, konnte bisher weder reproduziert noch verifiziert werden. Das in Tabelle 3-1 aufgeführte Inselsilicat Li₈[SiN₄]^[96] wurde bislang nur schlecht charakterisiert; hierzu wurde lediglich ein Pulverdiffraktogramm angegeben.

Die Synthese des nach Ba₅[Si₂N₆] nächst höher kondensierten Nitridosilicates gelang kürzlich ausgehend von CaSi₂ und Ca₃N₂ bei 1400 °C in Niobampullen. Diese in der Arbeitsgruppe von *Nesper* synthetisierte Phase „Ca₂₈[Si₁₆N₄₀]“^[97] enthält gewellte Fünfer-Ring-Schichten eckenverknüpfter SiN₄-Tetraeder. Leider wurden bislang keine detaillierten Daten zur Einkristallstruktur veröffentlicht. Mittlerweile wurde bekannt, dass die Verbindung

signifikante Mengen Al und O gemäß $\text{Ca}_{28}[\text{Si}_{16-x}\text{Al}_x\text{N}_{40-x}\text{O}_x]$ enthält und somit der Substanzklasse der Sialone zuzurechnen ist.^[98]

Tabelle 3-1: Übersicht über typische Nitridosilicate; das molare Verhältnis Si : N wird als Kondensationsgrad κ angegeben.

Nitridosilicat	Kondensationsgrad κ
$\text{Li}_8[\text{SiN}_4]$ ^[96]	0.250
$\text{Li}_5[\text{SiN}_3]$, ^[99,100] $\text{Ba}_5\text{Si}_2\text{N}_6$ ^[82]	0.333
$\text{Ba}_2\text{Nd}_7[\text{Si}_{11}\text{N}_{23}]$ ^[101]	0.478
$M[\text{SiN}_2]$ ($M = \text{Be}$, ^[102,103] Mg , ^[104,105] Mn , ^[106,107] Zn ^[108]), $\text{Li}_2[\text{SiN}_2]$ ^[109]	0.500
$M_3[\text{Si}_6\text{N}_{11}]$ ($M = \text{La}$, ^[110,111] Ce , ^[112] Pr , ^[113] Nd , ^[110] Sm ^[110]), $\text{BaEu}(\text{Ba}_{0,5}\text{Eu}_{0,5})\text{YbSi}_6\text{N}_{11}$, ^[114] $\text{K}_3[\text{Si}_6\text{N}_5(\text{NH})_6]$ ^[115,116]	0.545
$M\text{Yb}[\text{Si}_4\text{N}_7]$ ($M = \text{Ba}$, ^[117,118] Eu , ^[119] Sr ^[118])	0.571
$M[\text{Si}_3\text{N}_5]$ ($M = \text{La}$, ^[120] Ce , Pr , Nd ^[111,121])	0.600
$M_2[\text{Si}_5\text{N}_8]$ ($M = \text{Ca}$, ^[122] Sr , ^[123] Ba , ^[123] Eu ^[119])	0.625
$M[\text{Si}_2\text{N}_3]$ ($M = \text{Li}$, ^[124,125] Na ^[126]), $\text{Si}_2\text{N}_2\text{NH}$ ^[127] , SiPN_3 ^[128]	0.667
$\text{Ba}[\text{Si}_7\text{N}_{10}]$ ^[129]	0.700
Si_3N_4	0.750

Mit einer framework density von 18.05 T pro 1000 Å³ und einem Kondensationsgrad von $\kappa = 0.48$ wurde mit $\text{Ba}_2\text{Nd}_7[\text{Si}_{11}\text{N}_{23}]$ ^[101] 1997 das erste Nitridosilicat mit zeolithähnlicher Struktur beschrieben.

$\text{Mg}[\text{SiN}_2]$ kristallisiert sowohl orthorhombisch (Raumgruppe $Pna2_1$; Nr. 33)^[104] als auch tetragonal (Raumgruppe $I42d$; Nr. 122) isotyp zum Chalcopyrit.^[130] In den letzten Jahren hat das Interesse besonders an $\text{Mg}[\text{SiN}_2]$ wegen seiner herausragenden thermischen Leitfähigkeit zugenommen.^[131] Der *band-gap* von MgSiN_2 liegt bei 4.8 eV.^[132]

Die weitere Steigerung des Kondensationsgrades führte zu Verbindungen der Zusammensetzung $M\text{Yb}[\text{Si}_4\text{N}_7]$ ($M = \text{Sr}$, Ba , Eu).^[117–119] Aufgrund des vorgefundenen molaren Verhältnisses von Si : N = 4:7 ($\kappa = 0.57$) wäre eine Netzwerkstruktur gemäß

$$^3\left[\left(\text{Si}_4^{[4]}\text{N}_5^{[2]}\text{N}_2^{[3]}\right)^{5-}\right]$$
 zu erwarten gewesen. Diese konnte jedoch bis heute nicht realisiert

werden, statt dessen ergab die Einkristallstrukturbestimmung, dass hier ungewöhnliche N^[4]-Brücken vorliegen, die vier Siliciumtetraederzentren miteinander verknüpfen und das N^[4]-Atom somit Ammoniumcharakter aufweist. Die Zusammensetzung wurde neben der Einkristallstrukturanalyse mit Hilfe einer Elementaranalyse eindeutig belegt. Bald danach wurde mit den zum neuen Strukturtyp $\text{Er}_6[\text{Si}_{11}\text{N}_{20}]\text{O}$ gehörenden Verbindungen

$Ln_{(6+x/3)}[Si_{11}N_{20+x}]O_{1-x}$ ($Ln = Y, Gd - Lu$) eine weitere Serie von Verbindungen entdeckt, die nun sämtliche zuvor gefundenen Verbrückungsmöglichkeiten, die die Silicat- und Nitridosilicatchemie parat hält, nebeneinander aufweisen.^[133]

Die Verbindungen der Serie $M_2[Si_5N_8]$ ($M = Ca, Sr, Ba, Eu$) kristallisieren in nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppen. Von besonderem Interesse ist die Reihe $M_2[Si_5N_8]$ ($M = Ca, Sr, Ba, Eu$), weil die Ionenradien der beteiligten zweiwertigen Metallkationen recht ähnlich sind und so eine mögliche Mischkristallbildung bzw. Dotierung mit Eu^{2+} begünstigen. Untersuchungen hierzu werden Gegenstand der vorliegenden Arbeit sein. Die Bindungsverhältnisse bzw. die Bandstrukturen wurden kürzlich von *Hintzen* et al. untersucht und theoretisch berechnet.^[134] Die Bandlücken wurden zu 4.1 und 4.5 eV (Sr bzw. Ba-Verbindung) ermittelt und sind somit kleiner als die in β -Siliciumnitrid gefundene von 4.6–5.5 eV. Die Bandlücke von $Ca_2[Si_5N_8]$ liegt demnach bei 4.9 eV. Auch hier sei auf die Unsicherheit von DFT-Rechnungen bzgl. der Berechnung von Bandlücken hingewiesen.

Kürzlich wurde über die optischen Eigenschaften von $La[Si_3N_5]:Eu^{2+}$ berichtet. Diese Untersuchung war die zweite, in der über die Dotierungen von Nitridosilicaten mit Eu^{2+} berichtet wurde.^[135] Die Ergebnisse der ersten publizierten Untersuchungen über die Dotierung von Nitridosilicaten mit Eu^{2+} ist Gegenstand der vorliegenden Dissertation.

Das bisher am höchsten kondensierte ternäre Nitridosilicat ist $Ba[Si_7N_{10}]$ mit $\kappa = 0.7$.^[129] Das dreidimensional unendliche Netzwerk dieser Phase ist zugleich die erste Raumnetzstruktur eines Nitridosilicates, die das Strukturmotiv kantenverknüpfter SiN_4 -Tetraeder aufweist. Zuvor kannte man lediglich die weiter oben erwähnten isolierten Si_2N_6 -Einheiten.

Das Bindeglied zwischen Nitrido- und Oxosilicaten stellen die oft als Sione bezeichneten Oxonitridosilicate dar. Das einzige ternäre Sion ist der Sinoit Si_2N_2O , der Anfang des letzten Jahrhunderts von *Weiss* und *Engelhardt* entdeckt wurde.^[136] Die Kristallstruktur von Sinoit wurde gut fünfzig Jahre später von *Brosset* und *Idrestedt* aus Röntgen-Pulverdaten gelöst und verfeinert.^[137-139] Das Sion kristallisiert orthorhombisch ($a = 887.17(6)$, $b = 549.1(2)$, $c = 485.07(7)$ pm) in der Raumgruppe $Cmc2_1$. Die Struktur besteht aus $SiON_3$ -Tetraedern vom Typ Q^4 , die entweder über zweifach verbrückende $O^{[2]}$ -Atome bzw. über dreifach verbrückende $N^{[3]}$ -Atome miteinander verbunden sind. Die Tetraeder bilden senkrecht zu $[100]$ über N-Atome verbrückte Schichten, die entlang $[100]$ über O-Atome zu einem Raumnetzwerk kondensiert sind. Ein O-Atom verbindet somit zwei Si-Tetraederzentren aus unterschiedlichen Schichten. Si_2N_2O ist das bislang einzige in der Natur gefundene Sion. Es wurde in Form des Minerals Sinoit in Meteoritenkratern und kosmischem Staub

beobachtet.^[140] Als Anwendung wird für Sinoit als keramischem Material aufgrund seiner Stoß- und Schockbeständigkeit die Verwendung in Gasturbinen diskutiert.^[141]

Als Nebenphase bei Untersuchungen im System Li_5MN_3 ($M = \text{Si, Ti, Ge}$) entdeckte *Juza* das erste quaternäre Sion $\text{Li}_9\text{SiO}_2\text{N}_3$.^[99] Die auf den ersten Blick sehr komplizierte Summenformel täuscht darüber hinweg, dass dieses Sion in der CaF_2 -Struktur kristallisiert. Anionen und Kationen besetzen die entsprechenden Lagen statistisch. Dies ist überraschend, weil die Ionenradien beider Kationen sehr unterschiedlich sind. Die gelbe Farbe dieser Verbindung liefert einen Hinweis auf zahlreiche Defekte in der Struktur.

Weitere in der Folgezeit charakterisierte Sione sind die Serien $\text{Ln}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ ($\text{Ln} = \text{La, Ce, Nd, Sm, Gd, Ho, Er, Yb, Y}$) und die Serie der N-haltigen Melilithe $\text{Ln}_2\text{Si}_3\text{O}_3\text{N}_4$ ($\text{Ln} = \text{La, Sm, Dy, Y, Er, Yb}$), die jeweils durch Umsetzung von Si_3N_4 mit dem entsprechenden Lanthanoxid Ln_2O_3 unter N_2 -Atmosphäre dargestellt wurden.^[142,143] Die letztgenannten N-haltigen Melilithe kristallisieren homöotyp zum Mineral Melilith $\text{CaNaAl}[\text{Si}_2\text{O}_7]$.^[144] Die O/N-Verteilung konnte trotz einiger detaillierter Untersuchungen nicht eindeutig geklärt werden.^[145-149] Die Sione $\text{Ln}_5(\text{SiO}_4)_3\text{N}$ mit $\text{Ln} = \text{La, Ce, Nd, Sm, Gd, Y}$ sind isostrukturell zu einem weiteren wichtigen Strukturtyp, dem Apatit.^[143] *Thompson* synthetisierte kürzlich die Sione $\text{Y}_3[\text{Si}_5\text{N}_9\text{O}]$ und $\text{Y}_6[\text{Si}_{11}\text{N}_{20}]\text{O}$.^[150] Das Insel-Sion mit dem bis zu Beginn dieser Arbeit höchsten N-Anteil war das 1986 von *Podsiadlo* beschriebene $\text{Li}_6[\text{SiO}_2\text{N}_2]$ ^[151] neben dem in den 1970er Jahren charakterisierten $\text{LaEu}[\text{SiO}_3\text{N}]$.^[81] Im Rahmen dieser Dissertation wurde das erste Insel-Sion anhand von Röntgen-Einkristalldaten charakterisiert.

In den letzten Jahren fügte *Köllisch* in unserer Gruppe den genannten Sionen einige neue sehr interessante Beispiele hinzu. Das kubische Schicht-Sion $\text{Ce}_4[\text{Si}_4\text{O}_4\text{N}_6]\text{O}$ enthält O-zentrierte Ce_4 -Tetraeder, die von einer hyperbolisch gewellten Schicht kondensierter SiON_3 -Tetraeder des Typs Q^3 umhüllt werden.^[83] Kürzlich durchgeführte Rechnungen auf DFT-Niveau bestätigen das von *Köllisch* verfeinerte Fehlordnungsmodell und lieferten erste Daten zum Elastizitätsmodul.^[152] In dem in einer verzerrten Defektvariante von Perowskit kristallisierenden $\text{Ce}_{16}\text{Si}_{15}\text{O}_6\text{N}_{32}$ konnte *Köllisch* erstmals das Strukturmotiv eines SiN_6 -Oktaeders in einer Festkörperverbindung nachweisen.^[153] Er kam mit dieser Entdeckung der erstmaligen Hoch-Temperatur-Hoch-Druck-Synthese von c- Si_3N_4 zuvor, das isotyp zum Spinell kristallisiert, und ebenfalls SiN_6 -Oktaeder enthält.^[14,15,154]

Neben den erwähnten Verbindungen existieren noch weitere Sione, die entweder ungenau charakterisiert sind oder deren Strukturen kontrovers diskutiert werden. Beispiele dafür sind LnSiO_2N ($\text{Ln} = \text{Ce, La}$),^[155] $\text{LnSi}_3(\text{O,N})_7$ ($\text{Ln} = \text{Y, Sm, Yb}$).^[143] sowie $\text{Er}_6[\text{Si}_{11}\text{N}_{20}]\text{O}$, das Gegenstand dieser Arbeit war.^[133]

Die formale Substitution von Stickstoff in Nitridosilicaten durch Sauerstoff führte zur Chemie der Sione. Ausgehend von diesem Gedanken wäre eine formale Substitution von

Stickstoff durch Kohlenstoff denkbar. Bislang konnte jedoch noch kein kristallines Si–N–C–Netzwerk, das negativ polarisierten Kohlenstoff enthält, dargestellt und charakterisiert werden. Allerdings wurden kürzlich die formal positiv polarisierten Kohlenstoff enthaltenden Siliciumcarbodiimide SiC_2N_4 und Si_2CN_4 charakterisiert. Diese Verbindungen weisen eine strukturelle Verwandtschaft zu SiO_2 bzw. $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ auf, indem man die Sauerstoffatome formal durch isolobale Carbodiimid-Gruppierungen CN_2^{2-} ersetzt.^[156] Diese Verbindungen sind unter materialwissenschaftlichen Gesichtspunkten wegen ihrer Härte, Steifigkeit und Hochtemperaturstabilität auch in korrosiver Umgebung interessant.^[157]

In dieser Arbeit gelang es zum ersten Mal, negativ polarisierten Kohlenstoff definiert in ein Si–N–Netzwerk einzuführen. Die Entscheidung, die neue Verbindungsklasse als Carbido-nitridosilicate zu bezeichnen, steht im Einklang mit der bisherigen Nomenklatur Kohlenstoff enthaltender Festkörperverbindungen; positiv polarisierter Kohlenstoff wird demnach stets mit dem Präfix „carbo“ und negativ polarisierter mit dem Präfix „carbido“ bzw. in binären Verbindungen mit der Endung „carbid“ gekennzeichnet. Als Beispiele seien die bereits genannten Carbodiimide für positiv und Carbido-nitridoborate^[158] für negativ polarisierten Kohlenstoff angeführt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Reihe von Sionen und Carbido-nitridosilicaten in Form von Einkristallen synthetisiert und die Strukturen mit röntgenanalytischen Methoden aufgeklärt. Ferner wurde besonderes Augenmerk auf die Untersuchung der optischen und magnetischen Eigenschaften dieser Verbindungen gerichtet. Desweiteren wurden einige strukturell bereits gut charakterisierte Nitridosilicate mit Eu^{2+} dotiert und bezüglich ihrer optischen und magnetischen Eigenschaften untersucht.

3.3 Warum sind Lanthanoidverbindungen interessant?

Verbindungen, die Lanthanoid-Ionen enthalten, eignen sich für eine Vielzahl von Anwendungen. In dieser Arbeit stand die Untersuchung der optischen und magnetischen Eigenschaften im Mittelpunkt. Deshalb beschränkt sich dieses Kapitel auf die Erwähnung einiger wichtig erscheinender Anwendungen, die auf besonderen optischen und magnetischen Eigenschaften der beteiligten Lanthanoid-Ionen beruhen.

Die Lanthanoid-Metalle nehmen eine ausgezeichnete Stellung im Periodensystem der Elemente ein. Die gute Abschirmung der innerhalb dieser Gruppe nach und nach aufgefüllten f-Niveaus sorgt dafür, dass diese kaum an der Bindung zu Atomen in der Koordinationssphäre beteiligt sind. Die d-Niveaus unterliegen jedoch üblichen Ligandenfeldeffekten.^[159] Daher sind die optischen Eigenschaften der Ln^{3+} , die allein auf f-f-

Übergängen beruhen, nahezu unabhängig vom Wirtsgitter. Durch die geringe Wechselwirkung mit den koordinierenden Atomen ergeben sich zudem meist nur geringe Verluste durch strahlungslose Relaxation in den Grundzustand.

Darüber hinaus sind die Lanthanoide aufgrund der guten Abschirmung der f-Niveaus sehr gute Paramagneten, sofern dort ungepaarte Elektronen vorliegen. Magnetische Ordnungsphänomene werden häufiger gefunden. EuO ordnet beispielsweise bei 70 K ferromagnetisch.^[160-162] Die ersten magnetischen Messungen an Nitridosilicaten wurden an $Ln_3[Si_6N_{11}]$ mit $Ln = Ce, Pr$ von *Schlieper* in unserer Gruppe durchgeführt.^[163] Beide Verbindungen sind paramagnetisch.

Europium oder sein Oxid Eu_2O_3 finden als effizient Neutronen absorbierendes Material Verwendung. Gemischtvalentes Eu_3S_4 ist ein Halbleiter mit einem stark druckabhängigen Bandgap von 0.1 – 0.2 eV.^[164]

Besondere Bedeutung haben mit Lanthanoid-Ionen dotierte Materialien z. B. als Aktivatoren für Leuchtstoffe in Röhren von Farbfernsehern ($Y_2O_2S:Eu^{2+}$).^[165] Eu(III)-Chelatkomplexe und mit Eu(III) dotierte Kristalle eignen sich sehr gut für Laseranwendungen, da die auftretenden f-f-Übergänge sehr scharf sind und auch die Quantenausbeute sehr gut ist. Als Flächendetektormaterial in *Imaging-Plate-Diffraction-Systemen* (IPDS) in der Röntgenographie wird die mit Europium und Cer dotierte Verbindung $BaFBr_{1-x}I_x:Eu^{2+}, Ce^{3+}$ verwendet.^[166] Weitere interessante Flächendetektormaterialien sind $Ba_5MO_4Br_6:Eu^{2+}$ ($M = Si, Ge$)^[167,168] oder $Ba_2B_5O_9Br:Eu^{2+}$.^[167] Mit Europium dotiertes Yttrium- und Gadoliniumoxid bzw. die Oxidsulfide $Gd_2O_2S:Pr, Ce$ finden breite medizinische Anwendung in der Computertomographie. Sie dienen hier als Röntgendetektormaterial.^[169]

Das zunehmende Interesse an blauen Leuchtstoffen wie dem mit Eu^{2+} dotierten $BaMgAl_{10}O_{17}$ oder $x BaO \cdot 6 Al_2O_3$ mit $0.64 \leq x \leq 1.8$ ^[170] liegt an der hohen Quantenausbeute dieser Verbindungen, die besonders für Fluoreszenzlampen und Drei-Farben-Lampen wichtig ist. In diesen dienen die Eu^{3+} -dotierten Y-Verbindungen Y_2O_3 bzw. Y_2O_2S als rote und $GdMgB_5O_{10}:Ce^{3+}, Tb^{3+}$ als grüne Komponente.^[171] Er^{3+} -dotierte Lichtwellenleiter finden Anwendung in der Telekommunikation.^[172] Ho^{3+} -dotierte Kristalle von BaF_2 zeigen eine effiziente auf *upconversion* beruhende Fluoreszenz.^[173]

3.3.1 Optische Eigenschaften von Ln^{3+} mit $Ln = Gd, Tb, Ho, Er$

Das Termschema von Gd^{3+} ist sehr gut bekannt (Grundzustand: $[Xe]4f^7, ^8S_{7/2}$).^[174] Obgleich Gd^{3+} isoelektronisch zu Eu^{2+} ist, unterscheiden sich die optischen Eigenschaften beider Ionen signifikant. In Gd^{3+} liegen die f-Niveaus energetisch viel günstiger als in Eu^{2+} , und die bei Eu^{2+} im sichtbaren Bereich des Spektrums beobachteten f-d-Übergänge liegen im Gd^{3+}

unterhalb 200 nm. In Gd^{3+} -Verbindungen werden keine Emissionen im sichtbaren Wellenlängenbereich detektiert, sie eignen sich somit sogar als Wirtsmaterialien für die Dotierung mit geeigneten Aktivatoren, z. B. mit Tb^{3+} in $\text{GdMgB}_5\text{O}_{10}:\text{Ce}^{3+}$, Tb^{3+} .^[171] Eine Übersicht über das Termschema gibt Abbildung 3-4.

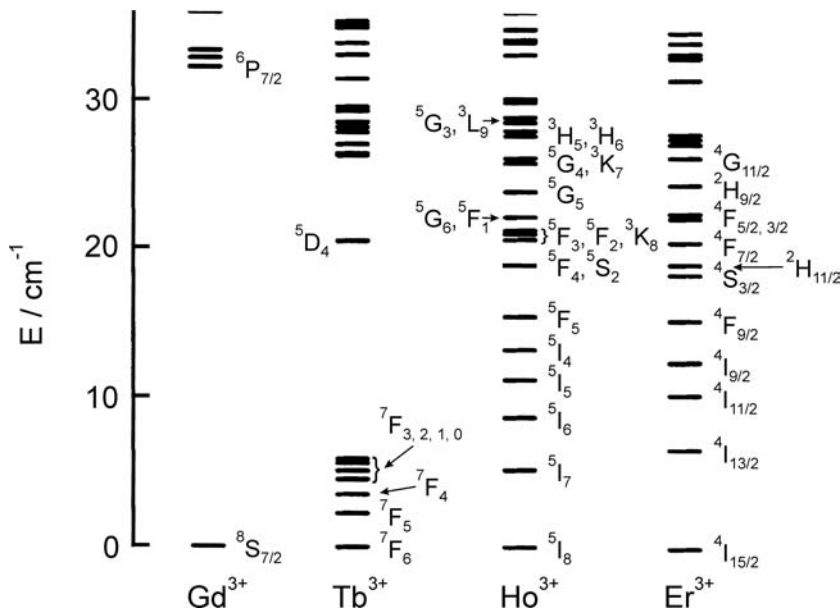


Abbildung 3-4: Schematische Energieniveauschemata von Gd^{3+} , Tb^{3+} , Ho^{3+} und Er^{3+} ; die wichtigsten Terme sind angegeben (Darstellung in Anlehnung an [159]).

Verbindungen, die Tb^{3+} enthalten, sind in der Regel farblos und fluoreszieren unter einer UV-Lampe grünlich. Mit Tb^{3+} dotierte Verbindungen zeigen eine intensive grüne Fluoreszenz. Das Termschema von Tb^{3+} (Elektronenkonfiguration $[\text{Xe}] 4f^8$, Grundzustandsterm: 7F_6) ist sehr gut untersucht.^[175] In seinen UV-Vis-Spektren werden ausschließlich f-f-Übergänge beobachtet. Eine Übersicht über das Termschema gibt Abbildung 3-4.

Das Termschema von Ho^{3+} (Elektronenkonfiguration $[\text{Xe}] 4f^{10}$, Grundzustandsterm: 5I_8) ist sehr gut untersucht.^[176] In seinen UV-Vis-Spektren werden ausschließlich f-f-Übergänge beobachtet. Die energetische Lage der f-Niveaus in Lanthanoid-Ionen wird nur sehr schwach durch ein einwirkendes Ligandenfeld beeinflusst. Eine Übersicht über das Termschema gibt Abbildung 3-4.

Verbindungen, die Er^{3+} enthalten, sind rosafarbene Pulver. Das Termschema von Er^{3+} (Elektronenkonfiguration $[\text{Xe}] 4f^{11}$, Grundzustandsterm: $^4I_{15/2}$) ist sehr gut untersucht.^[177] In seinen UV-Vis-Spektren werden ausschließlich f-f-Übergänge beobachtet. Eine Übersicht über das Termschema gibt Abbildung 3-4.

3.3.2 Optische Eigenschaften von Eu^{2+}

Das Seltenerdelement Europium wurde 1901 von *Demarcay* in Form seines Oxids im Samarskit entdeckt und kommt vor allem als Begleiter des Elements Strontium im Strontianit (SrCO_3) vor. Der Massenanteil von Europium in der Erdhülle beträgt nur $1.1 \cdot 10^{-4} \%$; es kommt damit immer noch häufiger, aber nur wesentlich verteilter als Gold ($4 \cdot 10^{-7} \%$), Silber ($7 \cdot 10^{-6} \%$) und Platin ($1 \cdot 10^{-6} \%$) vor.^[178] Seine Bedeutung verdankt Europium zahlreichen Anwendungen seiner Verbindungen. Eine Auswahl wichtiger Anwendungen wurde im vorangegangenen Kapitel 3.3 genannt.

Zur Dotierung mit zweiwertigem Europium eignen sich auf Grund des ähnlichen Ionenradius entsprechende Ca-, Sr- und Ba-Verbindungen. Die Ionenradien der vier Metallkationen werden in Tabelle 3-2 einander gegenübergestellt.

Tabelle 3-2: Ionenradien / pm des Eu(II) -Ions und der Erdalkalimetallionen.^[179]

Ion	Ionenradius / pm
Eu^{2+}	117
Ca^{2+}	99
Sr^{2+}	112
Ba^{2+}	134

Die elektronische Struktur des Eu^{2+} -Ions ist bereits seit langem bekannt^[180] und wird schematisch in Abbildung 3-5 wiedergegeben. Im Grundzustand liegt Eu(II) in der Elektronenkonfiguration $[\text{Xe}] 4f^7 5d^0 6s^0$ und hier im Zustand ^8S vor. Je nach Koordination erfahren die weiter außen liegenden 5d-Orbitale durch die Einwirkung der Liganden eine starke Aufspaltung. Die weiter innen liegenden 4f-Orbitale werden hingegen kaum durch das Ligandenfeld beeinflusst. In der Literatur gibt es viele Untersuchungen zur Ligandenfeldaufspaltung der d-Orbitale im Eu^{2+} -Ion in unterschiedlichen Umgebungen. Vom Grundniveau ^8S ist folglich eine Anregung in die Elektronenkonfiguration $4f^6 5d$ möglich. Diese Banden sind wegen der starken Verschiebung der Potenzialkurven gegeneinander und der durch die Wechselwirkungen mit den Liganden flach auslaufenden Potenzialkurven der d-Niveaus meist sehr breit.^[181] Nur bei sehr schwachen Ligandenfeldern werden bei tiefer Temperatur scharfe f-f-Übergänge, z. B. in $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Eu}^{2+}$ bzw. in $\text{RbMgF}_3:\text{Eu}^{2+}$, beobachtet.^[182,183]

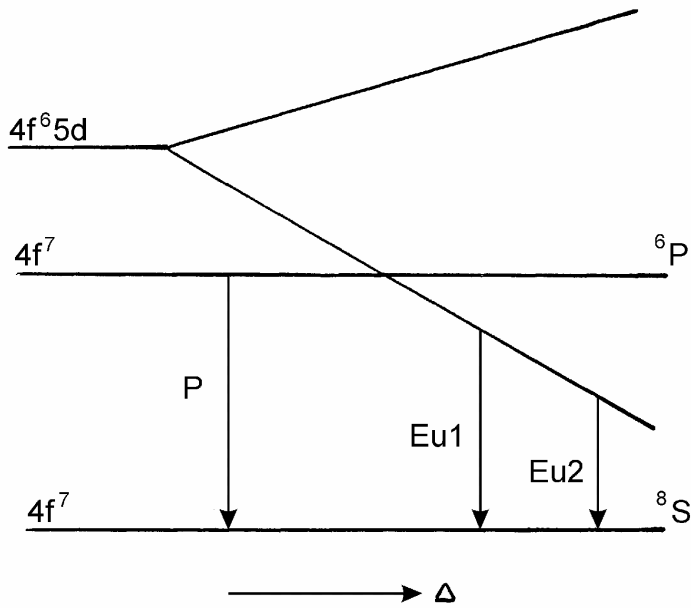


Abbildung 3-5: Schematisches Energieniveauschema von Eu^{2+} in Abhängigkeit von der Ligandenfeldaufspaltung Δ .^[65]

In Festkörpern ergibt sich anstelle diskreter Energieniveaus je nach Wechselwirkung der Orbitale der einzelnen Atome die entsprechende Bandstruktur; die Bandschemata der gut untersuchten Europiumchalkogenide sind in Abbildung 3-6 schematisch wiedergegeben. Diese kristallisieren im kubischen NaCl-Typ und wegen der oktaedrischen Umgebung wird nach $5d(t_{2g})$ - und $5d(e_g)$ -Bändern unterschieden. Die $4f$ -Orbitale werden kaum beeinflusst und bleiben als weitgehend lokalisierte Zustände erhalten.^[184]

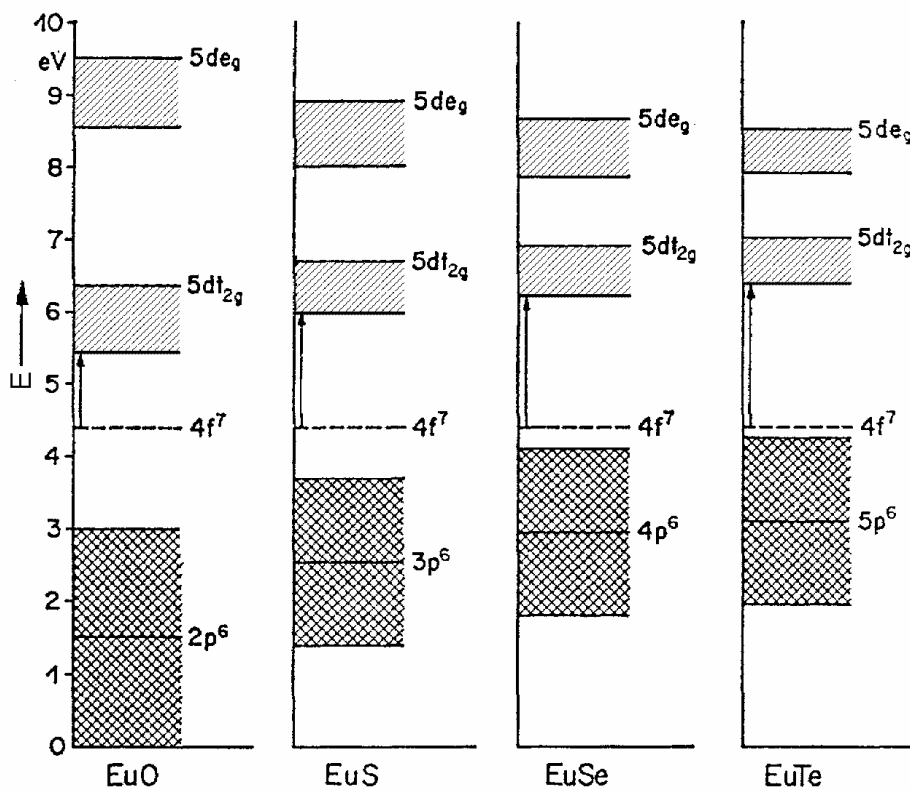


Abbildung 3-6: Schematische Bandstrukturen der Europiumchalkogenide.^[185]

Deutlich erkennbar ist der starke Einfluss der Koordinationssphäre und die damit verbundene Ligandenfeldaufspaltung der 5d-Niveaus. Erwartungsgemäß nimmt letztere in der Reihe vom Oxid zum Tellurid ab, weil der Abstand der koordinierenden Chalkogenidatome vom Europium in dieser Reihe zunimmt; ein Vergleich der zu den interatomaren Abständen proportionalen Gitterkonstanten der im NaCl-Typ kristallisierenden Verbindungen bestätigt das (Tabelle 3-3).

Tabelle 3-3: Übersicht über die Gitterkonstanten der Europiumchalkogenide.

EuO ^[186]	EuS ^[187]	EuSe ^[188]	EuTe ^[189]
$a = 514.26(5) \text{ pm}$	$a = 596.79(1) \text{ pm}$	$a = 619.4 \text{ pm}$	$a = 659.4(2) \text{ pm}$

Eine Abschätzung für die minimale Breite eines Leitungsbandes liefert ein Vergleich von Hoch- und Tieftemperaturmessungen, weil man bei den Tieftemperaturmessungen praktisch keine Übergänge von höheren Schwingungsniveaus des angeregten elektronischen Zustands aus beobachtet.^[185]

3.4 Kenngrößen von Leuchtstoffen

Das CIE-Diagramm (CIE = *Commission Internationale d'Eclairage*) ordnet alle durch additive Mischung von Spektralfarben erzeugbaren Farbtöne in einer Ebene an, mit Weiß im Zentrum. Die reinen Spektralfarben liegen auf der Randkurve. Der Farbmeter liegt das Modell zugrunde, dass ein Farbton durch die relative Erregung der Blau-, Grün- und Rotrezeptoren des Auges bestimmt ist. Weil für die Farbkoordinaten x , y , z (entsprechend Rot, Grün, Blau) $x + y + z = 1$ gilt, müssen nur zwei Anteile in einer Ebene aufgetragen werden. Für jeden Leuchtstoff lässt sich ein Farbpunkt ermitteln. Das in Abbildung 3-7 eingezeichnete Dreieck gibt den über die drei Farbpunkte der drei eingezeichneten Leuchtstoffe maximal zugänglichen Farbraum an. Dies bedeutet, dass durch Mischung der drei Fluoreszenzen sämtliche Farben innerhalb des Dreiecks erzeugt werden können.

Als Quantenausbeute QE bezeichnet man gemäß Gleichung 3-1 den Anteil an absorbierten Photonen, der wieder als Photon emittiert wird. Die QE wird meist in % angegeben.

$$QE = \frac{n(\text{emittierte Photonen})}{n(\text{absorbierte Photonen})} \cdot 100$$

Gleichung 3-1

$n(\text{emittierte Photonen})$

Zahl der emittierten Photonen

$n(\text{absorbierte Photonen})$

Zahl der absorbierten Photonen

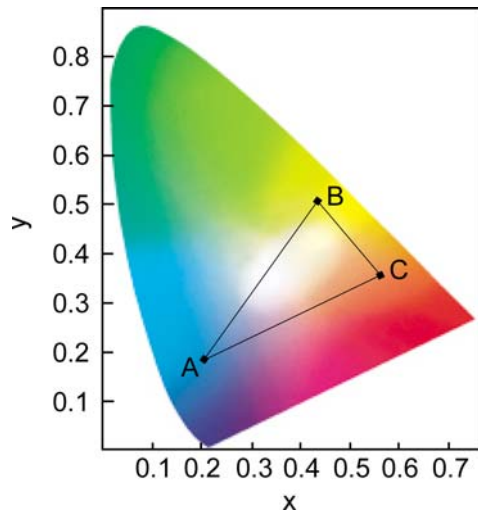


Abbildung 3-7: CIE-Diagramm; eingezeichnet wurden drei Farbpunkte fiktiver Leuchtstoffe A, B und C.

Die Dotierung mit dem jeweiligen Aktivator wird in der Regel in Mol-% bezogen auf den Gesamtmetallgehalt angegeben. Somit entspricht die Summenformel $\text{Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{S}$ einer Dotierung mit Eu^{2+} von 5 %. Darüber hinaus gibt die angegebene Dotierung die Dotierung bezogen auf das Eduktgemenge an. Nach diesen Konventionen werden auch die Dotierungen in dieser Arbeit angegeben.

3.5 Die Suche nach geeigneten Leuchtstoffen für weiße LEDs

Rote und grüne LEDs (LED = *light emitting diode*) finden schon seit vielen Jahren vielfältige Anwendung als stromsparende Signallampen auf Computerplatinen usw. Zur Erzeugung weissen Lichts in einer additiven Farbmischung fehlte lange eine effiziente blaue LED. Die Lichtausbeuten blau emittierender SiC-Chips waren gering.^[46] Erst mit Entwicklung der blauen GaN-LED 1994 durch *Nakamura* (NICHIA Chemical Industries, Japan)^[46] rücken breite Anwendungen wie Displays oder neuerdings weiße LEDs^[165] ins Forschungsinteresse. Ein wichtiger Vorteil weißer LEDs gegenüber konventionellen Glühlampen liegt in der Lebensdauer. Während handelsübliche Glühbirnen Betriebsdauern von etwa 1500 h erreichen, überstehen LEDs mehrere 10000 h.^[47,48] Außerdem benötigen weiße LEDs zur Emission der gleichen Lichtmenge deutlich weniger Energie als herkömmliche Glühbirnen. In Deutschland werden etwa 8 % der elektrischen Energie von Lichtquellen verbraucht. Gelänge es, sämtliche Glühbirnen durch hocheffiziente weiße LEDs zu ersetzen, ließen sich bis zu 70 % dieser Energie einsparen. Sie kommen zudem ohne umweltbedenkliches Quecksilber aus, dem nach wie vor große Bedeutung in Metalldampflampen zukommt.^[47]

GaN ist mit In bzw. Al dotierbar; in Abhängigkeit von der Dotierung ändert sich der *band-gap*. Dadurch kann die Emissionswellenlänge von grün bis ins UV eingestellt werden.^[190]

Reines GaN weist bei Raumtemperatur einen *band-gap* von 3.4 eV^[191] entsprechend einer Wellenlänge von 360 nm auf. Durch Mischkristallbildung mit Indiumnitrid (*band-gap*: 1.9 eV) lassen sich Emissionswellenlängen zwischen 360 und 650 nm einstellen, mit AlN (*band-gap*: 6.2 eV) sind Emissionswellenlängen zwischen 200 und 360 nm zugänglich.

Zur Erzeugung weißen Lichts auf Basis einer blauen LED werden unterschiedliche Konzepte diskutiert. Alle basieren auf der Anregung von Leuchtstoffen, die sich gut mit blauem bzw. ultraviolettem Licht anregen lassen. Aus dem in Abbildung 3-7 gezeigten Farbdigramm ist ersichtlich, dass sich weißes Licht durch Kombination einer blauen LED mit einem gelben Leuchtstoff erzeugen lässt. Hierbei sind jedoch nur Farbtöne auf der Verbindungsgeraden beider Farbpunkte realisierbar. Einen deutlich größeren Farbbereich kann man durch ein Drei-Farben-Konzept abdecken. Hierbei kombiniert man entweder eine blaue LED mit einem roten und einem grünen Leuchtstoff bzw. eine blaue oder im UV emittierende LED mit einem roten, grünen und blauen Leuchtstoff (Abbildung 3-8).^[192]

In dieser Arbeit wurde das Konzept der Erzeugung weißen Lichts durch Kombination einer blauen (In,Ga)N-LED mit einem orangen und grünen Leuchtstoff verfolgt. Abbildung 3-9 zeigt den schematischen Aufbau einer weißen LED. Die beiden Leuchtstoffe umhüllen in einer Kunststoffmatrix die blaue LED. Die Anregung durch die LED sollte zwischen 430 und 460 nm erfolgen; die gewünschte Emission der orangen Komponente lag zwischen 590 und 630 nm, und die grüne sollte zwischen 520 und 560 nm emittieren.

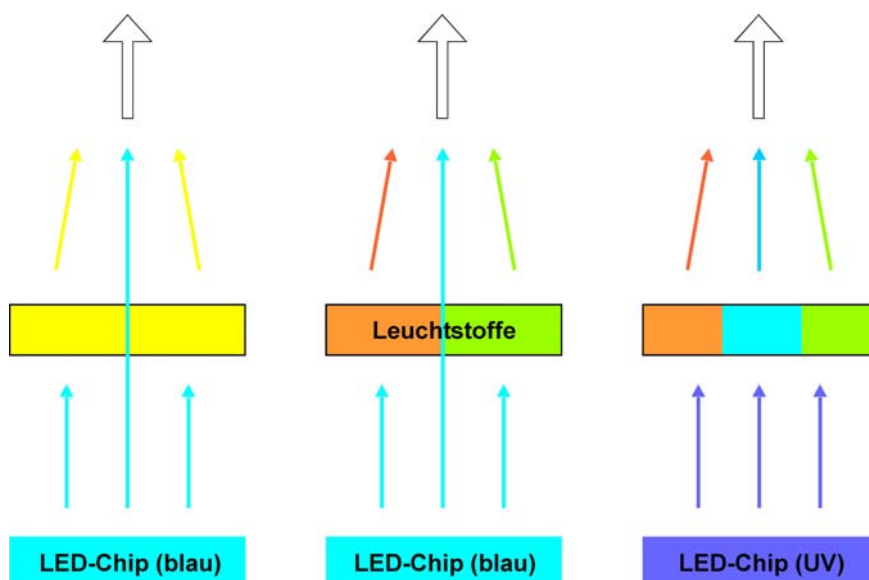


Abbildung 3-8: Prinzipien zur Erzeugung weißen Lichts mit Hilfe von LEDs.

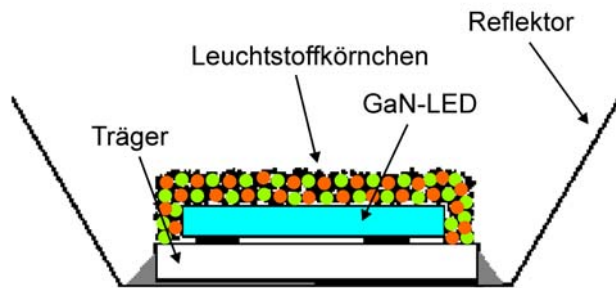


Abbildung 3-9: Schematischer Aufbau einer weißen LED (Darstellung in Anlehnung an Lit. [48]).

Bei den auf dem Prinzip der Erzeugung weißen Lichts durch Anregung zweier Leuchtstoffe durch eine blaue LED wurden von der Industrie zunächst als roter Leuchtstoff synthetisch gut zugängliche dotierte Erdalkalisulfide, z. B. SrS:Eu^{2+} ($\lambda_{\text{em}} = 616 \text{ nm}$),^[192,193] bzw. als grüner Leuchtstoff ein dotiertes Erdalkalithiogallat, z. B. $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ ($\lambda_{\text{em}} = 535 \text{ nm}$),^[192,194,195] ins Auge gefasst. Schlechte thermische Stabilität sowie die Hydrolyse-Empfindlichkeit beider Verbindungen^[196,197] erschweren eine breite Anwendung jedoch nachhaltig. Ein weiterer Nachteil besteht in der Synthese, bei der das aus ökologischer Sicht problematische H_2S Verwendung findet.^[198–200]

Nitridosilicate und Oxonitridosilicate weisen eine hohe thermische und chemische Stabilität auf. Ein Ziel dieser Dissertation war deshalb die Identifizierung geeigneter Leuchtstoffe, die im orangen bzw. grünen Spektralbereich emittieren.

3.6 Gitterenergetische Rechnungen nach dem MAPLE-Konzept

Zur Kontrolle der Zuordnung von Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff auf kristallographische Lagen eignen sich MAPLE-Berechnungen,^[201–203] die allein die elektrostatischen Wechselwirkungen in einem Ionenkristall berücksichtigen. Hierbei wird für jedes Ion ein partieller MAPLE-Wert ermittelt. Für jede Ionensorte liegen diese Werte in charakteristischen empirisch ermittelten Bereichen. Die in dieser Arbeit angegebenen Bereiche für O^{2-} , N^{3-} , Si^{4+} , Eu^{2+} und Ln^{3+} wurden von *Köllisch* aus zahlreichen Daten von Nitridosilicaten, Sialonen und Sialonen bestimmt.^[204] Den dominierenden Einfluss haben dabei natürlich die Ladung und der Abstand zu benachbarten Ionen und untergeordnet zusätzlich die Koordinationszahl. In Kombination mit diesen Wertebereichen und Neutronenbeugungsexperimenten konnten *Köllisch* und *Lauterbach* zeigen,^[83,205] dass schon allein aufgrund plausibler MAPLE-Werte kristallographischen Positionen, auf denen entweder N^{3-} oder O^{2-} bzw. Si^{4+} oder Al^{3+} zur Disposition standen, eindeutig Elemente zugewiesen werden können; im Falle fehlender O/N- bzw. Si/Al-Ausordnung liegen die partiellen MAPLE-Werte zwischen den empirisch ermittelten Erwartungsbereichen der entsprechenden Ionen.

Größere Ionenradien führen (am Beispiel von Fluorit) gemäß Gleichung 3-2^[206] zu kleineren partiellen MAPLE-Werten.

$$\text{MAPLE}(\text{Ca}^{2+})_{\text{CaF}_2} = \frac{\text{const.} \cdot \text{PMF}(\text{Ca}^{2+})_{\text{CaF}_2}}{d_{\text{Ca-F}}} \quad \text{Gleichung 3-2}$$

PMF partieller Madelungfaktor^[206]
 $d_{\text{Ca-F}}$ Abstand Ca–F

Die Aussage, ob das gesamte Strukturmodell elektrostatisch konsistent ist, entnimmt man dem Gesamt-MAPLE-Wert, der sich additiv aus den MAPLE-Werten bereits bekannter und wohldefinierter und -charakterisierter Verbindungen ergeben muss.

3.7 Bindungslängen-/Bindungsstärken-Korrelation

Zur Interpretation und Bewertung von Bindungslängen in Kristallstrukturen kann das Bindungslängen/Bindungsstärken Konzept verwendet werden. Historisch ist dieses Konzept aus dem Bindungsgrad hervorgegangen, den *Pauling*^[207] hauptsächlich auf Metalle und intermetallische Phasen anwandte. *Byström* und *Wilhem*^[208] dehnten das Konzept der Valenzsumme auf Oxide aus, bevor *Brown*^[209] bzw. *Brese* und *O'Keeffe*^[210] es allgemein gültig für eine Vielzahl von Verbindungsklassen einführten. Die Korrelation von Bindungslängen und Bindungswerten erlaubt eine Vorhersage von Bindungsabständen in Festkörperverbindungen bei gegebenen Valenzen. Im umgekehrten Fall können mit Hilfe von Bindungslängen Valenzsummen berechnet und zur Überprüfung und Interpretation einer Kristallstruktur verwendet werden. Die Bindungswert v_{ij} einer Bindung zwischen den Atomen i und j berechnet sich nach *Brese* und *O'Keeffe*^[210] durch Gleichung 3-3.

$$v_{ij} = \exp\left[\frac{(R_{ij} - d_{ij})}{b}\right] \quad \text{Gleichung 3-3}$$

v_{ij} Bindungswert
 R_{ij} Parameter der Bindungswert
 d_{ij} Bindungslänge Atom i zu Atom j
 b Konstante (37 pm)

Die Konstante b wurde von *Brown* und *Altermatt*^[209] auf einen Wert von 37 pm bestimmt. Der Bindungswertparameter R_{ij} , der aus bekannten Verbindungen empirisch ermittelt wurde, ist für jede Elementkombination charakteristisch und nahezu vollständig in Tabellen verfügbar.^[210] Die Valenzsumme V_i summiert die Valenzen v_{ij} aller von Atom i ausgehenden Bindungen (Gleichung 3-4).

$$V_i = \sum_j v_{ij}$$

Gleichung 3-4

3.8 Ladungsverteilung (CHARDI)

Basierend auf dem MAPLE-Konzept (Madelung Part of Lattice Energy)^[201-203] stellt das CHARDI-Konzept (*Charge Density in Solids*)^[211,212] eine Kombination von Paulings Bindungsgrad^[207] und den effektiven Koordinationszahlen (ECoN) dar. MAPLE beruht auf einer ionischen Betrachtungsweise von Kristallstrukturen. Die Ladungsverteilung im Festkörper ergibt sich dabei aus den effektiven Koordinationszahlen (ECoN), die auf der Basis von vorgegebenen Ionenradien und Ladungswerten über die mittleren effektiven Ionenradien (MEFIR) errechnet werden. Das CHARDI-Konzept berücksichtigt dabei Anionen-Anionen-Wechselwirkungen und bei Verbindungen mit großen Kationen auch die Kontakte der Kationen untereinander.

$$Q_{\text{Kation}} = - \sum_i \sum_j \Delta q(ij \rightarrow k)_{\text{Kation}}$$

Gleichung 3-5

$$Q_{\text{Anion}} = - \sum_k \Delta q(k \rightarrow ij)_{\text{Anion}}$$

Gleichung 3-6

$\Delta q(ij \rightarrow k)_{\text{Kation}}$	Ladungsverteilung des Kations K_{ij} in Bezug auf das Anion A_k
$\Delta q(k \rightarrow ij)_{\text{Anion}}$	Ladungsverteilung des Anions A_k im Bezug auf das Kation K_{ij}
i	das i-te Kation
j	kristallographische Lage
k	das k-te Anion

Mit Hilfe des gewichteten durchschnittlichen Abstandes $d(ij \rightarrow k)$ der Kationen K_i mit der kristallographischen Lage j zu den Anionen A_k wird der Beitrag $\Delta E(ij \rightarrow k)$ zur effektiven Koordinationszahl (ECoN) berechnet. Die Summation über diese Beiträge liefert eine partielle effektive Koordinationszahl $\Delta(\text{ECoN})$ für jedes Anion A_k als Ligand des Kations K_{ij} . Unter Berücksichtigung der Anzahl der K_{ij} umgebenden Anionen A_k ergibt sich daraus ein Beitrag zur Ladungsverteilung $\Delta q(ij \rightarrow k)_{\text{Kation}}$ des Kations. Nach Gleichung 3-5 wird durch die Summation über i und j die Ladung Q_{Kation} des Kations K_{ij} erhalten. Analog dazu wird mit Gleichung 3-6 die Ladung Q_{Anion} des Anions A_k berechnet.

3.9 Verwendete Ausgangssubstanzen

3.9.1 Herkunft kommerzieller Edukte und verwendeter Gase

Die Bezugsquellen der verwendeten Ausgangsmaterialien und Gase sind mit der jeweiligen Reinheit in Tabelle 3-4 angegeben.

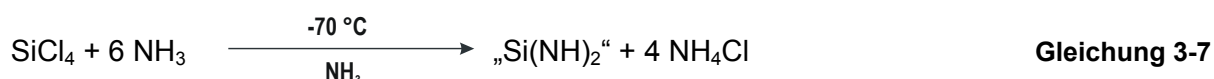
Tabelle 3-4: Herkunft und Reinheit der verwendeten kommerziellen Chemikalien und Gase.

	Bezugsform, Reinheit	Bezugsquelle
Eu	Dendriten (Ar–Ampullen), 99.9 %	ABCR
Ca	Dendriten, 99.997 %	ABCR
Sr	Dendriten (Ar–Ampullen), 99.95 %	ABCR
Ba	Dendriten (Ar–Ampullen), 99.9 %	ABCR
Ho	Pulver (Ar–Ampullen), 99.95 %	ABCR
Er	Pulver (Ar–Ampullen), 99.9 %	ABCR
Tb	Pulver (Ar–Ampullen), 99.95 %	ABCR
Yb	Pulver (Ar–Ampullen), 99.9 %	ABCR
EuF ₃	Pulver, 99.99 %	Aldrich
Gd ₂ (CO ₃) ₃ ·nH ₂ O	Pulver, 99.99 %	STREM
Er ₂ (CO ₃) ₃ ·nH ₂ O	Pulver, 99.99 %	STREM
SrCO ₃	Pulver, > 99 %	chempur
Eu ₂ O ₃	Pulver, > 99.99 %	chempur
SiCl ₄	> 98 %	VWR International (Merck)
Silicagel (Blaugel)		VWR International (Merck)
Sicapent		VWR International (Merck)
Titanschwamm		Johnson Matthey
BTS–Katalysator		Fluka
KOH	Plätzchen, > 85 %	VWR International (Merck)
Ar	Reinheit 4.8 (99.98 %)	Messer-Griessheim
N ₂	Reinheit 4.8 (99.98 %)	Messer-Griessheim
NH ₃	Reinheit 3.8 (99.8 %)	Messer-Griessheim

3.9.2 Siliciumdiimid „Si(NH)₂“

3.9.2.1 Synthese

Das bei den Hochtemperatursynthesen als Silicium- und Stickstoffquelle dienende Siliciumdiimid wurde gemäß Gleichung 3-7 nach einer modifizierten Versuchsvorschrift basierend auf der Synthesemethode von *Lange* hergestellt.^[213]



Unter Kühlung über einer Ethanol/Trockeneis-Mischung (−70 °C) wurden in einem Dreihalskolben 150 ml (6.8 mmol) getrocknetes NH₃ einkondensiert. Daraufhin wurden über ein Septum 20 ml (0.18 mol) SiCl₄ innerhalb von 30 min langsam zugegeben. Nach dem weiteren Rühren der Reaktionsmischung (2 h, −70 °C) wurde das NH₃ durch Erwärmen auf Raumtemperatur entfernt.

Zum Sublimieren des Nebenprodukts NH₄Cl wurde das nach dem Trocknen im Vakuum bei 60 °C erhaltene farblose, pulverige Produkt in einem bei 1000 °C im Vakuum ausgeheizten Quarzglasschiffchen unter strömendem Ammoniak mit einer Heizrate von 3 °C/min auf 300 °C erhitzt und 2 h bei dieser Temperatur gehalten. Anschließend wurde die Probe mit einer Heizrate von 5 °C/min auf 600 °C erhitzt. Nach weiteren 3 h bei 600 °C ließ man den Ofen auf Raumtemperatur abkühlen.

Die formale Summenformel „Si(NH)₂“ wird in dieser Arbeit in Anführungszeichen gesetzt, weil erste Untersuchungen darauf hindeuten, dass im erhaltenen Reaktionsprodukt nicht, wie die Summenformel Si(NH)₂ andeutet, ausschließlich NH-Gruppen vorliegen.^[214]

3.9.2.2 IR–spektroskopische Charakterisierung

Vom erhaltenen farblosen Produkt wurden IR–Spektren im Wellenzahlenbereich von 4000 bis 400 cm^{−1} in einer KBr-Matrix vor und nach dem Erhitzen im NH₃-Strom auf 600 °C aufgenommen. Abbildung 3-10 zeigt die Gegenüberstellung beider Spektren.

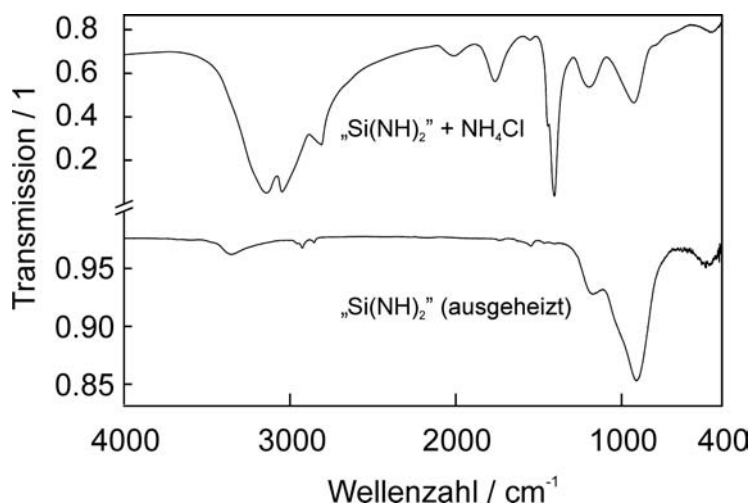


Abbildung 3-10: IR-Spektren des Rohproduktes (oben) und von „Si(NH)₂“ (unten) im Bereich von 4000 – 400 cm⁻¹ (KBr-Matrix).

In Tabelle 3-5 werden die beobachteten Banden den Literaturdaten von *Jacobs*^[127] (Siliciumdiimid) und *Harvey*^[215] (NH₄Cl) gegenübergestellt. Es ergibt sich eine gute Übereinstimmung.

Tabelle 3-5: Vergleich der Wellenzahlen / cm⁻¹ der beobachteten IR-Banden in „Si(NH)₂“ (Rohprodukt bzw. nach dem Erhitzen im NH₃-Strom) mit den Daten von *Jacobs*^[127] bzw. *Harvey*^[215]

Absorptionen („Si(NH) ₂ “+NH ₄ Cl)	Absorptionen („Si(NH) ₂ “, erhitzt)	Bandenlage / cm ⁻¹ , <i>Jacobs</i> (Si(NH ₂))	Bandenlage / cm ⁻¹ , <i>Harvey</i> (NH ₄ Cl)
3400 – 3000	3354	3320	
3141	–		3100
3047	–		3049
2810	–		2840
2011	–		2022
1763	–		1791
1552	1547	1560	
1404	–		1401
1196	1174	1200	
927	911	900	
466	495	485	

4 Nitridosilicate

4.1 $M_2[\text{Si}_5\text{N}_8]$ mit $M = \text{Eu}, \text{Sr}, \text{Ba}$ – optische Eigenschaften und Magnetismus

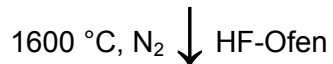
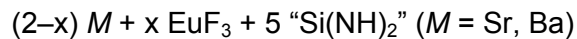
4.1.1 Einleitung

Strontium- und Barium-Verbindungen werden häufig als Wirtsgitter für Leuchtstoffe verwendet, die Eu^{2+} als Aktivator enthalten. Dies ergibt sich zum einen aus der gleichen Ladung der enthaltenen Metallionen, und zum anderen aus der ähnlichen Ionenradien von Sr^{2+} , Ba^{2+} und Eu^{2+} . Eu^{2+} ist aufgrund seiner breitbandigen Emission ein attraktiver Aktivator für Anwendungen in der Beleuchtungstechnik. Weitere Anwendungen finden sich in den einleitenden Kapiteln dieser Arbeit (vgl. Kapitel 3.3).

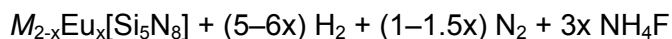
Kürzlich wurden in unserer Arbeitsgruppe die Kristallstrukturen der isotypen Verbindungen $M_2[\text{Si}_5\text{N}_8]$ mit $M = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Eu}$ von *Schlieper*^[123] und *Huppertz*^[119] aufgeklärt. Ausgehend von Untersuchungen an $\text{Eu}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]$ zur Klärung der magnetischen Eigenschaften und des Valenzzustandes von Eu standen Messungen zu den optischen Eigenschaften der mit Eu^{2+} dotierten Verbindungen $M_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$ mit $M = \text{Sr}, \text{Ba}$ im Zentrum der in diesem Kapitel dargelegten Arbeiten. Dabei wurde zunächst die von *Huppertz* erstmals beschriebene nicht-linear-optische Eigenschaft der Zwei-Photonen-Absorption von $\text{Eu}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]$ anhand der Mischkristallreihe $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x[\text{Si}_5\text{N}_8]$ in Abhängigkeit von der Eu-Konzentration untersucht. Diese und die Untersuchungen zur Fluoreszenz wurden in Kooperation mit dem Arbeitskreis *Seilmeier*, Lehrstuhl für Experimentalphysik III, Universität Bayreuth, und den Philips Forschungslaboratorien, Aachen, durchgeführt. Das Ziel dieser Arbeiten war die Identifizierung eines möglichen neuen Hochleistungs-Leuchtstoffs zum Einsatz in weißen LEDs.

4.1.2 Synthese

Die Synthese der Mischkristallreihe $M_{2-x}\text{Eu}_x[\text{Si}_5\text{N}_8]$ mit $M = \text{Sr}, \text{Ba}$ erfolgte im Hochfrequenzofen unter Stickstoffatmosphäre gemäß Gleichung 4-1.



Gleichung 4-1



Stellvertretend für die Synthesevorschrift aller anderen Phasen dieser Mischkristallreihe wird nachfolgend die für $\text{Sr}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$ (Dotierung: 2.2 % Eu^{2+}) angegeben.

Unter Argonatmosphäre (Glove-Box) wurden in einem Wolfram-Tiegel 101.4 mg (2.04 mmol) Siliciumdiimid mit 70.0 mg (0.799 mmol) Strontium (geraspelt) und 3.8 mg (0.018 mmol) EuF_3 vermengt. Anschließend wurde der Tiegel unter Stickstoffatmosphäre im Reaktor des Hochfrequenzofens innerhalb von 5 min auf $900 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt, auf dieser Temperatur 25 min gehalten, daraufhin innerhalb von 2 h auf $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt und dort 10 h gehalten. Anschließend wurde in 1 h auf $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ und schließlich innerhalb von 30 min auf Raumtemperatur abgekühlt.

Zur Darstellung von $\text{Eu}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]$ wurden in einem Wolfram-Tiegel 99.8 mg (2.01 mmol) Siliciumdiimid mit 133.4 mg (0.878 mmol) Europium (geraspelt) eingewogen und dem gleichen Syntheseprogramm unterworfen.

Die Produkte fielen als orangegelbe bis intensiv rote, grobkristalline Pulver an. Überschüssiges Metall verdampfte aus dem Reaktionsgemenge und schlug sich an der gekühlten Innenwand des Reaktors als Metallspiegel nieder.

Die an ausgewählten Proben durchgeführten EDX-Messungen lieferten molare Verhältnisse Sr : Si bzw. Ba : Si, die in guter Übereinstimmung mit dem erwarteten Verhältnis von 2:5 standen. Die geringen Mengen Eu ließen sich mit dieser analytischen Sonde jedoch nicht nachweisen.

4.1.3 Rietveld-Verfeinerung der Gitterkonstanten

Zur Überprüfung der Reinheit der kristallinen Produkte wurden die Pulverdiffraktogramme der isotypen Verbindungen $\text{Sr}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$, $\text{Ba}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$ und $\text{Eu}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]$ indiziert und anschließend einer Rietveld-Verfeinerung unterworfen. Neben 17 Profilparametern wurden die Gitterparameter verfeinert. Die Literaturdaten (Gitterparameter sowie die Ortsparameter der Atome) der drei Verbindungen^[119,123] werden im Anhang in Kapitel 11.1 aufgeführt. Die Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen mit dem Programm GSAS^[63] finden sich in Tabelle 4-1; die Übereinstimmung der verfeinerten Gitterparameter mit den Literaturdaten ist gut. Die Gitterparameter von $\text{Ba}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$ (Dotierung: 5 %) sind aufgrund der Dotierung mit Eu^{2+} etwas kleiner als die für $\text{Ba}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]$ angegebenen. Die den Rietveld-Verfeinerungen zugrunde liegenden Pulverdiffraktogramme werden in den Abbildungen 4—1 bis 4—3 gezeigt. Die Gitterparameter nehmen erwartungsgemäß mit der Größe der Kationen in der Reihe $\text{Sr}_2[\text{Si}_5\text{N}_8] \approx \text{Eu}_2[\text{Si}_5\text{N}_8] < \text{Ba}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]$ zu.

Tabelle 4-1: Gitterparameter von $\text{Sr}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$ (Dotierung: 2.5 %), $\text{Ba}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$ (Dotierung: 5 %) und $\text{Eu}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]$ (Rietveld-Verfeinerung) sowie Gütefaktoren der Rietveld-Verfeinerung

$\text{Sr}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$	Raumgruppe	$Pmn2_1$ (Nr. 31)
	Gitterparameter	$a = 570.98(4)$ pm $b = 682.07(5)$ pm $c = 933.58(6)$ pm
	Gütefaktoren	$V = 363.59(4) \cdot 10^6$ pm ³ $R_P = 0.056$ $wR_P = 0.069$ $R_F = 0.079$ $R_F^2 = 0.091$ $\chi^2 = 0.76$
	Profilparameter	17
	Zahl der Reflexe	180 ($2\theta_{max} = 90.0^\circ$, Cu-K α_1)
$\text{Ba}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$	Raumgruppe	$Pmn2_1$ (Nr. 31)
	Gitterparameter	$a = 578.14(2)$ pm $b = 695.65(2)$ pm $c = 938.54(3)$ pm
	Gütefaktoren	$V = 377.47(2) \cdot 10^6$ pm ³ $R_P = 0.054$ $wR_P = 0.073$ $R_F = 0.059$ $R_F^2 = 0.100$ $\chi^2 = 3.30$
	Profilparameter	17
	Zahl der Reflexe	633 ($2\theta_{max} = 60.0^\circ$, Mo-K α)
$\text{Eu}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]$	Raumgruppe	$Pmn2_1$ (Nr. 31)
	Gitterparameter	$a = 571.35(1)$ pm $b = 681.94(2)$ pm $c = 933.73(2)$ pm
	Gütefaktoren	$V = 363.81(2) \cdot 10^6$ pm ³ $R_P = 0.031$ $wR_P = 0.039$ $R_F = 0.071$ $R_F^2 = 0.094$ $\chi^2 = 0.64$
	Profilparameter	17
	Zahl der Reflexe	615 ($2\theta_{max} = 60.0^\circ$, Mo-K α)

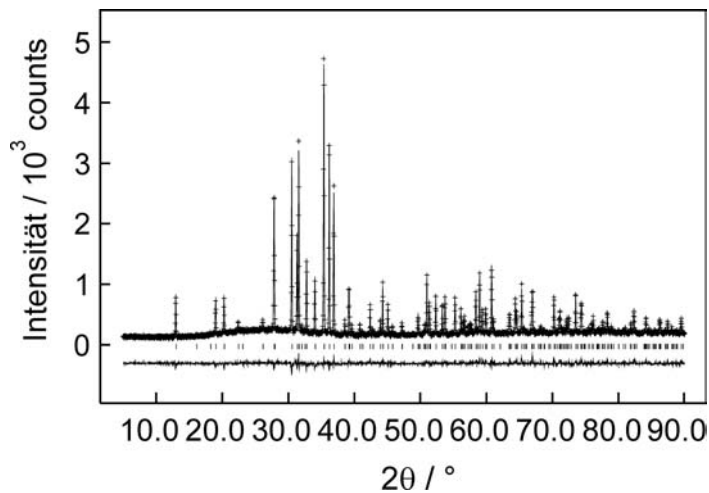


Abbildung 4-1: Beobachtetes (Kreuze) und berechnetes (Linie) Röntgenpulverdiffraktogramm sowie Differenzprofil der Rietveld-Verfeinerung von Sr₂[Si₅N₈]:Eu²⁺ (Cu-Kα₁-Strahlung). Die Reihe vertikaler Striche gibt die möglichen Reflexpositionen der verfeinerten Phase an.

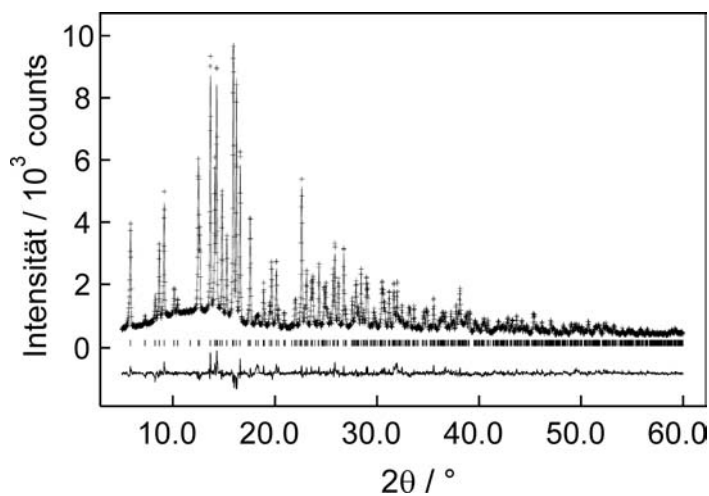


Abbildung 4-2: Beobachtetes (Kreuze) und berechnetes (Linie) Röntgenpulverdiffraktogramm sowie Differenzprofil der Rietveld-Verfeinerung von Ba₂[Si₅N₈]:Eu²⁺ (Mo-Kα-Strahlung). Die Reihe vertikaler Striche gibt die möglichen Reflexpositionen der verfeinerten Phase an.

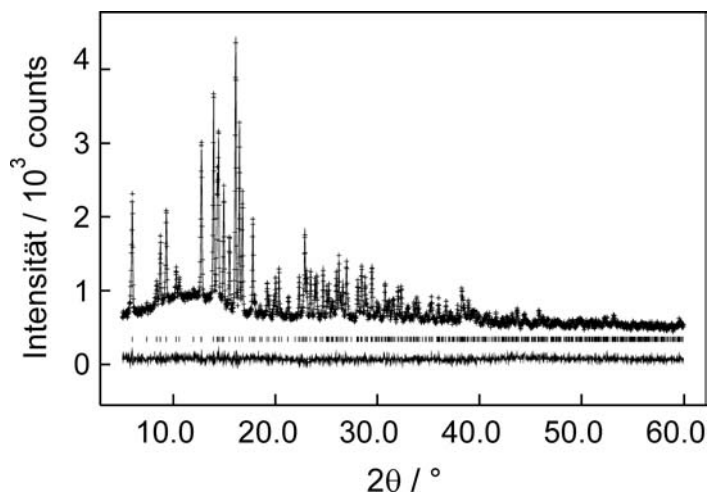


Abbildung 4-3: Beobachtetes (Kreuze) und berechnetes (Linie) Röntgenpulverdiffraktogramm sowie Differenzprofil der Rietveld-Verfeinerung von Eu₂[Si₅N₈] (Mo-Kα-Strahlung). Die Reihe vertikaler Striche gibt die möglichen Reflexpositionen der verfeinerten Phase an.

4.1.4 Beschreibung der Kristallstruktur und Koordination der Kationen

Die Kristallstrukturen von $M_2[\text{Si}_5\text{N}_8]$ mit $M = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Eu}$ wurden erstmals in unserer Arbeitsgruppe von *Schlieper* und *Huppertz* gelöst und beschrieben;^[119,123] im Anhang in Kapitel 11.1.4 werden die Daten einer Einkristallstrukturbestimmung aufgeführt, die an einem mit Eu^{2+} dotierten Einkristall der Zusammensetzung $\text{Ba}_{1.74}\text{Eu}_{0.26}[\text{Si}_5\text{N}_8]$ durchgeführt wurde; Ziel dieser Untersuchung war die Klärung der Frage, ob die Eu-Atome in den dotierten Phasen eine der kristallographisch unterschiedlichen Metall-Lagen bevorzugen. Die der Literatur entnommenen kristallographischen Daten der drei ternären Nitridosilicate sind ebenfalls im Anhang in Kapitel 11.1 zu finden. Die Strukturbeschreibung der isotypen Verbindungen $M_2[\text{Si}_5\text{N}_8]$ mit $M = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Eu}$ erfolgt am Beispiel von $\text{Eu}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]$.

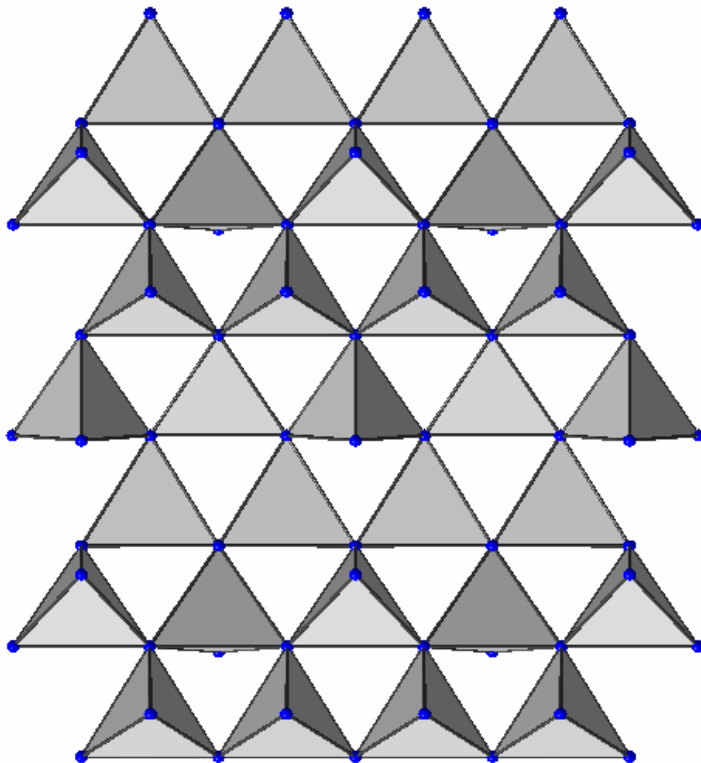


Abbildung 4-4: Gewellte Dreier-Ring-Schichten kondensierter SiN_4 -Tetraeder; die SiN_4 -Tetraeder werden als geschlossene Polyeder dargestellt (Blick entlang $[010]$).

$\text{Eu}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]$ kristallisiert in der nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppe $Pmn2_1$ (Nr. 31) und besteht im Festkörper aus einem dreidimensionalen Netzwerk allseitig eckenverknüpfter SiN_4 -Tetraeder, in dessen Hohlräumen die Eu^{2+} -Ionen positioniert sind.

Senkrecht $[010]$ sind SiN_4 -Tetraeder zu gewellten Schichten aus Dreieringen kondensiert (Abbildung 4-4). Entlang $[010]$ werden diese gewellten Schichten durch SiN_4 -Tetraeder senkrecht dazu verknüpft (Abbildung 4-5). Hierdurch entstehen Röhren aus Vierer- bzw. Sechser-Ringen entlang $[100]$.

Die Stickstoffatome N1, N2 und N3 verknüpfen zwei Si-Atome, und die N-Atome N4, N5 und N6 verknüpfen jeweils drei Siliciumatome miteinander gemäß ${}^3_{\infty}[(Si_5^{[4]}N_4^{[2]}N_4^{[3]})^{4-}]$.

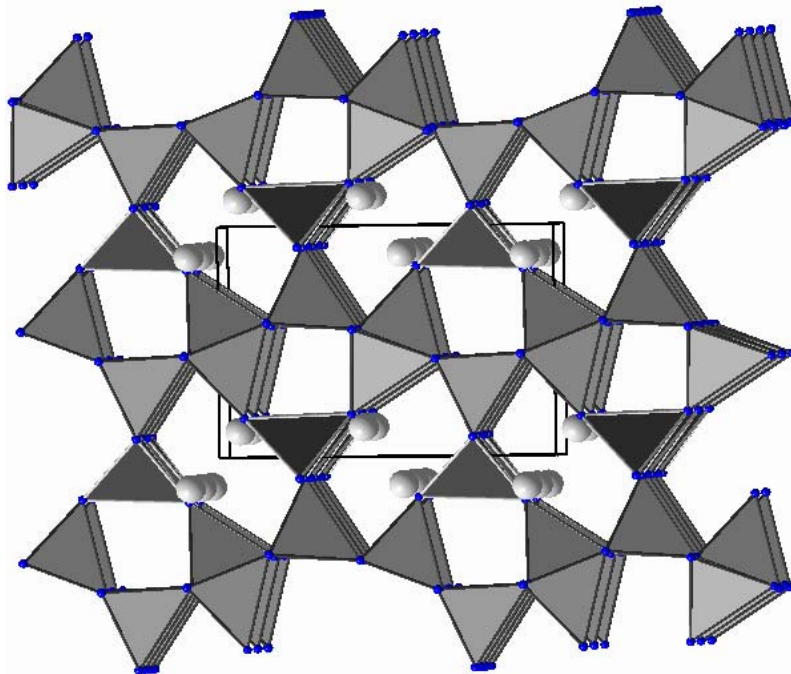


Abbildung 4-5: Verknüpfung der gewellten Dreier-Ring-Schichten kondensierter SiN_4 -Tetraeder (hellgrau) über weitere SiN_4 -Tetraeder (dunkelgrau) entlang [010]; die SiN_4 -Tetraeder werden als geschlossene Polyeder, die Eu-Atome als graue Kugeln dargestellt (Blick entlang [100]).

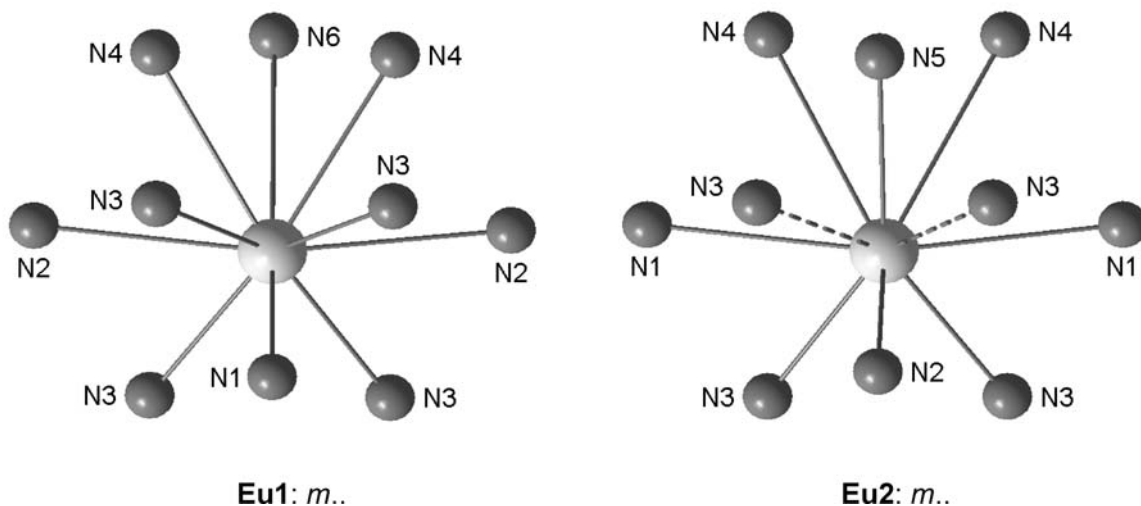


Abbildung 4-6: Koordination der beiden kristallographisch unterschiedlichen Eu-Atome (links Eu1, rechts Eu2); die gestrichelt eingezeichneten Bindungen Eu-N sind signifikant länger als alle anderen Koordinationsabstände Eu-N; die Lage-Symmetrien der Eu-Lagen sind angegeben.

In den entstehenden Sechser-Ring-Röhren werden gemäß Abbildung 4-5 die Eu-Atome auf zwei kristallographisch unterschiedlichen Lagen positioniert. Die Eu-Atome sind in $Eu_2[Si_5N_8]$ zehnfach (verzerrt vierfach überkappt antiprismatisch) bzw. 8+2-fach (verzerrt vierfach überkappt prismatisch) koordiniert. Die beiden sich ergebenden Koordinationspolyeder

werden in Abbildung 4-6 dargestellt; einen erweiterten Strukturausschnitt zweier benachbarter Metallatome zeigt Abbildung 4-7.

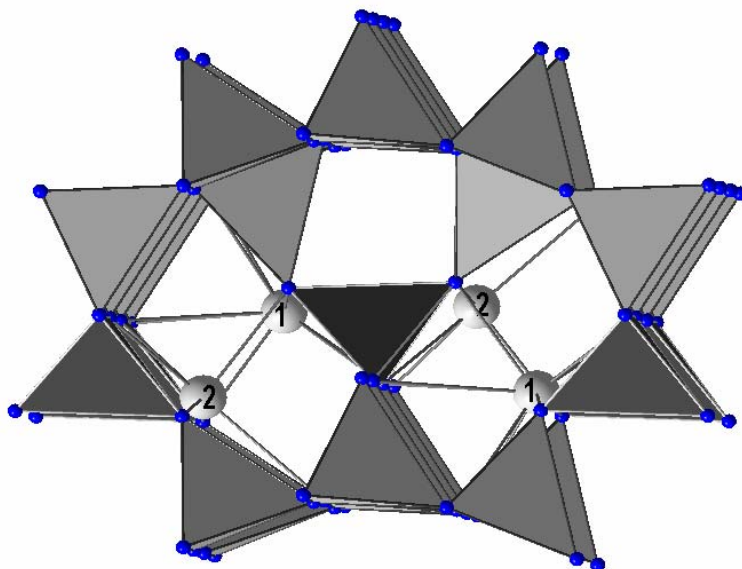


Abbildung 4-7: Erweiterte Koordinationssphäre der Eu-Atome; die SiN_4 -Tetraeder werden als geschlossene Polyeder dargestellt (Blick entlang $[100]$).

Die wichtigsten interatomaren Abstände in den isotypen Verbindungen $M_2[\text{Si}_5\text{N}_8]$ mit $M = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Eu}$ sind den Tabellen 4—3 und 4—4 zu entnehmen. Die koordinierenden Stickstoffatome (Ionenradius in Nitriden:^[216] N^{3-} 144 pm) sind von den Eu-Atomen zwischen 252.9(8) und 324.6(6) pm entfernt; diese Abstände liegen gemäß den in Tabelle 4-2 angegebenen Ionenradien von Eu^{2+} im Bereich typischer Abstände. Die 341.7(6) pm von den Eu-Atomen entfernten N-Atome dürften keinen nennenswerten Beitrag zur Koordination liefern; dies wird durch die EHTB-MO-Rechnungen in Kapitel 4.1.6.6 bestätigt.

Tabelle 4-2: Ionenradien nach Shannon^[179] von Ba^{2+} , Sr^{2+} sowie Eu^{2+} in Abhängigkeit von der Koordinationszahl (CN) in pm

Kation	Ionenradius (CN = 8) / pm	Ionenradius (CN = 10) / pm
Ba^{2+}	142	152
Sr^{2+}	126	136
Eu^{2+}	125	135

Tabelle 4-3: Ausgewählte interatomare Abstände / pm in Eu₂[Si₅N₈] gemäß [119]; die mit einem Stern gekennzeichneten Abstände sind signifikant länger als alle anderen. Die hochgestellten Zahlen in eckigen Klammern geben die Zahl der direkt an die N-Atome gebundenen Si-Tetraederzentren an

(CN = 10)		(CN = 8+2)	
Eu(1) - N(1) ^[2]	252.9(8)	Eu(2) - N(2) ^[2]	255.4(6)
- N(3) ^[2] (2x)	272.4(5)	- N(3) ^[2] (2x)	258.9(6)
- N(2) ^[2] (2x)	289.3(1)	- N(1) ^[2] (2x)	289.0(7)
- N(4) ^[3] (2x)	297.5(4)	- N(5) ^[3]	290.2(5)
- N(3) ^[2] (2x)	315.8(6)	- N(4) ^[3] (2x)	323.5(4)
- N(6) ^[3]	324.6(6)	- N(3) ^[2] (2x)*	341.7(6)

Die kürzesten Abstände Eu–Eu liegen mit 341.7(1) pm deutlich oberhalb der Summe der Ionenradien. Im Mittel sind die Ba–N–Abstände erwartungsgemäß größer als die Eu–N–Abstände, während die Abstände Sr–N letzteren ähneln. In den dotierten Verbindungen sollte die Ligandenfeldaufspaltung der d-Niveaus der Eu²⁺-Ionen in Ba₂[Si₅N₈]:Eu²⁺ kleiner als in Sr₂[Si₅N₈]:Eu²⁺ sein.

Tabelle 4-4: Ausgewählte interatomare Abstände / pm in Sr₂[Si₅N₈] und Ba₂[Si₅N₈] gemäß [123]; M = jeweiliges Metallatom, die mit einem Stern gekennzeichneten Abstände sind signifikant länger als alle anderen

(CN = 8+2)	Sr ₂ [Si ₅ N ₈]	Ba ₂ [Si ₅ N ₈]	(CN = 10)	Sr ₂ [Si ₅ N ₈]	Ba ₂ [Si ₅ N ₈]
M(1) - N(5) ^[2]	257(1)	270.6(8)	M(2) - N(1) ^[2]	254.2(9)	267.7(7)
- N(2) ^[2] (2x)	262.7(6)	275.3(6)	- N(2) ^[2] (2x)	272.0(6)	282.3(6)
- N(4) ^[3]	286.1(6)	293.1(6)	- N(5) ^[2] (2x)	289.4(2)	293.0(1)
- N(1) ^[2] (2x)	289.1(2)	292.5(1)	- N(3) ^[3] (2x)	295.9(4)	300.4(4)
- N(3) ^[3] (2x)	323.1(4)	317.1(4)	- N(2) ^[2] (2x)	318.1(8)	316.0(7)
- N(2) ^[2] (2x)*	338.0(8)	341.8(7)	- N(6) ^[3]	323.0(6)	330.5(7)

In der im Anhang aufgeführten Einkristallstrukturbestimmung an einem mit Eu²⁺ dotierten Einkristall der Zusammensetzung Ba_{1.74}Eu_{0.26}[Si₅N₈] ergaben sich durch die gekoppelte Freigabe der Besetzungsfaktoren der Eu- und Ba-Atome während der Strukturverfeinerung für die beiden kristallographisch unterschiedlichen Metall-Lagen unterschiedliche relative Mischbesetzungen. Die Eu-Atome bevorzugen demnach die Lage mit der Koordinationszahl 8+2.

4.1.5 $\text{Eu}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]$

Die karminrote Verbindung $\text{Eu}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]$ kristallisiert in der nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppe $Pmn2_1$; das Fehlen eines Inversionszentrums konnte durch Messung der NLO-Eigenschaft der Zwei-Photonen-Absorption nachgewiesen werden.^[217] Ziel der in diesem Kapitel besprochenen Arbeiten war die Untersuchung der magnetischen Eigenschaften von $\text{Eu}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]$; EuO ordnet z. B. bei 70 K ferromagnetisch.^[160–162] Zusätzlich können magnetische Messungen Hinweise darauf liefern, dass der Anteil magnetisch aktiver Ionen an der Summenformel in einer Verbindung nicht korrekt ist. ^{151}Eu -Mößbauer-Untersuchungen sollten mögliche Unterschiede in der Koordinationssphäre der beiden kristallographisch unterscheidbaren Europium-Lagen aufdecken; sie eignen sich zudem zur eindeutigen Festlegung des Valenzzustandes von Eu, das sowohl als Eu^{2+} als auch als Eu^{3+} vorkommen kann. Die Überleitung zum anschließenden Kapitel bildet die Untersuchung der NLO-Eigenschaften an der Mischkristallreihe $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x[\text{Si}_5\text{N}_8]$ in Abhängigkeit von der Eu-Konzentration.

4.1.5.1 Magnetische Messungen

Abbildung 4-8 zeigt die Temperaturabhängigkeit der inversen magnetischen Suszeptibilität von $\text{Eu}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]$ bei einer magnetischen Flussdichte von 0.1 und 3 T. Oberhalb von 50 K wurde Curie-Weiss-Verhalten gemäß Gleichung 4-2 gefunden mit einem experimentell ermittelten magnetischen Moment von $7.67(5) \mu_{\text{B}}/\text{Eu}$; dieses Moment liegt nahe bei dem Wert freier Eu^{2+} -Ionen von $7.94 \mu_{\text{B}}$. Somit lässt sich $\text{Eu}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]$ mit den formalen Oxidationszahlen Eu^{2+} , Si^{4+} bzw. N^{3-} korrekt beschreiben. Aus der Extrapolation der Auftragung von χ^{-1} gegen T auf $\chi^{-1} = 0$ ergibt sich die paramagnetische Curie-Temperatur (Weiss-Konstante) zu $\Theta = 18(2) \text{ K}$.

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta}$$

Gleichung 4-2

- χ magnetische Suszeptibilität
- C Curie-Konstante
- Θ Curie-Temperatur (Weiss-Konstante)

Bei 70 K ordnet EuO ferromagnetisch.^[160–162] Kleine EuO -Verunreinigungen werden manchmal in intermetallischen Verbindungen, die Eu enthalten, gefunden.^[218,219] Bei der

Messung bei 3 T konnte kein Knick bei etwa 70 K, beobachtet werden; somit liegt ausschließlich $\text{Eu}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]$ vor

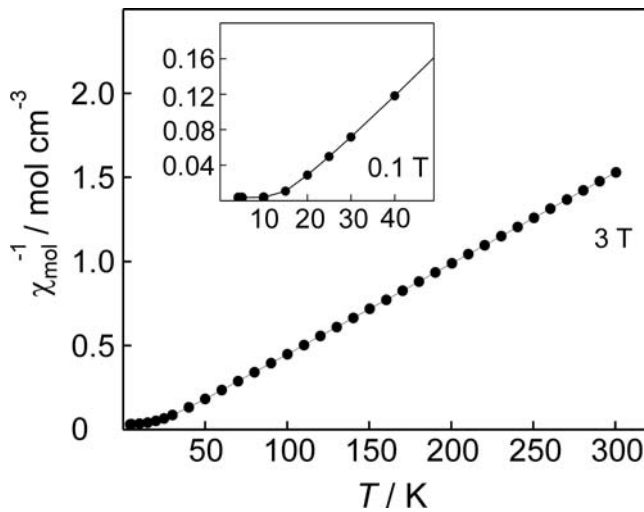


Abbildung 4-8: Magnetische Messungen an $\text{Eu}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$; Auftragung der bei 3 T gemessenen inversen magnetischen Suszeptibilität gegen die Temperatur im Bereich von 2 bis 180 K; das Fenster zeigt einen bei 0,1 T gemessenen Tieftemperaureausschnitt.

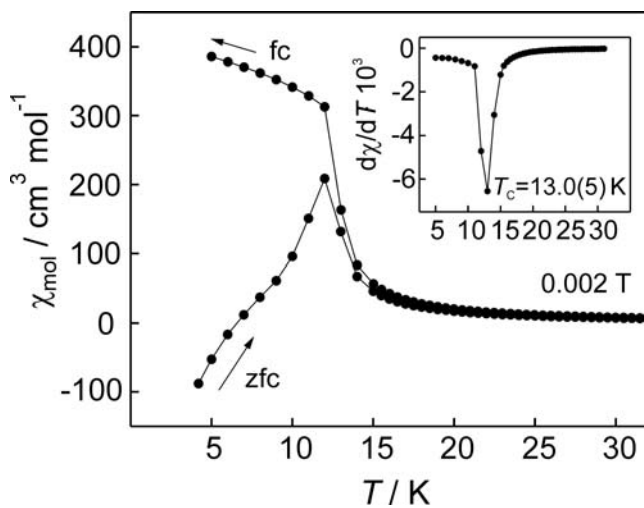


Abbildung 4-9: Magnetische Messungen an $\text{Eu}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]$; Auftragung der magnetischen Suszeptibilität gegen die Temperatur im Bereich von 4 bis 30 K gemessen im field-cooling (fc) bzw. zero-field-cooling-Modus (zfc); das Fenster zeigt die Ableitung $d\chi/dT$ im Bereich von 5 bis 30 K.

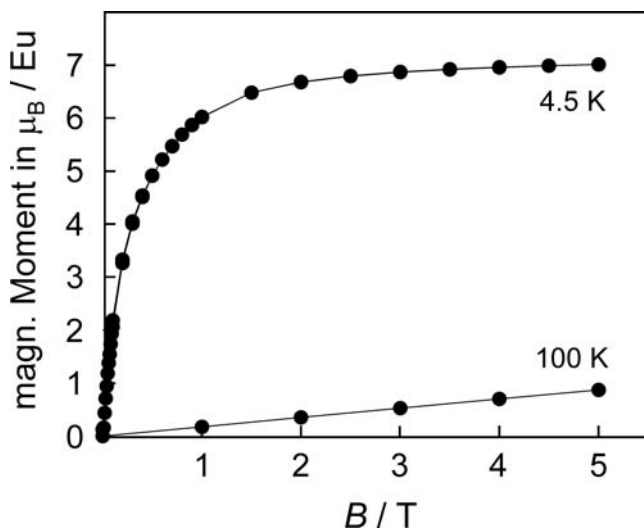


Abbildung 4-10: Magnetisierungsisothermen von $\text{Eu}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]$; Auftragung des magnetischen Moments pro Eu gegen die magnetische Feldstärke im Bereich von 0 bis 5 T bei 4,5 bzw. 100 K.

Bei tiefen Temperaturen ordnet $\text{Eu}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]$ ferromagnetisch. Die Curie-Temperatur von $T_c = 13.0(5) \text{ K}$ wurde durch eine *kink-point*-Messung bei einer magnetischen Flussdichte von 0,002 T durch Differenzierung $d\chi / dT$ bestimmt (Abbildung 4-9). Die gemessenen

Suszeptibilitätskurven, die nach dem Abkühlen ohne angelegtes magnetisches Feld (zfc-Modus; zfc = *zero field cooling*) und mit angelegtem magnetischem Feld (fc-Modus, fc = *field cooling*) aufgenommen wurden, unterscheiden sich deutlich; dies lässt sich wahrscheinlich mit Domänen-Effekten begründen. Die Messung im fc-Modus liefert deutlich höhere Magnetisierungen unterhalb T_C , weil sich beim langsamen Abkühlen unter die *Curie*-Temperatur deutlich größere Domänen ausbilden können.

Abbildung 4-10 zeigt die Magnetisierungsisothermen von $\text{Eu}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]$ bei 4.5 und 100 K. Bei 100 K beobachtet man den für einen Paramagneten typischen linearen Anstieg der Magnetisierung, während die Kurve bei 5 K deutlich steiler verläuft. Die Magnetisierungskurve zeigt keine Auffälligkeiten und nähert sich schon bei 2 T der Sättigung. Bei 5 T erreicht die Kurve mit $7.0(1) \mu_B/\text{Eu}$ exakt die maximal mögliche Sättigungsmagnetisierung von $7 \mu_B/\text{Eu}^{2+}$,^[69] somit ergibt sich unterhalb T_C eine fast vollständige parallele Ausrichtung der Spins. Aufgrund der sehr kleinen Hysterese und der fast vernachlässigbaren Koerzitivität und Remanenz kann man $\text{Eu}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]$ als einen sehr schwachen Ferromagneten bezeichnen. Eine Unterscheidung der beiden kristallographisch unterschiedlichen Eu-Lagen ist auf Basis der magnetischen Daten nicht möglich.

Die Hysterese der Magnetisierungskurven bei tiefen Temperaturen, das paramagnetische Moment sowie die Sättigungsmagnetisierungen bei tiefen Temperaturen sind mit den experimentell für antiferromagnetisches $\text{Eu}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ bestimmten vergleichbar (Kapitel 5.1.11).

4.1.5.2 ^{151}Eu -Mößbauer-Spektroskopie

Zum eindeutigen Nachweis des Valenzzustandes der Eu-Atome sowie der Lage der magnetischen Curie-Temperatur wurden die ^{151}Eu -Mößbauer-Spektren von $\text{Eu}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]$ gemessen. Abbildung 4-11 zeigt die ^{151}Eu -Mößbauer-Spektren von $\text{Eu}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]$ bei Temperaturen zwischen 298 K und 2 K. Die Spektren ließen sich mit einem einzigen Parametersatz anpassen, eine Unterscheidung der zwei kristallographisch unterschiedlichen Eu-Atome war nicht möglich.

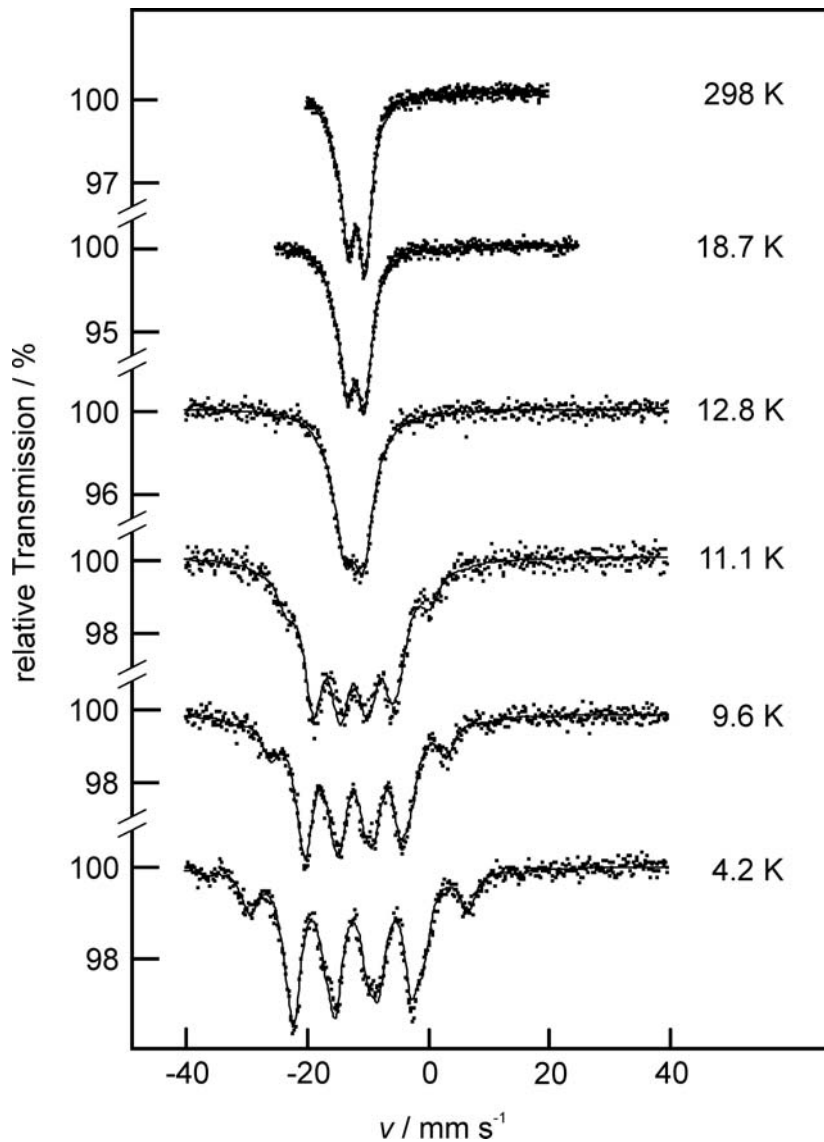


Abbildung 4-11: ¹⁵¹Eu-Mössbauer-Spektren von Eu₂[Si₅N₈] bei Temperaturen von 298 K bis 4.2 K.

Die Isomerieverschiebung δ von etwa -11.8 mm s^{-1} relativ zur Referenzsubstanz EuF₃ ist typisch für Eu(II)-Verbindungen; somit liegt ausschließlich zweiwertiges Eu²⁺ gemäß einer formalen ionischen Formulierung (Eu²⁺)₂[(Si⁴⁺)₅(N³⁻)₈] vor. Oberhalb der bei den magnetischen Messungen ermittelten ferromagnetischen Ordnungstemperatur von $T_C = 13 \text{ K}$ beobachtet man lediglich eine etwas asymmetrische Kern-Quadrupolaufspaltung von etwa 16.8 mm s^{-1} , die aus der recht niedrigen Lagesymmetrie der beiden kristallographischen Eu-Positionen (*m..*) und der damit einher gehenden stark anisotropen Elektronendichteverteilung um den Kern folgt.

Unterhalb der magnetischen Ordnungstemperatur findet man eine Aufspaltung in zahlreiche Linien, die auf starke Hyperfeinwechselwirkungen hinweisen. Das Hyperfeinfeld wurde bei 4.2 K zu $24.9(2) \text{ T}$ bestimmt. Dies liegt in der Größenordnung des Hyperfeinfeldes von magnetischem Eisen bei Raumtemperatur (33 T, vgl. Kapitel 2.2.4.3) und im typischen Bereich magnetisch geordneter Eu(II)-Verbindungen.^[218,220]

Tabelle 4-5: Parameter der Anpassung der Mößbauer-Spektren in Abhängigkeit von der Temperatur T ; ferner sind die Isomerieverschiebung δ , die Linienbreite Γ , die Quadrupolaufspaltung ΔE_Q , der Asymmetrieparameter η sowie das Hyperfeinfeld B angegeben

T / K	δ / mms^{-1}	Γ / mms^{-1}	$\Delta E_Q / \text{mms}^{-1}$	η	B / T
298	-11.82(5)	2.3(1)	16.8(2)	0.67(7)	0
18.7	-11.88(5)	2.5(1)	16.6(2)	0.73(9)	0
12.8	-11.9(1)	3.4(3)	16.8(2)	0.8(2)	0
11.1	-11.8(1)	3.4(3)	-3.10(6)	0	16.4(3)
9.6	-11.78(7)	2.9(2)	-3.10(4)	0	20.1(2)
4.2	-11.80(7)	2.5(1)	-3.36(3)	0	24.9(2)

Allerdings ist es unmöglich, zwei unterschiedliche Europiumumgebungen zu identifizieren. Die Spektren lassen sich jeweils durch einen einzigen Parametersatz (siehe Tabelle 4-5) anpassen und EHTB-MO-Rechnungen deuten darauf hin, dass nur die an zwei Siliciumatome gebundenen Stickstoffatome $\text{N}^{[2]}$ Beiträge zur Koordination der Eu^{2+} liefern. Die an drei Siliciumatome gebundenen $\text{N}^{[3]}$ haben demnach kaum Einfluss; Details zu diesen Rechnungen finden sich in Kapitel 4.1.6.6. Die Umgebungen der Europiumatome unterscheiden sich offensichtlich nur wenig. Außerdem verhindern die für ^{151}Eu typischerweise recht großen Linienbreiten eine bessere Auflösung der Spektren.

4.1.5.3 Untersuchungen zur Zwei-Photonen-Absorption an $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x[\text{Si}_5\text{N}_8]$

Bei den hohen Anregungsintensitäten eines starken Lasers sind die dielektrische Suszeptibilität und alle sich von dieser ableitenden physikalischen Eigenschaften eines Materials von der Anregungsintensität nicht mehr unabhängig. In nicht-zentrosymmetrischen Kristallstrukturen sind – abhängig von der Punktgruppe – mehrere Elemente des Suszeptibilitäts-Tensors zweiter Ordnung von Null verschieden und liefern bei hohen Laser-Intensitäten signifikante Beiträge zum Streulicht; solche Verbindungen zeigen sogenannte nicht-linear-optische Eigenschaften (NLO-Eigenschaften). Zu NLO-Eigenschaften zweiter Ordnung zählen die Frequenzverdopplung des eingestrahlt Laser-Lichts ($\omega_{\text{em}} = 2 \omega_{\text{exc}}$, i. e. SHG = *second harmonic generation* = Erzeugung der zweiten Harmonischen), die Mischung zweier Frequenzen ($\omega_{\text{em}} = \omega_{\text{exc1}} + \omega_{\text{exc2}}$) oder die Zwei-Photonen-Absorption ($\omega_{\text{em}} = 2 \omega_{\text{exc}} - \Delta E / \hbar$), bei der eine um $\Delta E / \hbar$ verringerte Frequenz gemäß Abbildung 4-12 emittiert wird. Bei der Zwei-Photonenabsorption werden zunächst zwei Photonen des anregenden Lasers zu einem doppelten Frequenz kombiniert; dieses Photon regt anschließend ein Elektron aus dem $4f^7$ -Grundzustand von Eu^{2+} an, wo es im Rahmen des normalen Fluoreszenzprozesses

zunächst in untere Schwingungszustände des angeregten 5d¹4f⁶-Zustandes relaxiert, um schließlich unter Licht-Emission wieder in den Grundzustand überzugehen. Hierdurch wird insgesamt ein Photon geringerer Frequenz als 2 ω_{exc} frei.

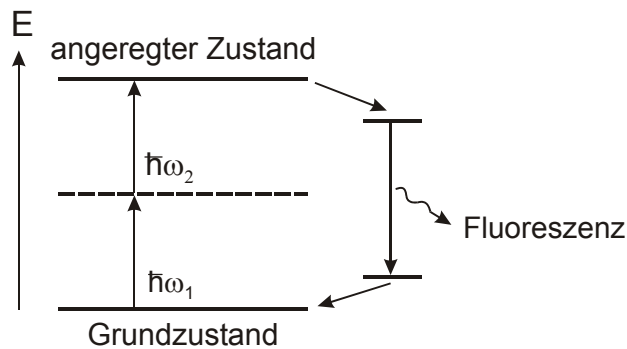


Abbildung 4-12: Schematische Darstellung des Prinzips der Zwei-Photonen-Absorption.

Zunächst sollte gezeigt werden, dass es sich bei der beobachteten Fluoreszenz wirklich um einen nicht-linear-optischen Vorgang handelt, bei dem die Intensität des emittierten Lichtes vom Quadrat der Intensität des anregenden Lichtes abhängt; der zweite Teil der NLO-Untersuchungen widmete sich der Frage, ob mit abnehmender Eu-Konzentration die an der undotierten Verbindung Sr₂[Si₅N₈] gefundene SHG^[221] in Konkurrenz zur Zwei-Photonen-Absorption tritt und wie hoch die emittierte Intensität nach Zwei-Photonen-Absorption verglichen mit der normalen Fluoreszenz ist.

Die Anregung der Proben erfolgte mit einem gepulsten Nd-YLF-Laser (Wellenlänge $\lambda_{\text{exc}} = 1047$ nm, Pulsdauer: 7 ps) bzw. für die Vergleichsuntersuchungen der linearen Fluoreszenz mit dem frequenzverdoppelten Nd-YLF-Laser (Wellenlänge $\lambda_{\text{exc}} = 523.5$ nm). Abbildung 4-13 zeigt die Messung der Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit von der Intensität des Anregungslichtes ($\lambda_{\text{exc}} = 1047$ nm, $\lambda_{\text{mon}} = 630$ nm) an einer Probe der Zusammensetzung Sr_{0.68}Eu_{1.32}[Si₅N₈]. Die Intensität des einstrahlenden Lasers wurde hierbei durch unterschiedliche Filter geregelt. In der doppelt-logarithmischen Auftragung lassen sich die Messwerte über eine Gerade anpassen; die Steigung dieser Gerade wurde zu $m = 1.9(2)$ bestimmt, d. h. es ergibt sich eine quadratische Abhängigkeit der Intensität des emittierten Lichtes von der des anregenden Lichtes. Im Falle eines linearen optischen Effekts (Absorption und Emission eines einzelnen Photons) ergäbe sich ein linearer Anstieg gemäß $m = 1$; somit liegt eindeutig ein nicht-linearer optischer Effekt zweiter Ordnung vor.

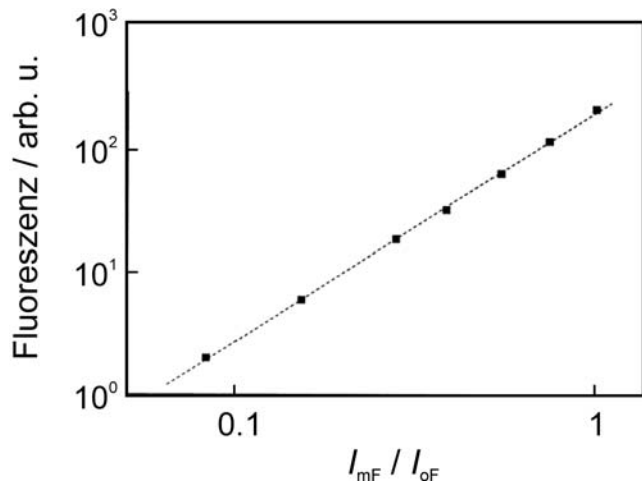


Abbildung 4-13: Messung der Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit von der Intensität des Anregungslichtes $\text{Sr}_{1.32}\text{Eu}_{0.68}[\text{Si}_5\text{N}_8]$; $\lambda_{\text{exc}} = 1047$ nm.

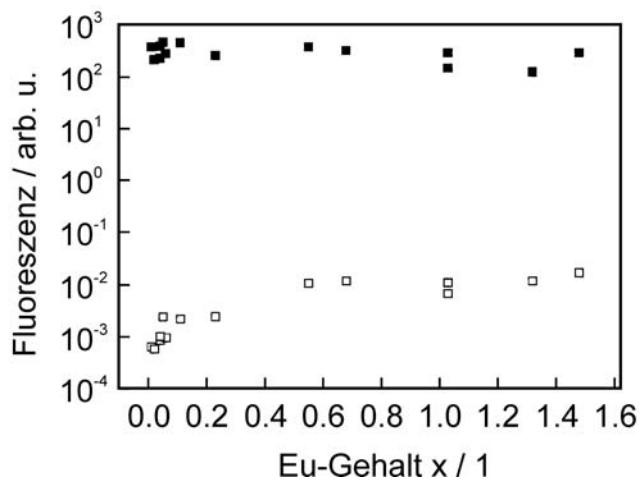


Abbildung 4-14: Fluoreszenzintensität in bei den Anregungswellenlängen $\lambda_{\text{exc},1} = 523.5$ nm (\blacksquare) und $\lambda_{\text{exc},2} = 1047$ nm (\square) als Funktion des Eu-Gehalts x in $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x[\text{Si}_5\text{N}_8]$.

Gemäß Abbildung 4-14 nimmt die Intensität der bei der Anregung mit $\lambda_{\text{exc}} = 1047$ nm erzeugten Fluoreszenz bei 600 nm mit steigender Eu-Konzentration um etwa 1.5 Größenordnungen zu. Im Vergleich zur Intensität der Fluoreszenz, die durch Anregung mit dem frequenzverdoppelten Laser ($\lambda_{\text{exc}} = 523.5$ nm) hervorgerufen wurde, ist die Intensität der Zwei-Photonen-Absorption etwa fünf Größenordnungen schwächer. Diese Effizienz wurde mit einer relativ niedrigen Anregungsintensität von etwa 1 MW/cm^2 erreicht und weist auf eine ziemlich effiziente Zwei-Photonen-Absorption hin. Während dieser Messungen konnte neben dem Fluoreszenz-Signal keine Intensität bei der Wellenlänge des frequenzverdoppelten Laser-Lichts von 523.5 nm detektiert und keine simultane SHG beobachtet werden.

4.1.6 $\text{Sr}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$ und $\text{Ba}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$

4.1.6.1 Lumineszenz-Spektroskopie an $\text{Sr}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$

Die mit Eu^{2+} dotierten Proben $\text{Sr}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$ erscheinen unter Tageslicht orange; mit zunehmender Eu-Konzentration ist eine deutliche Farbvertiefung bis hin zum karminroten $\text{Eu}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]$ zu beobachten. Unter Beleuchtung mit einer UV-Lampe zeigt $\text{Sr}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$ eine außerordentlich intensive orange Fluoreszenz (Abbildung 4-15).



Abbildung 4-15: Fotografie einer mit 2.0 % Eu^{2+} dotierten Probe von $\text{Sr}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$; aufgenommen unter einer UV-Lampe.

Abbildung 4-16 zeigt das Emissions- und Anregungsspektrum einer mit 1.5 % Eu^{2+} dotierten Phase. Man beobachtet die für Eu^{2+} charakteristische breite unaufgelöste Bande mit einem Emissionsmaximum bei $\lambda_{\text{em}} = 618 \text{ nm}$; es gab keinerlei Anzeichen für schmalbandige Linienemission, wie sie für Eu^{3+} zu erwarten wäre. Die von Dr. T. Jüstel, Forschungslaboratorien, Aachen, berechneten Farbpunkte der Proben lagen bei $x = 0.63$ und $y = 0.37$ (Dotierung: 2 %) und $x = 0.65$ und $y = 0.34$ (Dotierung: 4 %). Weil sich Anregungs- und Emissionsspektrum signifikant überlappen, ist mit zunehmender Eu-Konzentration eine Fluoreszenzlöschung durch Reabsorption zu erwarten (engl. „*concentration quenching*“).

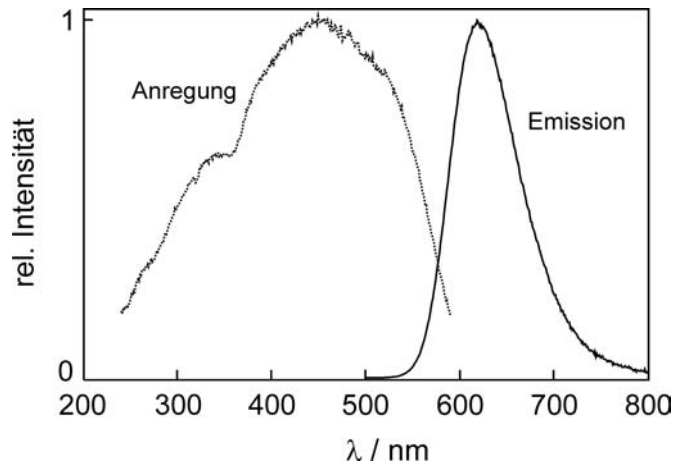


Abbildung 4-16: Anregungsspektrum ($\lambda_{\text{mon}} = 620 \text{ nm}$) und Emissionsspektrum ($\lambda_{\text{exc}} = 430 \text{ nm}$) von $\text{Sr}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$ (Dotierung: 2.5 %).

In Abbildung 4-17 (rechts) werden die Emissionsspektren unterschiedlich stark dotierter Proben gegenübergestellt; die Emissionsmaxima liegen bei $\lambda_{\text{em}} = 628 \text{ nm}$ ($\text{Sr}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$, dotiert mit 1.0 %) bzw. 635 nm ($\text{Sr}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$, dotiert mit 2.9 %). Die leichte Rotverschiebung von λ_{em} von mit 1.0 % Eu^{2+} dotiertem $\text{Sr}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$ zu der mit 2.9 % Eu^{2+} dotierten Probe ist auf *concentration quenching* zurückzuführen.

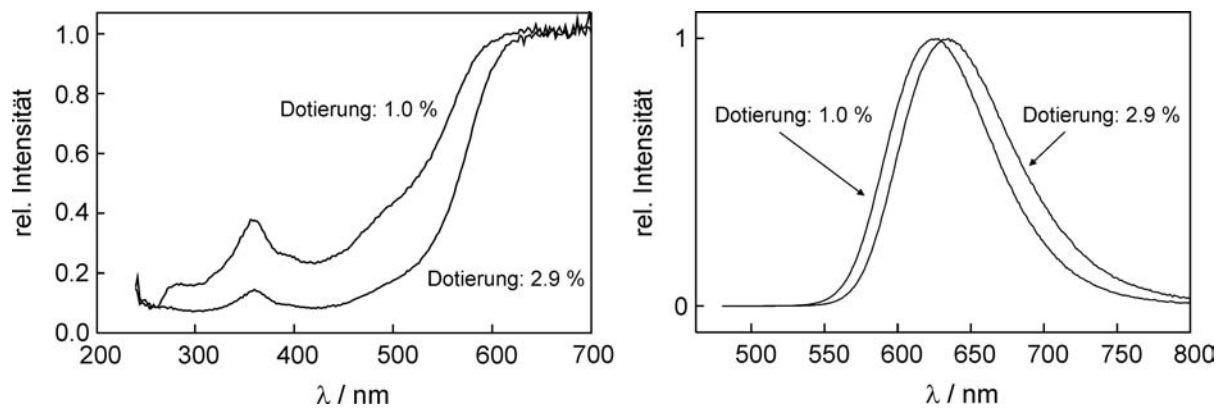


Abbildung 4-17: Reflexionsspektren (links) und Emissionsspektren (rechts) unterschiedlich stark mit Eu^{2+} dotierter Phasen $\text{Sr}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$ ($\lambda_{\text{exc}} = 460 \text{ nm}$).

Abbildung 4-17 (links) zeigt das Reflexionsspektrum zwei unterschiedlich stark mit Eu^{2+} dotierter Phasen $\text{Sr}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$; erwartungsgemäß reflektiert (absorbiert) die Probe höherer Dotierung (2.9 %) im Bereich des Absorptionsmaximums deutlich schlechter (effizienter) als die gering dotierte (1.0 %). Bei beiden Phasen fällt die sehr hohe Reflexion im Bereich des jenseits von 600 nm liegenden Emissionsmaximums auf. Dies lässt hohe Quantenausbeuten erwarten.

Tabelle 4-6: Emissionsmaxima / nm, mittlere Quantenausbeuten / % und mittlere Reflexion / % bei 460 nm ausgewählter unterschiedlich stark dotierter Proben Sr₂[Si₅N₈]:Eu²⁺ ($\lambda_{\text{exc}} = 460 \text{ nm}$)

Dotierung mit Eu / %	Probenanzahl	$\lambda_{\text{em}} / \text{nm}$	Quantenausbeute / %	Reflexion / %
1.0 – 2.0	15	618 – 630	84	21
2.0 – 3.0	13	626 – 635	86	12

Tabelle 4-7: Emissionsmaxima / nm und Quantenausbeuten / % ausgewählter Leuchtstoffe,^[222,223] angegeben sind auch die Anregungswellenlängen λ_{exc} , bei denen die Quantenausbeuten ermittelt wurden

Verbindung	$\lambda_{\text{em}} / \text{nm}$	$\lambda_{\text{exc}} / \text{nm}$	Quantenausbeute / %
Zn ₂ [SiO ₄]:Mn ²⁺	530	254	70
Mg[WO ₄]	475	254	84
Ca[WO ₄]	430	254	75
Y ₂ O ₃ :Eu ³⁺	615	254	93
Sr[P ₂ O ₇]:Sn ²⁺	460	254	86
Y ₃ Al ₅ O ₁₂ :Ce ³⁺	565	450	80
BaMgAl ₁₀ O ₁₇ :Eu ²⁺	450	254	90

Tabelle 4-6 zeigt eine Aufstellung der Quantenausbeuten und des Reflexionsvermögens unterschiedlich stark dotierter Phasen Sr₂[Si₅N₈]:Eu²⁺. Im Mittel ergeben sich Quantenausbeuten von etwa 85 %, an einzelnen Proben wurden Quantenausbeuten nahe 100 % gemessen. In Tabelle 4-7 werden zum Vergleich die Quantenausbeuten einiger bedeutender Leuchtstoffe aufgeführt.^[222,223] Mit Sr₂[Si₅N₈]:Eu²⁺ liegt somit ein ausgezeichneter Leuchtstoff für Emissionswellenlängen um 630 nm (Anregung bei 460 nm) vor.

4.1.6.2 Thermische Fluoreszenzlöschung in Sr₂[Si₅N₈]:Eu²⁺ (*thermal quenching*)

Ein weiteres wichtiges Qualitätsmerkmal eines Leuchtstoffes ist das thermische Verhalten der Lumineszenz; zum einen verschiebt sich meist das Emissionsmaximum mit steigender Temperatur mehr oder weniger stark zu kleineren Wellenlängen, andererseits nimmt mit zunehmender Temperatur die Wahrscheinlichkeit eines strahlungslosen Übergangs in den Grundzustand zu. Letzteres führt zur Abnahme der Fluoreszenzintensität und wird als thermische Fluoreszenzlöschung (engl. „*thermal quenching*“) bezeichnet. Abbildung 4-18

zeigt die Ergebnisse temperaturabhängiger Messungen von Emissionsspektren an einer mit 0.4 % Eu^{2+} dotierten Probe.

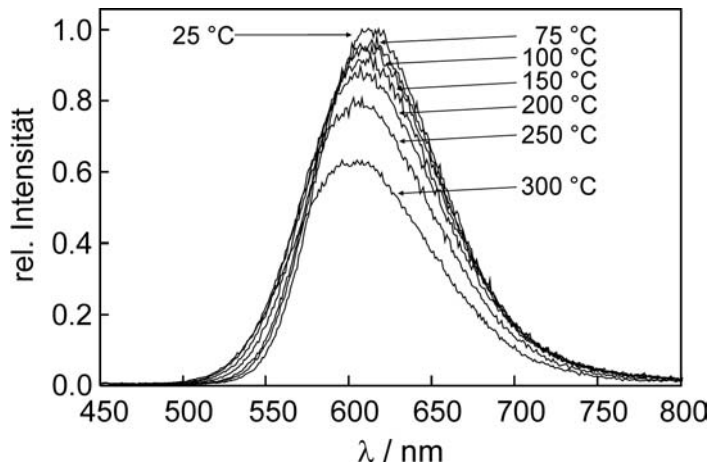


Abbildung 4-18: Temperaturabhängigkeit der Emissionsspektren von $\text{Sr}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$ (Dotierung: 0.4 %; $\lambda_{\text{exc}} = 440 \text{ nm}$).

Die Erwärmung von 25 °C auf 300 °C führt bei einer Anregungswellenlänge von 440 nm zu einem Verlust an Fluoreszenzintensität von etwa 40 % bezogen auf das Emissionsmaximum. Gemäß Abbildung 4-19 nimmt die integrale Fluoreszenzintensität in der gleichen Größenordnung ab; der Abfall der integralen Intensität lässt sich mit einer für thermische Fluoreszenzlöschung typischen Funktion gemäß Gleichung 4-3 beschreiben.^[224,225]

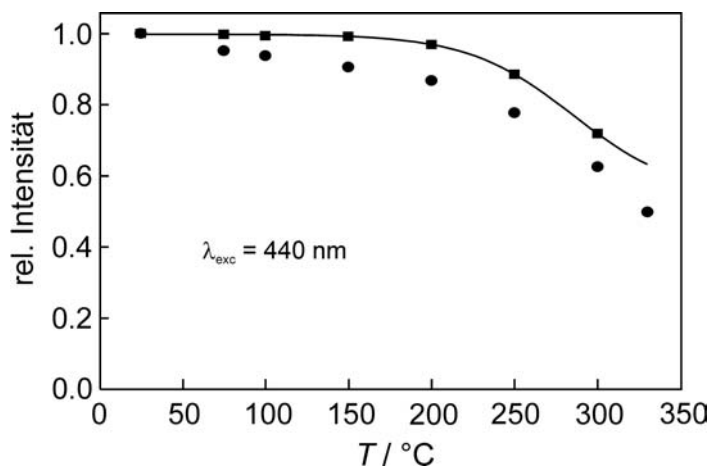


Abbildung 4-19: UV-Vis-Spektren von $\text{Sr}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$ (Dotierung: 0.4 %); Temperaturabhängigkeit der relativen integralen Fluoreszenzintensität (Quadrate) bzw. der relativen Intensität des Fluoreszenzmaximums (Kreise); $\lambda_{\text{exc}} = 440 \text{ nm}$.

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + a \cdot e^{-\frac{E}{kT}}}$$

Gleichung 4-3

- $I(T)$ Intensität bei der Temperatur T
 I_0 maximale Fluoreszenzintensität
 a Konstante (abhängig vom Leuchtstoff)
 E Aktivierungsenergie des strahlungslosen Übergangs in den Grundzustand
 k Boltzmannkonstante

Regt man die mit 0.4 % Eu^{2+} dotierte Probe bei 160 nm an, ergeben die temperaturabhängigen Messungen einen deutlich stärkeren Abfall der Fluoreszenzintensität

(Abbildung 4-21); allerdings ist die Fluoreszenzintensität bei 25 °C etwa um einen Faktor drei bis vier größer (Abbildung 4-20).

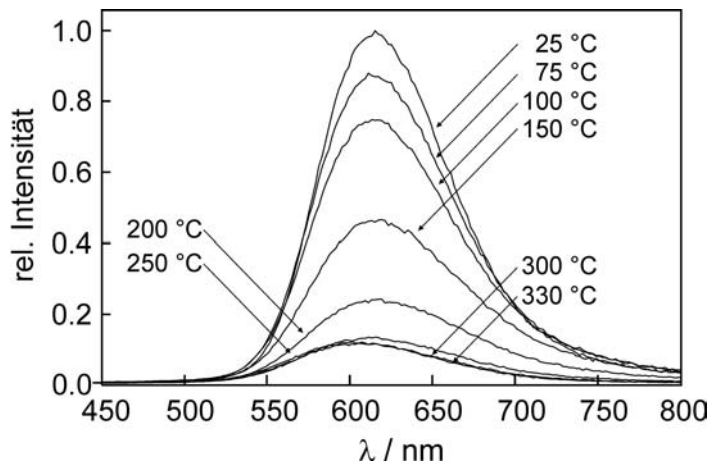


Abbildung 4-20: Temperaturabhängigkeit der Emissionsspektren von Sr₂[Si₅N₈]:Eu²⁺ (Dotierung: 0.4 %; λ_{exc} = 160 nm).

Die Absolutwerte der bei 300 °C beobachteten Emissionsintensität sind bei beiden Anregungswellenlängen vergleichbar. Bei λ_{exc} = 160 nm erfolgt die Anregung direkt ins Leitungsband des Wirtsgitters. Durch die bei hohen Temperaturen angeregten Phononenmoden des Gitters geht sehr viel Anregungsenergie durch strahlungslose Relaxation verloren. Die bei λ_{exc} = 440 nm direkt in 5d¹4f⁶-Niveaus angeregten Elektronen sind deutlich besser gegen diese strahlungslosen Übergänge in den Grundzustand abgeschirmt, weil die f-Niveaus der Lanthanoid-Elemente kaum mit dem starren Wirtsgitter wechselwirken.

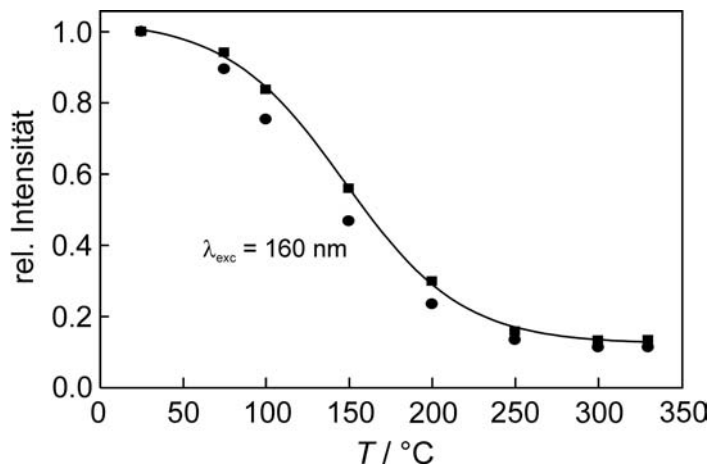


Abbildung 4-21: UV-Vis-Spektren von Sr₂[Si₅N₈]:Eu²⁺ (Dotierung: 0.4 %; Temperaturabhängigkeit der relativen integralen Fluoreszenzintensität (Quadrate) bzw. der relativen Intensität des Fluoreszenzmaximums (Kreise); λ_{exc} = 160 nm..

Die hier vorgestellten Leuchtstoffe Sr₂[Si₅N₈]:Eu²⁺ zeigten sich nach ersten Untersuchungen geeignet für den Einsatz als Farbkonverter in blauen LEDs. Diese werden bei Temperaturen zwischen 150 und evtl. mehr als 200 °C betrieben. Deshalb wurden die Quantenausbeuten bei 200 °C bestimmt und mit denen bei 25 °C verglichen. Tabelle 4-8 führt die an unterschiedlichen Proben gemessenen relativen Quantenausbeuten (200 °C relativ zu 25 °C) auf; in den beiden untersuchten Bereichen von Dotierungen zwischen 1 und 3 % liegen diese

oberhalb von 90 %. Die hier gemessenen Werte des *thermal quenching* sind sehr gut und erfüllen die Vorgaben für die ins Auge gefasste Anwendung in LEDs von einer relativen Quantenausbeute von minimal 80 % bei 200 °C relativ zu 25 °C deutlich.

Tabelle 4-8: Mittlere Quantenausbeuten (QE) bei 200 °C relativ zu 25 °C / % ausgewählter unterschiedlich stark dotierter Proben $\text{Sr}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$ ($\lambda_{\text{exc}} = 450 - 460 \text{ nm}$)

Dotierung / %	Probenanzahl	QE (bei 25 °C) / %	QE (bei 200 °C relativ zu 25 °C) / %
1.0 – 2.0	9	89	92
2.0 – 3.0	5	82	91

Abbildung 4-22 zeigt das typische Anregungs- und Emissionsspektrum einer Probe von $\text{Sr}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$ bei 25 °C und 200 °C. Das Emissionsmaximum verschiebt sich unwesentlich von 617 zu 614 nm, allerdings wird die Bande insgesamt zu kürzeren Wellenlängen hin verbreitert. Den gegenteiligen Effekt beobachtet man für das Anregungsspektrum. Dies liegt daran, dass mit steigender Temperatur die Population höherer Schwingungsniveaus im Grundzustand der Eu^{2+} zunimmt und im Mittel kleinere Anregungsenergien absorbiert werden. Das Anregungsspektrum wird somit zu längeren Wellenlängen verschoben. Umgekehrt erfolgt die Emission ebenfalls aus höheren Schwingungsniveaus des angeregten Zustands in den Grundzustand, und das Emissionsspektrum wird in Richtung kürzerer Wellenlängen verbreitert.

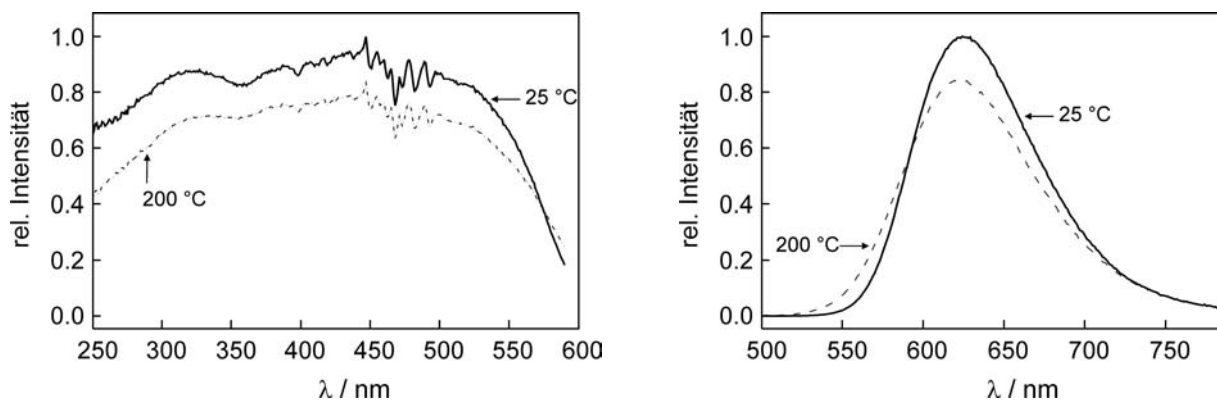


Abbildung 4-22: Anregungs- (links) und Emissionsspektren (rechts) einer mit 2.9 % Eu^{2+} dotierten Probe von $\text{Sr}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$; $\lambda_{\text{exc}} = 450 \text{ nm}$), gemessen bei 25 °C (durchgezogene Linie) und 200 °C (gestrichelte Linie).

4.1.6.3 Fluoreszenzlebensdauer von Eu²⁺ in Sr₂[Si₅N₈]:Eu²⁺

Für eine mögliche Anwendung eines Leuchtstoffes ist die Lebensdauer des angeregten Zustands wichtig. Man stelle sich eine Verkehrsampel vor, deren grünes Licht aufgrund einer sehr großen Lebensdauer des angeregten Zustands noch nachleuchtet, während die Ampel bereits auf rot umgeschaltet hat!

Ein frequenzverdoppelter gepulster Nd:YLF-Laser ($\lambda_{em} = 523.5 \text{ nm}$, Pulslänge $\sim 4 \mu\text{s}$) erlaubt die Messung der Lebensdauer der Fluoreszenz; bei der Synthese der untersuchten Probe wurde besonderes Augenmerk auf eine langsame Abkühlrampe gelegt, um einem durch Defekte hervorgerufenen Nachleuchten (Kapitel 4.1.6.5) vorzubeugen. Die Messung wurde von Herrn Holger Lutz am Lehrstuhl für Experimentalphysik III (Arbeitskreis Prof. Dr. A. Seilmeier), Universität Bayreuth, durchgeführt. Abbildung 4-23 zeigt einen Anregungspuls und die um $1.2 \mu\text{s}$ zeitversetzte Fluoreszenz einer Probe mit der Zusammensetzung Sr_{1.45}Eu_{0.55}[Si₅N₈]. Das Fluoreszenzsignal klingt nach einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung gemäß Gleichung 4-4 ab. Aus der Zeitkonstante des exponentiellen Abfalls ergibt sich die Lebensdauer der Fluoreszenz zu $\tau_R = 1.5 \mu\text{s}$. Diese Lebensdauer ist somit im oben erwähnten Sinn ausreichend kurz.

$$N(t) = N(0) \cdot e^{-\frac{t}{\tau_R}}$$

Gleichung 4-4

$N(t)$ Zahl angeregter Elektronen zum Zeitpunkt t
 τ_R Lebensdauer der Fluoreszenz

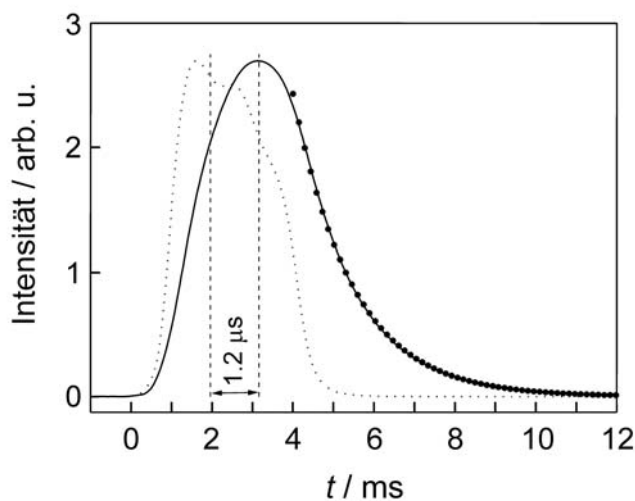


Abbildung 4-23: Bestimmung der Lebensdauer des angeregten Zustands in Sr₂[Si₅N₈]:Eu²⁺; $\lambda_{exc} = 523.5 \text{ nm}$; die gestrichelte Linie gibt die Emission des gepulsten Lasers, die durchgezogene Linie das Fluoreszenzsignal wieder; die Punkte deuten den exponentiellen Abfall der Fluoreszenz an.

Dieser Wert liegt im Bereich typischer Lebensdauern angeregter Zustände mit mäßig großen Übergangswahrscheinlichkeiten in den Grundzustand, z. B. $3.9 \mu\text{s}$ von Ti³⁺ in Saphir

$(\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{3+})$ ^[226] bzw. $0.48 \mu\text{s}$ von Eu^{2+} in $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$.^[227] Die Lebensdauern angeregter Zustände in organischen Molekülen mit hohen Übergangswahrscheinlichkeiten in konjugierten π -Systemen ($\pi^* \rightarrow \pi$ -Übergänge) liegen bei vergleichsweise kurzen 1 bis 10 ns.^[228]

4.1.6.4 UV-Vis-Untersuchungen an $\text{Ba}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$

Zur Bestimmung der Lumineszenz-Eigenschaften von $\text{Ba}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$ wurde eine mit 5 % Eu^{2+} dotierte Probe vermessen. $\text{Ba}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$ ist ein oranges an Tageslicht und unter einer UV-Lampe intensiv orange fluoreszierendes Pulver. Abbildung 4-24 zeigt die Emissions- und Anregungsspektren von $\text{Ba}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$. Man beobachtet die für Eu^{2+} charakteristische breite unaufgelöste Bande mit einem Emissionsmaximum bei $\lambda_{\text{em}} = 592 \text{ nm}$; es gab keinerlei Anzeichen für schmalbandige Linienemission, wie sie für Eu^{3+} zu erwarten wäre. Bei der untersuchten Dotierungskonzentration von 5 % liegt der Farbpunkt bei $x = 0.553$ und $y = 0.445$.

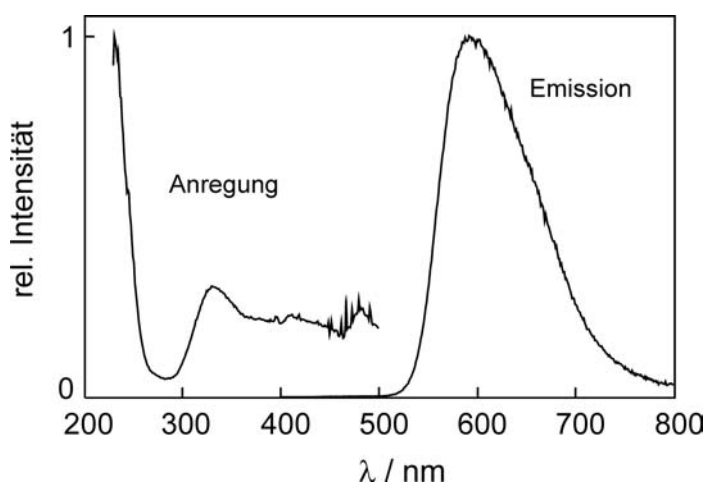


Abbildung 4-24: Anregungs- ($\lambda_{\text{mon}} = 592 \text{ nm}$) und Emissionsspektrum ($\lambda_{\text{exc}} = 430 \text{ nm}$) von $\text{Ba}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$.

Die Emissionsbande ist relativ zu der an $\text{Sr}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$ beobachteten (618 – 635 nm) signifikant zu kürzeren Wellenlängen verschoben; aufgrund des Größenunterschieds von Ba^{2+} und Sr^{2+} (Tabelle 4-2, S. 58) ist für die d-Niveaus der Eu^{2+} -Ionen in $\text{Sr}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$ eine größere Ligandenfeldaufspaltung und somit eine zu größeren Wellenlängen verschobene Emission als in $\text{Ba}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$ zu erwarten. Dies bestätigen die Messungen eindeutig.

Die beiden am weitesten auseinanderliegenden Banden im Anregungsspektrum, die ein direktes Maß für die Ligandenfeldaufspaltung der 5d-Niveaus des Eu^{2+} sind, liegen bei $\lambda_{\text{exc}} = 330 \text{ nm}$ und 480 nm , was einer abgeschätzten Ligandenfeldaufspaltung von etwa 9200 cm^{-1} entspricht.

4.1.6.5 Thermolumineszenz in Ba₂[Si₅N₈]:Eu²⁺

Besonders die geringer dotierten Phasen Ba_{2-x}Eu_x[Si₅N₈] (x < 0.5) leuchten auch nach Abschaltung der Anregungslichtquelle länger nach. Anhand von Ba_{1.89}Eu_{0.11}[Si₅N₈] wurde diese lang anhaltende Lumineszenz näher untersucht. Abbildung 4-25 zeigt die Abklingkurve der Lumineszenz nach Abschaltung der UV-Lampe (MinUVIS Analyselampe 230 V, DESAGA, λ_{exc} = 254 nm). Der Intensitätsabfall der Fluoreszenz folgt nicht einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung; die Fluoreszenz-Intensität fällt zunächst sehr schnell ab, um dann sehr lange anzuhalten. Nach 30-minütiger Beleuchtung mit einer UV-Lampe konnte das Nachleuchten im Dunkeln bis zu 15 min lang mit bloßem Auge wahrgenommen werden. Die Aufnahme von Emissionsspektren während dieses Nachleuchtens lieferte keine Hinweise auf Eu³⁺-Emissionen. Das Emissionsmaximum lag bei der selben Wellenlänge, bei der auch die Fluoreszenz mittels simultaner Anregung detektiert wurde (λ_{em} = 588 nm).

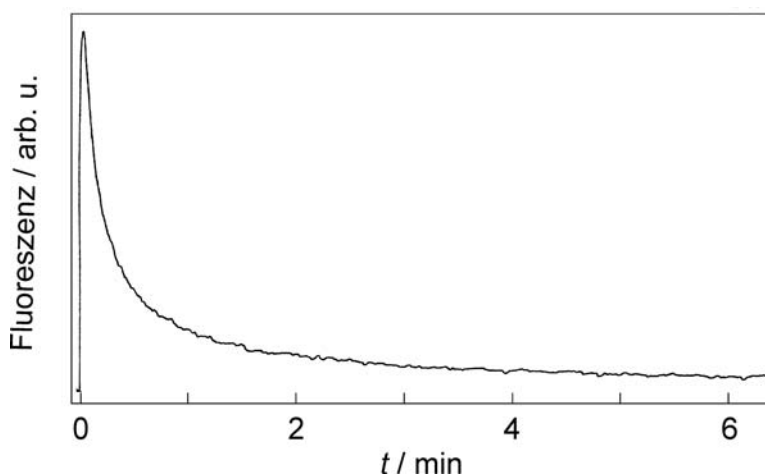


Abbildung 4-25: UV-Vis-Spektren von Ba₂[Si₅N₈]:Eu²⁺. Gezeigt wird die Abklingkurve der lang anhaltenden Lumineszenz bei Raumtemperatur (λ_{mon} = 588 nm).

Es erscheint sehr wahrscheinlich, dass für diese lang anhaltende Lumineszenz Defekte in der Umgebung der Eu²⁺-Ionen verantwortlich sind. Angeregte Elektronen werden temporär in sog. *trap*-Zuständen (engl. „*trap*“ = Falle) gespeichert; hier liegen formal Eu³⁺-Ionen vor. Aufgrund ihrer thermischen Energie gelangen die gespeicherten Elektronen wieder in den angeregten Eu²⁺-Zustand [Xe]4f⁶5d¹ (Eu²⁺)* zurück und können anschließend zeitversetzt in den Grundzustand relaxieren. Hieraus ergibt sich der in Gleichung 4-5 präsentierte Vorschlag eines *trap-hole-recombination*-Mechanismus für die beobachtete lang anhaltende Lumineszenz. Abbildung 4-26 veranschaulicht den Mechanismus anhand des Termschemas von Eu²⁺.



Derartige Defekte entstehen zum einen während reduzierenden Reaktionsbedingungen und zum anderen dann, wenn die Produkte bei einer Hochtemperatur-Synthese sehr schnell auf Raumtemperatur abgeschreckt werden. In der Regel nimmt die Defektkonzentration mit steigender Temperatur zu.^[229] Ein dem in diesem Kapitel vorgeschlagenen Mechanismus analoger wird auch für Eu-dotierte Gläser diskutiert.^[230] Die Herkunft der dort postulierten O-Defekte bzw. *traps* wird den Synthesebedingungen zugeschrieben, die unter reduzierenden Bedingungen erfolgten.^[231] Lang anhaltende Lumineszenz findet man auch, wenn zwei unterschiedliche Seltenerdionen nebeneinander in eine Wirtsverbindung hineindotiert werden, z. B. in dem kürzlich beschriebenen mit Eu^{2+} und Dy^{3+} dotierten $\text{SrAlO}_4:\text{Eu}^{2+}:\text{Dy}^{3+}$.^[232]

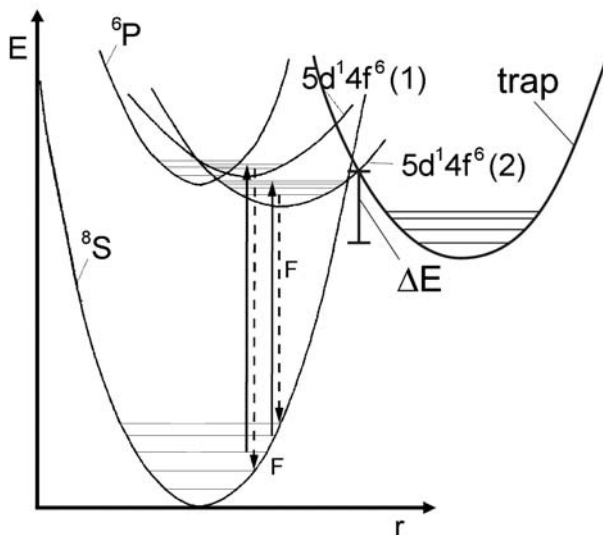


Abbildung 4-26: Zum Mechanismus der in $\text{Ba}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$ beobachteten Thermolumineszenz; im Termschema^[65] von Eu^{2+} sind neben dem Grundzustand ^8S die angeregten Zustände $5d^1 4f^6$ zweier kristallographisch unterschiedlicher Eu-Lagen sowie ein *trap*-Zustand eingezeichnet.

Gemäß dem in Gleichung 4-5 vorgeschlagenen Mechanismus sollte unterhalb einer bestimmten Temperatur die thermische Energie der in den *traps* gespeicherten angeregten Elektronen nicht mehr ausreichen, um in den angeregten Eu^{2+} -Zustand zurückzukehren. Deshalb wurden Tieftemperaturuntersuchungen durchgeführt. Das Phänomen, dass eine Probe ohne simultane Anregung einer Lichtquelle nur durch Erwärmen beginnt zu lumineszieren, nennt man Thermolumineszenz. Die hier untersuchte Probe von $\text{Ba}_{1.89}\text{Eu}_{0.11}[\text{Si}_5\text{N}_8]$ zeigte nach dem Abkühlen unter -80°C kein Nachleuchten mehr. Die anschließend gemessene Thermolumineszenzkurve (Abbildung 4-27) weist oberhalb von -70°C mehrere Emissionsmaxima auf; die maximale Fluoreszenzintensität wurde bei -7°C beobachtet. Die unterschiedlichen Maxima lassen sich dadurch erklären, dass die die Eu-Atome koordinierenden N-Atome auf insgesamt sechs kristallographisch unterschiedlichen

Lagen positioniert sind und jeweils leicht unterschiedlich tiefe *trap*-Mulden im Falle eines Defekts hinterlassen dürften. Die dort gespeicherten angeregten Elektronen werden somit bei unterschiedlichen Temperaturen in den angeregten (Eu²⁺)*-Zustand zurückkehren.

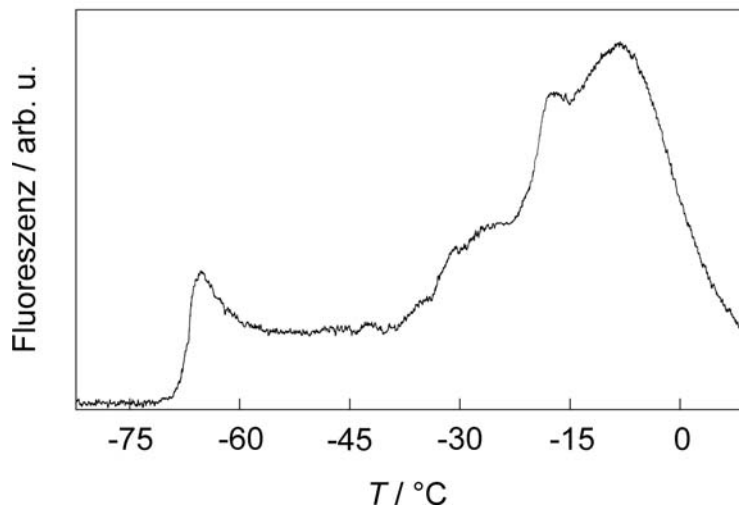


Abbildung 4-27: UV-Vis-Spektren von Ba₂[Si₅N₈]:Eu²⁺. Gezeigt wird die Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit von der Temperatur nach Abschaltung der Anregungslichtquelle ($\lambda_{\text{mon}} = 588 \text{ nm}$, Heizrate: 5 °C min⁻¹).

Denkbare Anwendungen für Substanzen, die Thermolumineszenz zeigen, liegen z. B. in der Datenspeicherung. Aber auch in der Archäologie ist die an vielen Gesteinen zu beobachtende Thermolumineszenz von großem Nutzen; liegt die minimale Anregungstemperatur der Thermolumineszenz eines Gesteins oberhalb der normalen Umgebungstemperatur, aber unterhalb der Temperatur z. B. brennenden Feuers, lässt sich das Alter einer steinzeitlichen Feuerstelle abschätzen; über Jahrtausende von Jahren werden Elektronen im Gestein durch kosmische Strahlung angeregt und in *traps* gespeichert. Wird ein Teil der Steine z. B. den Bedingungen eines Lagerfeuers unterworfen, werden sämtliche *traps* entleert; aus der Differenz der heutzutage gemessenen integralen Thermolumineszenzintensitäten jungfräulicher bzw. irgendwann erhitzter Steine lassen sich somit Abschätzungen über das Alter einer Feuerstelle treffen.^[233,234]

4.1.6.6 EHTB-MO-Rechnungen an M₂[Si₅N₈]:Eu²⁺ mit M = Sr, Ba

Extended-Hückel-Rechnungen eignen sich gut zur Analyse von elektronischen Eigenschaften wie Bindungspopulationen und geben somit qualitative Auskunft über die Ionizität bzw. den Kovalenzgrad innerhalb eines geometrisch definierten Systems. Ein Nachteil solcher semiempirischer Rechenverfahren besteht darin, dass keine absoluten Energiewerte berechnet werden können und sich die Ergebnisse für berechnete Energiedifferenzen nur mit Rechnungen vergleichen lassen, die mit gleichen Atomorbitalparametern für ähnliche Verbindungen durchgeführt wurden. Die in diesem

Kapitel besprochenen Extended-Hückel-Rechnungen wurden von Dr. Peter Schmidt, Philips Forschungslaboratorien Aachen, unter Anwendung des Programmpakets CAESAR^[235] durchgeführt.

Zur Berechnung der Bindungspopulationen und MO-Energien für die Eu^{2+} -Ionen auf den Lagen Eu1 und Eu2 in $\text{Sr}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$ und $\text{Ba}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$ wurden auf Grundlage der Einkristallstrukturdaten von $M_2[\text{Si}_5\text{N}_8]$ mit $M = \text{Sr}, \text{Ba}$ ^[123] zunächst geeignete Komplexe um die Eu-Atome herum aus der Struktur bis zur zweiten Koordinationssphäre ausgeschnitten. Eine Geometrirelaxation um das Eu-Atom im Wirtsgitter wurde nicht berücksichtigt. Die Eu-Atome sind gemäß Kapitel 4.1.4 acht- bzw. zehnfach durch N-Atome koordiniert; die zwei weiteren sehr weit von den Metallatome entfernten N-Atome in der Koordinationssphäre von M1 (CN = 8+2) in Tabelle 4-4 (S. 59) wurden bei den Rechnungen nicht berücksichtigt. Für die Atome Eu1 ergibt sich somit ein formaler Komplex der Zusammensetzung $[\text{Eu}(\text{Si}_{13}\text{N}_{33})]^{45-}$ und für Eu2 ein Komplex der Zusammensetzung $[\text{Eu}(\text{Si}_{13}\text{N}_{34})]^{48-}$. Abbildung 4-28 zeigt eine Übersicht über die beiden formalen Komplexe.

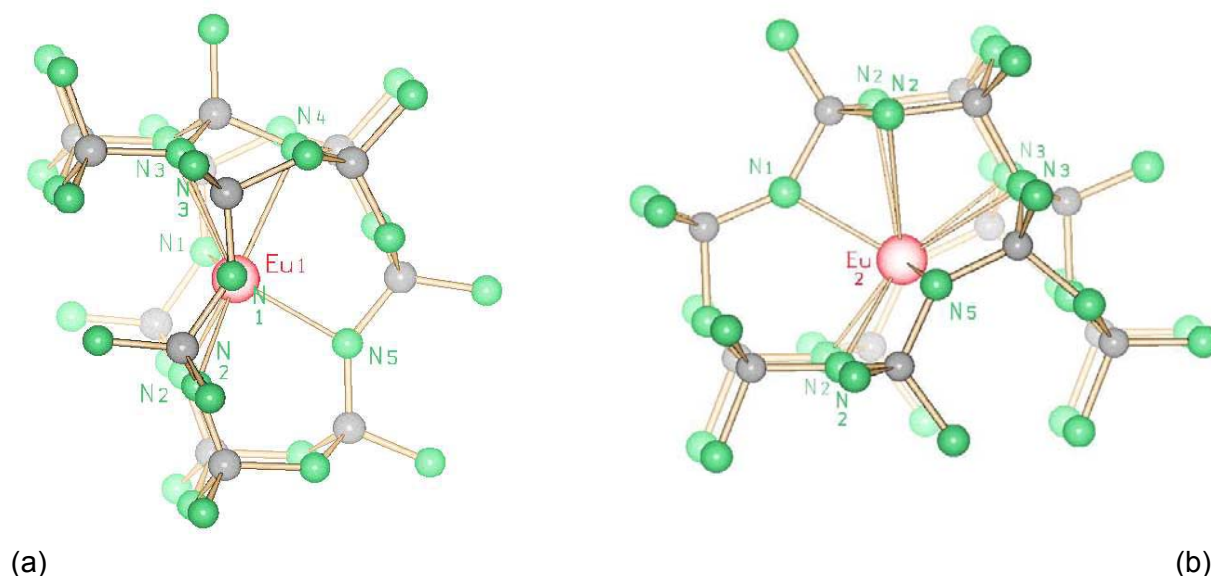


Abbildung 4-28: $M_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$ mit $M = \text{Sr}, \text{Ba}$ – Auswahl der Komplex-Anionen für die EHTB-MO-Rechnungen: (a) $[\text{Eu1}(\text{Si}_{13}\text{N}_{33})]^{45-}$ und (b) $[\text{Eu2}(\text{Si}_{13}\text{N}_{34})]^{48-}$.

Wie schon bei der Beschreibung der Koordination der Eu-Atome in Kapitel 4.1.4 und bei den magnetischen Messungen in Kapitel 4.1.5.1 erwähnt, tragen an drei Si-Atome gebundene Atome $\text{N}^{[3]}$ praktisch nicht zur Koordination bei; dies bestätigen die EHTB-MO-Rechnungen. Die Bindungspopulationen aller $\text{Eu}-\text{N}^{[3]}$ -Bindungen sind sehr klein bzw. negativ; auch einige der weiter entfernten $\text{N}^{[2]}$ liefern nur sehr kleine Beiträge zur Koordination. Unter Berücksichtigung aller Bindungen mit Populationen $N_e > 0.001$ ergeben die Berechnungen somit jeweils eine reale Koordinationszahl von fünf (Eu1 und Eu2).

Die Energiedifferenzen der d-Block-MOs, die bei einer elektrostatischen Beschreibung der Bindungssituation den Ligandenfeldaufspaltungen der d-Niveaus der Eu^{2+} -Ionen beider

Lagen entsprechen, sind gemäß Tabelle 4-9 für M = Sr oder Ba vergleichbar. Auch die Summen über die Bindungspopulationen als Maß für den Kovalenzgrad zwischen Eu-Atomen und Liganden unterscheiden sich nur wenig. Allerdings ist die d-Block-Energieaufspaltung in Sr₂[Si₅N₈]:Eu²⁺ erwartungsgemäß größer als in Ba₂[Si₅N₈]:Eu²⁺. In Ba₂[Si₅N₈]:Eu²⁺ besetzen die Eu²⁺-Ionen partiell die Positionen der deutlich größeren Ba-Atome (Tabelle 4-2); somit ergeben sich größere Abstände Eu-N und eine kleinere Ligandenfeldaufspaltung. Somit sollte sich für M = Sr eine zu größeren Wellenlängen hin verschobene Anregungsbande ergeben. Dieser Trend wird durch die Lage der Anregungsbanden bestätigt (Kapitel 4.1.6.1 und 4.1.6.4). Weil für beide Verbindungen von einem vergleichbaren Stokes-Shift ausgegangen werden kann, erkennt man, dass auch die Emissionsbande der Eu²⁺ in Sr₂[Si₅N₈]:Eu²⁺ (618 – 635 nm) relativ zu der an Ba₂[Si₅N₈]:Eu²⁺ beobachteten (592 nm) signifikant zu längeren Wellenlängen verschoben ist.

Tabelle 4-9: Ergebnisse der EHTB-MO-Rechnungen; angegeben sind die den Rechnungen zugrunde liegenden Koordinationsabstände der einzelnen Bindungen, deren jeweilige Bindungspopulation N_e sowie die aus den Rechnungen für die jeweilige Eu-Lage berechnete Ligandenfeldaufspaltung ΔE (oberstes minus unterstes d-Niveau)

Bindung	Sr ₂ [Si ₅ N ₈]:Eu ²⁺		Ba ₂ [Si ₅ N ₈]:Eu ²⁺	
	Abstand / pm	Bindungspop. / N _e	Abstand / pm	Bindungspop. / N _e
Eu1—N1 (2x)	289.1	2 x 0.0002	292.5	2 x 0.0002
Eu1—N2 (2x)	262.7	2 x 0.0362	275.3	2 x 0.0371
Eu1—N4	286.0	0.0001	293.1	0.0003
Eu1—N5	257.1	0.0360	270.6	0.0368
		Σ 0.1142		Σ 0.1169
	ΔE(d-Block-MOs) = 3.401 eV		ΔE(d-Block-MOs) = 3.080 eV	
Eu2—N1	254.2	0.0315	267.7	0.0155
Eu2—N2 (2x)	272.0	2 x 0.0195	282.4	2 x 0.0202
Eu2—N2 (2x)	318.6	2 x 0.0005	316.0	2 x 0.0005
Eu2—N3 (2x)	295.9	< 0	300.3	< 0
Eu2—N5 (2x)	289.4	< 0	293.0	< 0
		Σ 0.0724		Σ 0.0580
	ΔE(d-Block-MOs) = 3.804 eV		ΔE(d-Block-MOs) = 3.470 eV	

4.2 Der orange Leuchtstoff $\text{Ca}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$

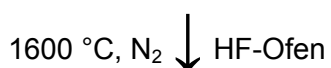
4.2.1 Einleitung

Neben Sr- und Ba-Verbindungen lassen sich auch Ca-Verbindungen mit Eu^{2+} dotieren. Das Ca^{2+} -Ion ist kleiner als Eu^{2+} , und somit sollten sich die UV-Vis-Spektren signifikant von denen ähnlicher Sr-Verbindungen unterscheiden.

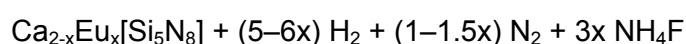
Die Struktur des im Gegensatz zu den Verbindungen gleichen Kondensationsgrades^[87] $M_2[\text{Si}_5\text{N}_8]$ mit $M = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Eu}$ monoklin kristallisierenden $\text{Ca}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]$ wurde in unserer Arbeitsgruppe von *Schlieper*^[122] aufgeklärt. In diesem Kapitel werden die Fluoreszenzeigenschaften von $\text{Ca}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$ vorgestellt und mit den Ergebnissen von $\text{Sr}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$ und $\text{Ba}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$ verglichen.

4.2.2 Synthese

Die Synthese einer mit 2 % Eu^{2+} dotierten Probe $\text{Ca}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$ erfolgte im Hochfrequenzofen unter Stickstoffatmosphäre gemäß Gleichung 4-6.



Gleichung 4-6



Zur Synthese von $\text{Ca}_{2-x}\text{Eu}_x[\text{Si}_5\text{N}_8]$ ($x = 0.04$) wurden unter Argonatmosphäre (Glove-Box) in einem Wolfram-Tiegel 116.3 mg (2.00 mmol) Siliciumdiimid mit 31.3 mg (0.781 mmol) Calcium (geraspelt) und 3.5 mg (0.017 mmol) EuF_3 vermengt. Anschließend wurde der Tiegel unter Stickstoff im Reaktor des Hochfrequenzofens innerhalb von 5 min auf 900 °C erhitzt, auf dieser Temperatur 25 min gehalten, daraufhin innerhalb von 12 h auf 1600 °C erhitzt und dort 8 h gehalten. Zur Erzielung einer guten Kristallinität der Proben wurde innerhalb von 3 h auf 1000 °C und schließlich innerhalb von 15 min auf Raumtemperatur abgekühlt.

$\text{Ca}_{2-x}\text{Eu}_x[\text{Si}_5\text{N}_8]$ ($x = 0.04$) fiel als oranges grobkristallines Produkt an. Überschüssiges Metall verdampfte aus dem Reaktionsgemenge und schlug sich an der gekühlten Innenwand des Reaktors als Metallspiegel nieder.

4.2.3 Rietveld-Verfeinerung der Gitterkonstanten

Zur Überprüfung der Reinheit des kristallinen Produkts wurde das Pulverdiffraktogramm von $\text{Ca}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$ indiziert und anschließend einer Rietveld-Verfeinerung unterworfen. Neben 17 Profilparametern wurden die Gitterparameter verfeinert. Die Literaturdaten (Gitterparameter sowie die Ortsparameter der Atome) werden im Anhang in Kapitel 11.1 aufgeführt. Die Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung mit dem Programm GSAS^[63] finden sich in Tabelle 4-1; die verfeinerten Gitterparameter sind in guter Übereinstimmung mit den Literaturdaten und liefern keine Hinweise auf eine signifikante Vergrößerung der Elementarzelle durch die Eu-Dotierung. Das der Rietveld-Verfeinerung zugrunde liegende Pulverdiffraktogramm wird in Abbildung 4-29 gezeigt.

Tabelle 4-10: Gitterparameter der isotypen Verbindungen (Rietveld-Verfeinerung) sowie Gütefaktoren der Rietveld-Verfeinerung

$\text{Ca}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$	Raumgruppe	Cc (Nr. 9)
	Gitterparameter	$a = 1434.319(8)$ pm $b = 560.598(4)$ pm; $\beta = 112.0461(5)^\circ$ $c = 968.102(5)$ pm
	Gütefaktoren	$V = 721.511(8) \cdot 10^6$ pm ³ $R_P = 0.058$ $wR_P = 0.071$ $R_F = 0.055$ $R_{F^2} = 0.069$ $\chi^2 = 0.72$
	Profilparameter	17
	Zahl der Reflexe	300 ($2\theta_{\max} = 91.0^\circ$, Cu- $K\alpha_1$)

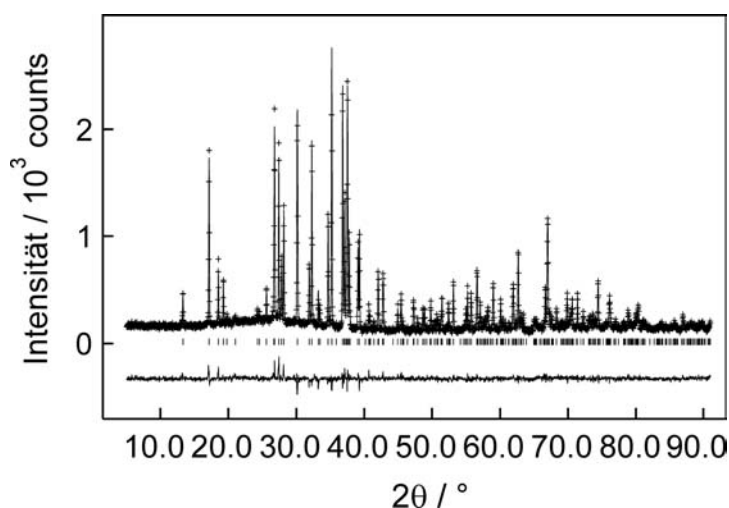


Abbildung 4-29: Beobachtetes (Kreuze) und berechnetes (Linie) Röntgenpulverdiffraktogramm sowie Differenzprofil der Rietveld-Verfeinerung von $\text{Ca}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$ (Cu- $K\alpha_1$ -Strahlung). Die Reihe vertikaler Striche gibt die möglichen Reflexpositionen der verfeinerten Phase an.

4.2.4 Kristallstruktur und Koordination der Metall-Atome in $\text{Ca}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$

Die Kristallstruktur von $\text{Ca}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]^{[122]}$ (Raumgruppe Cc, Nr. 9) besteht aus einem Netzwerk über alle Ecken kondensierter SiN_4 -Tetraeder gemäß ${}^3_{\infty}[\text{Si}_5^{[4]}\text{N}_4^{[2]}\text{N}_4^{[3]}]^{4-}$. Senkrecht [100] sind SiN_4 -Tetraeder zu Dreier-Ring-Schichten kondensiert (Abbildung 4-30), die entlang [100] über weitere SiN_4 -Tetraeder zu einem kondensierten Si-N-Netzwerk verknüpft sind (Abbildung 4-31).

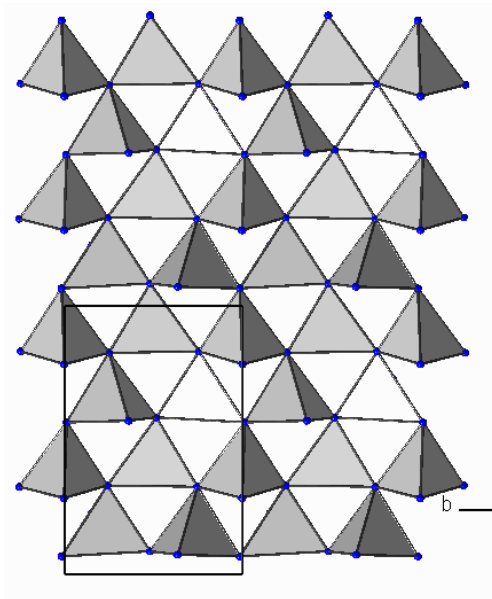


Abbildung 4-30: Kristallstruktur von $\text{Ca}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]$, gezeigt wird die Aufsicht auf eine Dreier-Ring-Schicht (Blick entlang [100]); die SiN_4 -Tetraeder werden als geschlossene Polyeder dargestellt.

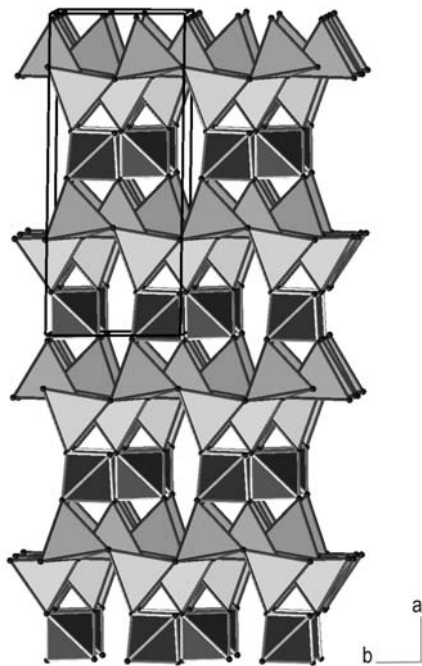


Abbildung 4-31: Kristallstruktur von $\text{Ca}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]$, gezeigt wird die Verknüpfung der Dreier-Ring-Schichten (hellgrau) über weitere SiN_4 -Tetraeder (dunkelgrau) zum Si-N-Netzwerk (Blick entlang [001]); die SiN_4 -Tetraeder werden als geschlossene Polyeder dargestellt.

In den entstehenden Sechser-Ring-Kanälen sind gemäß Abbildung 4-32 die Ca-Atome bzw. in den dotierten Phasen die Eu-Atome positioniert.

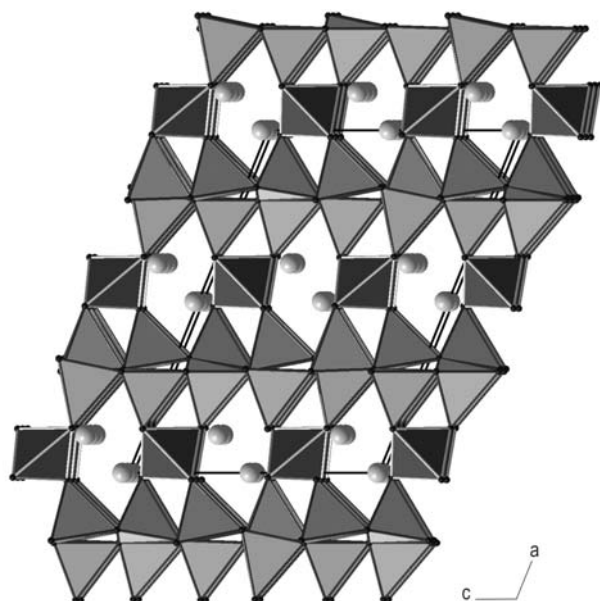


Abbildung 4-32: Kristallstruktur von $\text{Ca}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]$, gezeigt wird die Verknüpfung der Dreier-Ring-Schichten über weitere SiN_4 -Tetraeder (schwarz) zum Si-N-Netzwerk (Blick entlang $[010]$); die SiN_4 -Tetraeder werden als geschlossene Polyeder dargestellt, die Ca-Atome als graue Kugeln.

Abbildung 4-33 zeigt die Koordinationssphären der beiden kristallographisch unterschiedlichen Metall-Lagen. Ca1 und Ca2 werden jeweils von sieben N-Atomen koordiniert; hiervon sind die Atome N4, N6 und N8 an drei, und die Atome N1, N2, N5 und N7 an zwei Si-Atome gebunden. Erfahrungsgemäß tragen die koordinativ abgesättigten $\text{N}^{[3]}$ -Atome kaum zur Koordination der Metallatome bei, die EHTB-MO-Rechnungen in Kapitel 4.2.6 werden sich diesem Thema widmen. Somit ergibt sich für die Lagen Ca1 und Ca2 eine effektive sehr niedrige Koordinationszahl von 5.

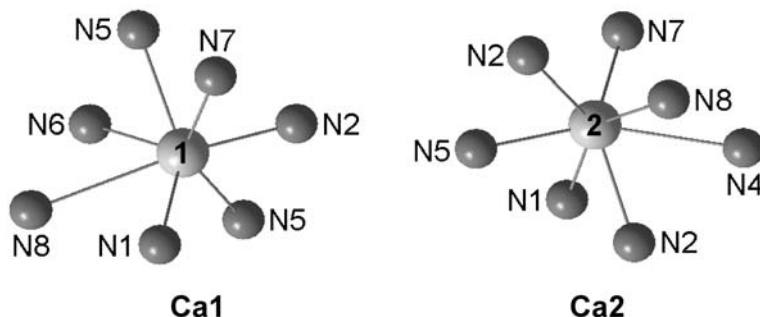


Abbildung 4-33: Koordination der kristallographisch unterschiedlichen Ca-Atome in $\text{Ca}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$.

In Tabelle 4-11 werden die wichtigsten interatomaren Abstände in $\text{Ca}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]$ aufgeführt. Die Abstände Ca-N liegen zwischen 231 und 313 pm und somit inhomogen verteilt um die Summe der Ionenradien von 252 pm.^[179] Für die in den dotierten Phasen auf den Ca-Positionen liegenden Eu-Atome ergeben sich vergleichsweise kurze Distanzen zu den koordinierenden N-Atomen; in $\text{Eu}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]$ liegen die Abstände Eu-N zwischen 252 und

325 pm (Kapitel 4.1.4). Von den acht N-Atomen sind N3, N4, N6 und N8 an drei Si-Atome gebunden; N1, N2, N5 und N7 verknüpfen jeweils zwei SiN_4 -Tetraeder miteinander.

Tabelle 4-11: Ausgewählte interatomare Abstände / pm in $\text{Ca}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]$ basierend auf den Angaben in Lit. [122]

Ca(1) - N(2) ^[2]	231.5(7)	Ca(2) - N(7) ^[2]	239.7(6)
- N(1) ^[2]	234.3(6)	- N(5) ^[2]	239.8(6)
- N(5) ^[2]	259.6(6)	- N(2) ^[2]	247.1(7)
- N(6) ^[3]	262.7(4)	- N(1) ^[2]	264.5(5)
- N(7) ^[2]	267.6(5)	- N(4) ^[3]	284.8(4)
- N(5) ^[2]	295.6(6)	- N(8) ^[3]	307.0(3)
- N(8) ^[3]	305.9(4)	- N(2) ^[2]	312.8(6)

4.2.5 Lumineszenz-Spektroskopie

Zur Bestimmung der Lumineszenz-Eigenschaften wurde eine mit 2 % Eu^{2+} dotierte Probe von $\text{Ca}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$ vermessen. $\text{Ca}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$ ist ein oranges an Tageslicht und unter einer UV-Lampe intensiv orange fluoreszierendes Pulver. Abbildung 4-34 zeigt die Emissions- und Anregungsspektren von $\text{Ca}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$. Man beobachtet die für Eu^{2+} charakteristische breite unaufgelöste Bande mit einem Emissionsmaximum bei $\lambda_{\text{em}} = 616 \text{ nm}$; es gab keinerlei Anzeichen für schmalbandige Linienemission, wie sie für Eu^{3+} zu erwarten wäre. Bei einer Dotierungskonzentration von 5 % lag der Farbpunkt bei $x = 0.591$ und $y = 0.407$.

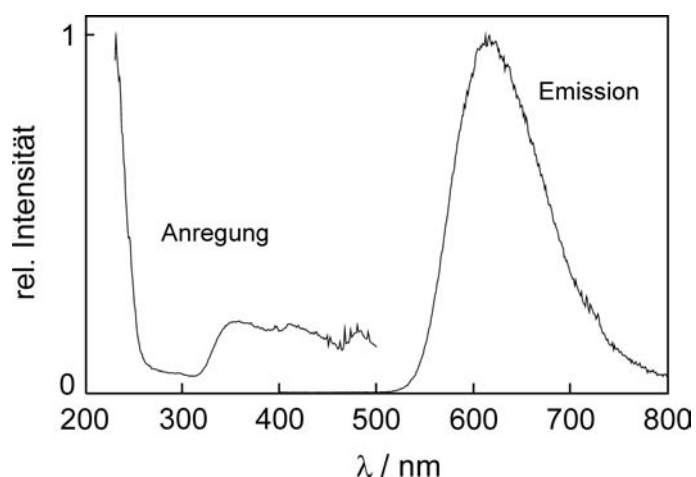


Abbildung 4-34: UV-Vis-Spektren von $\text{Ca}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$ (Dotierung: 2 %). Gezeigt werden Anregungsspektrum ($\lambda_{\text{mon}} = 616 \text{ nm}$) und Emissionsspektrum ($\lambda_{\text{exc}} = 430 \text{ nm}$).

4.2.6 EHTB-MO-Rechnungen an $\text{Ca}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$

Extended-Hückel-Rechnungen eignen sich gut zur Analyse von elektronischen Eigenschaften wie Bindungspopulationen und geben somit qualitative Auskunft über die Ionizität bzw. den Kovalenzgrad innerhalb eines geometrisch definierten Systems. Ein Nachteil solcher semiempirischer Rechenverfahren besteht darin, dass keine absoluten Energiewerte berechnet werden können und sich die Ergebnisse für berechnete Energiedifferenzen nur mit Rechnungen vergleichen lassen, die mit gleichen Atomorbitalparametern für ähnliche Verbindungen durchgeführt wurden. Die in diesem Kapitel besprochenen Extended-Hückel-Rechnungen wurden von Herrn Dr. Peter Schmidt, Philips Forschungslaboratorien Aachen, unter Anwendung des Programmpakets CAESAR^[235] durchgeführt.

Zur Berechnung der Bindungspopulationen und MO-Energien für die Eu^{2+} -Ionen auf den Lagen Eu1 und Eu2 in $\text{Ca}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$ wurden auf Grundlage der Einkristallstrukturdaten von $\text{Ca}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]$ ^[122] zunächst geeignete Komplexe um die Eu-Atome herum aus der Struktur bis zur zweiten Koordinationssphäre ausgeschnitten. Eine Geometrierelaxation um das Eu-Atom im Wirtsgitter wurde nicht berücksichtigt. Die Eu-Atome sind gemäß Kapitel 4.2.4 siebenfach durch N-Atome koordiniert. Für die Atome Eu1 ergibt sich somit ein formaler Komplex der Zusammensetzung $[\text{Eu}(\text{Si}_{11}\text{N}_{30})]^{44-}$ und für Eu2 ein Komplex der Zusammensetzung $[\text{Eu}(\text{Si}_{10}\text{N}_{28})]^{42-}$. Abbildung 4-35 zeigt eine Übersicht über die beiden formalen Komplexe.

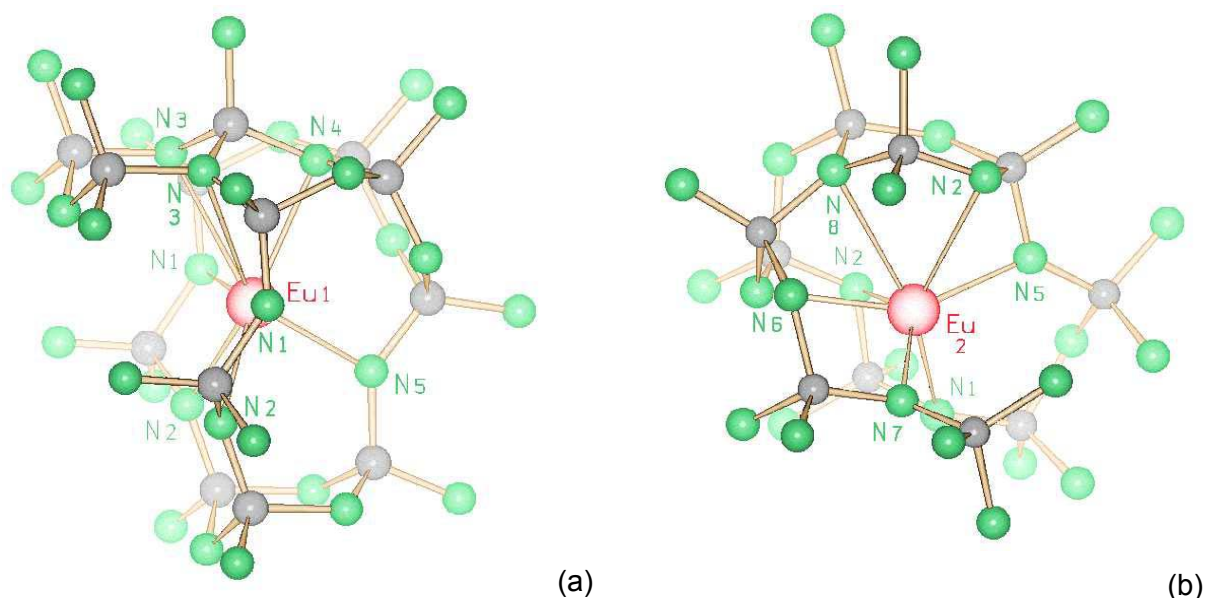


Abbildung 4-35: $\text{Ca}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$ – Auswahl der Komplex-Anionen für die EHTB-MO-Rechnungen: (a) $[\text{Eu1}(\text{Si}_{11}\text{N}_{30})]^{44-}$ und (b) $[\text{Eu2}(\text{Si}_{10}\text{N}_{28})]^{42-}$.

Wie schon bei der Beschreibung der Koordination der Metall-Atome in Kapitel 4.2.4 erwähnt, tragen die an drei Si-Atome gebundenen Atome $\text{N}^{[3]}$ praktisch nicht zur Koordination bei; dies bestätigen die EHTB-MO-Rechnungen. Die Bindungspopulationen aller $\text{Eu}-\text{N}^{[3]}$ -Bindungen sind sehr klein bzw. negativ; auch einige der $\text{N}^{[2]}$ liefern nur sehr kleine Beiträge zur Koordination. Unter Berücksichtigung aller Bindungen mit Populationen $N_e > 0.001$ ergeben sich somit reale Koordinationszahlen von drei (Eu1) bzw. vier (Eu2).

Die Ligandenfeldaufspaltungen der d-Niveaus der Eu^{2+} -Ionen beider Lagen sind vergleichbar, und auch die Summen über die Bindungspopulationen unterscheiden sich nur wenig. Verglichen mit den EHTB-MO-Rechnungen an $\text{Sr}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$ und $\text{Ba}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$ ist die für $\text{Ca}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$ berechnete deutlich größer. Die Emissionsbande der Eu^{2+} in $\text{Sr}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$ (624 – 635 nm) ist relativ zu der an $\text{Ba}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$ beobachteten (592 nm) signifikant zu längeren Wellenlängen verschoben. In $\text{Ca}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$ liegt das Maximum der Emission bei 616 nm, erwartungsgemäß zu längeren Wellenlängen verglichen mit $\text{Ba}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$ verschoben, allerdings bei kürzeren Wellenlängen als in $\text{Sr}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$; dieses experimentelle Ergebnis deutet darauf hin, dass der *Stokes-Shift* für $M = \text{Ca}$ deutlich geringer ist als für $M_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$ mit $M = \text{Sr}, \text{Ba}$. Aufgrund der Größenunterschiede zwischen Eu^{2+} und Ca^{2+} ist mit Gitterrelaxationen um das Aktivatorion zu rechnen. Eine Anregung $\text{Eu}^{2+} \rightarrow (\text{Eu}^{2+})^*$ würde dann zu einer nur geringen Gitterexpansion um das Aktivatorion führen und somit zu einem nur kleinen *Stokes-Shift*.

Tabelle 4-12: Ergebnisse der EHTB-MO-Rechnungen; angegeben sind die den Rechnungen zugrunde liegenden Koordinationsabstände der einzelnen Bindungen, deren jeweilige Bindungspopulation N_e sowie die aus den Rechnungen für die jeweilige Eu-Lage berechnete Ligandenfeldaufspaltung ΔE (oberstes minus unterstes d-Niveau)

Bindung	Abstand / pm	Bindungspopulation / N_e
Eu1—N1	234.3	0.1029
Eu1—N2	231.5	0.0718
Eu1—N5	259.6	< 0
Eu1—N5	295.6	< 0
Eu1—N6	263.7	< 0
Eu1—N7	267.6	0.0282
Eu1—N8	305.9	< 0
		Σ 0.2029
	$\Delta E(\text{d-Block-MOs}) = 4.047 \text{ eV}$	
Eu2—N1	264.5	0.0363
Eu2—N2	247.1	< 0
Eu2—N2	312.8	< 0
Eu2—N4	284.7	0.0002
Eu2—N5	239.7	0.0589
Eu2—N7	239.9	0.0746
Eu2—N8	307.0	< 0
		Σ 0.1700
	$\Delta E(\text{d-Block-MOs}) = 4.298 \text{ eV}$	

4.3 Ba[Si₇N₁₀]:Eu²⁺ - ein türkis fluoreszierender Leuchtstoff

4.3.1 Einleitung

In der Reihe der bisher bekannten ternären Nitridosilicate ist Ba[Si₇N₁₀] das mit dem höchsten Kondensationsgrad. Die Struktur wurde in unserer Arbeitsgruppe von *Huppertz* geklärt und enthält das besondere in dreidimensionalen Si-N-Raumnetzwerken einmalige Strukturmerkmal kantenverknüpfter SiN₄-Tetraeder.^[129] Eine derartige Tetraeder-Verknüpfung wurde zuvor nur von *DiSalvo* im Gruppensilicat Ba₅[Si₂N₆] nachgewiesen.^[82]

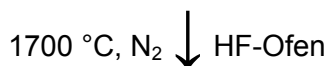
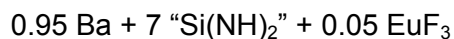
Aus Sicht der Eignung als Wirtsgitter für Leuchtstoffe zeichnet sich Ba[Si₇N₁₀] durch das Vorliegen nur einer kristallographischen Metall-Lage aus. Gerade im Fall von Eu²⁺, das aufgrund der am Fluoreszenzvorgang entscheidend beteiligten d-Niveaus starke Abhängigkeit von der lokalen Umgebung zeigt, ist dies von großem Vorteil. Allerdings gestaltete sich die Synthese recht schwierig, weil in ersten Versuchen lediglich das offenbar außerordentlich stabile Ba₂[Si₅N₈]:Eu²⁺ erhalten wurde. In diesem Kapitel wird über die erfolgreiche phasenreine Synthese des Leuchtstoffes Ba[Si₇N₁₀]:Eu²⁺ und insbesondere seine optischen Eigenschaften berichtet.

4.3.2 Synthese

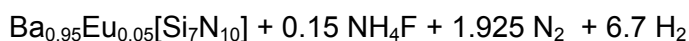
Ausgehend von der erfolgreichen Synthese der gelben bis orangen Leuchtstoffe Ca₂[Si₅N₈]:Eu²⁺ und Sr₂[Si₅N₈]:Eu²⁺ wurden erste Versuche zur Dotierung von Ba[Si₇N₁₀]:Eu²⁺ ausgehend von elementarem Barium, Siliciumdiimid „Si(NH)₂“ und elementarem Europium durchgeführt. Diese Synthesen resultierten jedoch je nach Temperatur in der Bildung phasenreinen Ba₂[Si₅N₈]:Eu²⁺ (höhere Temperaturen von etwa 1650 °C) bzw. eines Phasengemenges von Ba₂[Si₅N₈]:Eu²⁺ und farblosem auf dem orangen Produkt liegendem Ba[Si₇N₁₀]. Erst durch Austausch des Dopanden gegen EuF₃ führte schließlich zum Ziel.

Zur Herstellung von Ba[Si₇N₁₀]:Eu²⁺ (Dotierung: 5 %) wurden in der Glove-Box 64.4 mg (0.469 mmol) Barium, 115.9 mg (1.99 mmol) Siliciumdiimid sowie 5.4 mg (0.025 mmol) EuF₃ innig miteinander vermennt und in einen Wolfram-Tiegel übergeführt. Die Synthese erfolgte im Hochfrequenzofen unter Stickstoffatmosphäre. Das Gemenge wurde zunächst in 5 min auf 800 °C erwärmt, dort 15 min gehalten, bevor in 4 h weiter auf 1350 °C erhitzt wurde. Diese Temperatur wurde 16 h gehalten und anschließend wurde in 10 min auf

Raumtemperatur abgeschreckt. Ba[Si₇N₁₀]:Eu²⁺ wurde als farbloses grobkristallines Produkt gemäß Gleichung 4-7 (Dotierungsgrad: 5 % Eu²⁺ bezogen auf den Metallgehalt) phasenrein erhalten.



Gleichung 4-7



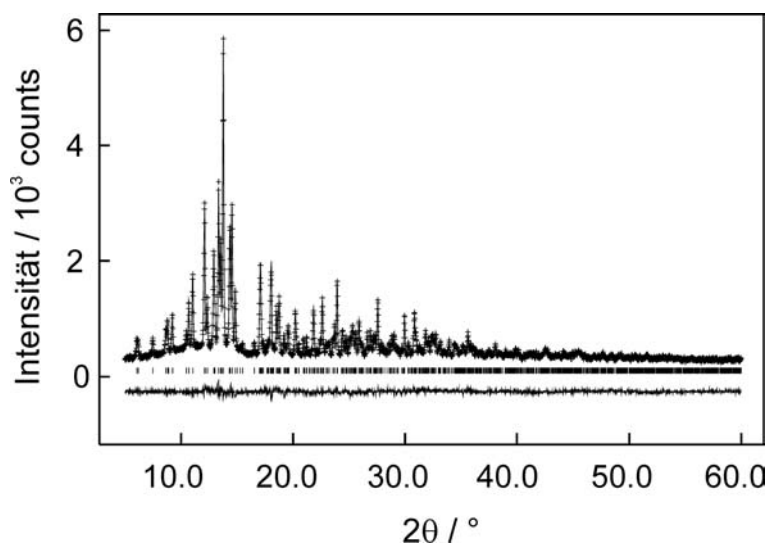
Die EDX-Analyse des Reaktionsproduktes ergab ein molares Verhältnis Ba:Si von 1:7. Das enthaltene Europium konnte mittels EDX nicht nachgewiesen bzw. quantifiziert werden. Der Nachweis der Eu²⁺-Dotierung erfolgte über die beobachtete blaue Lumineszenz.

4.3.3 Rietveld-Verfeinerung von Ba[Si₇N₁₀]:Eu²⁺

Zur Überprüfung der Phasenreinheit sowie des möglichen Einflusses der Dotierung mit Eu²⁺ auf die Gitterparameter wurde ein Pulverdiffraktogramm von Ba[Si₇N₁₀]:Eu²⁺ indiziert und anschließend einer Rietveld-Verfeinerung unterworfen. Neben 17 Profilparametern wurden die Gitterparameter verfeinert. Die Literaturdaten (Gitterparameter sowie die Ortsparameter der Atome) von Ba[Si₇N₁₀]^[129] werden im Anhang in Kapitel 11.2 aufgeführt. Die Daten der Rietveld-Verfeinerung mit dem Programm GSAS^[63] finden sich in Tabelle 4-13. Abbildung 4-36 zeigt das entsprechende mit einer Rietveld-Verfeinerung angepasste Pulverdiffraktogramm. Die Gitterparameter der mit 5 % dotierten Verbindung Ba[Si₇N₁₀]:Eu²⁺ sind etwas kleiner als die der undotierten; dies liegt am verglichen mit Ba²⁺ kleineren Ionenradius der Eu²⁺-Ionen.

Tabelle 4-13: Gitterparameter von Ba[Si₇N₁₀]:Eu²⁺ (Rietveld-Verfeinerung) sowie Gütefaktoren der Rietveld-Verfeinerung

Ba[Si ₇ N ₁₀]:Eu ²⁺	Raumgruppe	<i>Pc</i> (Nr. 7)
	Gitterparameter	<i>a</i> = 686.95(2) pm <i>b</i> = 671.09(2) pm <i>c</i> = 962.95(2) pm β = 106.263(2)° <i>V</i> = 426.16(2) · 10 ⁶ pm ³
	Gütefaktoren	<i>R_P</i> = 0.040 <i>wR_P</i> = 0.049 <i>R_F</i> = 0.058 <i>R_F²</i> = 0.087 χ^2 = 0.7406
	verfeinerte Profilparameter	17
	Zahl der Reflexe	1255 ($2\theta_{max}$ = 60.0°, Mo-K α)

**Abbildung 4-36:** Beobachtetes (Kreuze) und berechnetes (Linie) Röntgenpulverdiffraktogramm sowie Differenzprofil der Rietveld-Verfeinerung von Ba[Si₇N₁₀]:Eu²⁺ (Mo-K α -Strahlung). Die Reihe vertikaler Striche gibt die möglichen Reflexpositionen der verfeinerten Phase an.

4.3.4 Beschreibung der Kristallstruktur und der Koordination der Kationen

Die Kristallstruktur von Ba[Si₇N₁₀] wurde in unserem Arbeitskreis von *Huppertz*^[129] beschrieben und besteht im Festkörper aus einem dreidimensionalen Si-N-Netzwerk allseitig über gemeinsame Ecken kondensierter SiN₄-Tetraeder. Das besondere Strukturmerkmal hierin ist die sonst bei dreidimensionalen Oxo- und Nitridosilicat-Netzwerken unbekannte Kantenverknüpfung von SiN₄-Tetraedern.

Senkrecht [010] sind in Ba[Si₇N₁₀] SiN₄-Tetraeder zu nahezu ebenen Dreier-Ring-Schichten kondensiert (Abbildung 4-37). Diese Schichten werden über Ketten kantenverknüpfter SiN₄-Tetraeder zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft (Abbildung 4-38).

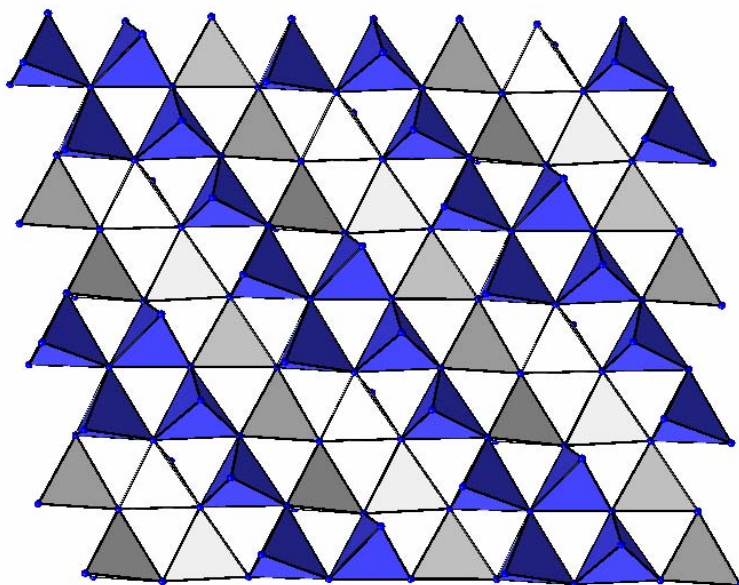


Abbildung 4-37: Ebene Dreier-Ring-Schichten kondensierter SiN₄-Tetraeder (hell: Tetraederspitzen zeigen in die Papierebene hinein; dunkelgrau: Spitzen der Tetraeder zeigen aus der Papierebene heraus); die SiN₄-Tetraeder werden als geschlossene Polyeder dargestellt (Blick entlang [010]).

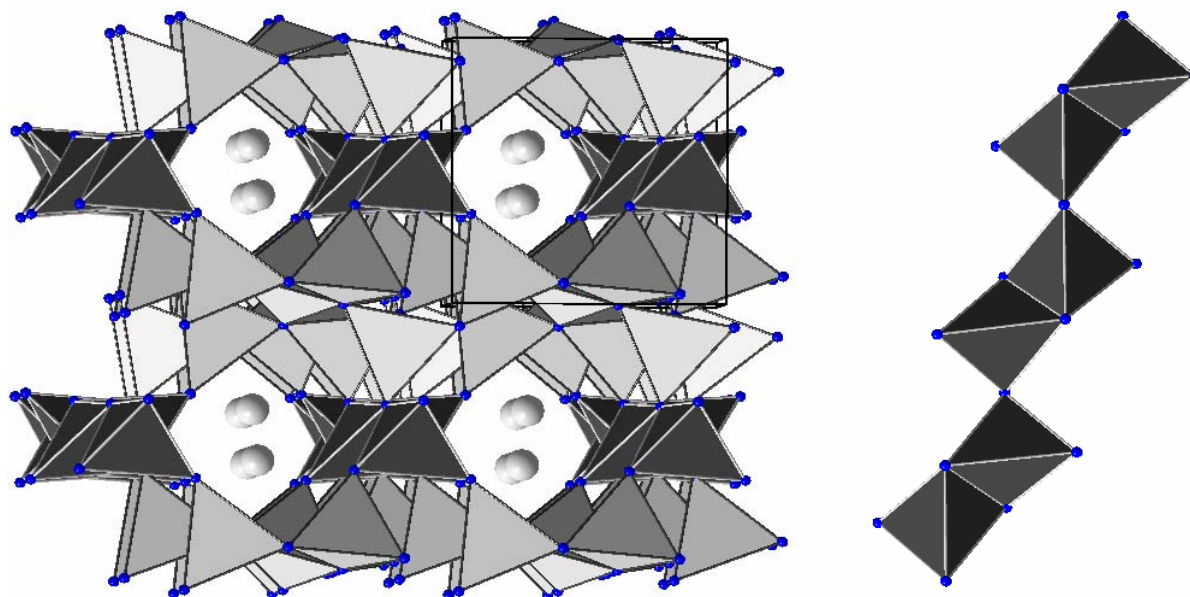


Abbildung 4-38: Verknüpfung der ebenen Dreier-Ring-Schichten kondensierter SiN₄-Tetraeder (hellgrau) über Ketten kantenverknüpfter SiN₄-Tetraeder (dunkelgrau, rechts) entlang [010] zur Gesamtstruktur (links); die SiN₄-Tetraeder werden als geschlossene Polyeder, die Ba-Atome als graue Kugeln dargestellt (links: Blick entlang [001]; rechts: Blick entlang [010]).

Dadurch ergeben sich entlang [001] Kanäle, in denen die Ba-Atome positioniert sind (Abbildung 4-38); die Ba-Atome sind gemäß Abbildung 4-39 von dreizehn N-Atomen umgeben. Auf diesen Barium-Positionen werden im Falle der Dotierung mit Europium Eu²⁺-Ionen eingebaut.

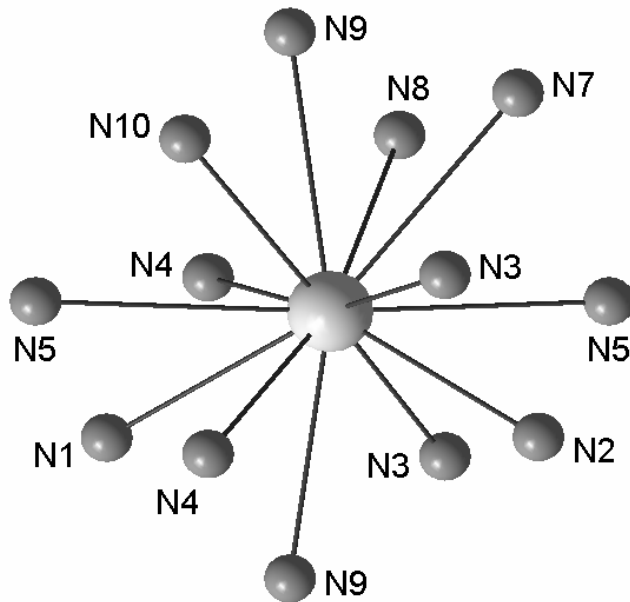


Abbildung 4-39: Koordination der Ba-Atome in Ba[Si₇N₁₀]; die Lage-Symmetrie ist angegeben.

Ba1: 1

In der undotierten Struktur reichen die Ba-N-Abstände von 291 pm bis 353 pm (Tabelle 4-14).^[129] Sie sind mit einem mittleren Abstand von 325.5 pm im Vergleich zur Summe der Ionenradien von 307 pm^[179] recht lang. Dementsprechend sind auch die Eu-N-Abstände ausgesprochen groß, zumal Eu²⁺-Ionen deutlich kleiner als die Ba²⁺-Ionen sind (Tabelle 3-2, S. 40). Die Abstände Eu–N in Ba₂[Si₅N₈]:Eu²⁺ sind signifikant kleiner als in Ba[Si₇N₁₀]:Eu²⁺. Somit sollte die zu erwartende Ligandenfeldaufspaltung der d-Niveaus der Eu²⁺-Ionen geringer ausfallen als in den dotierten Nitridosilicaten Sr₂[Si₅N₈] und Ba₂[Si₅N₈]; folglich sollte Ba[Si₇N₁₀]:Eu²⁺ bei einer deutlich kürzeren Wellenlänge fluoreszieren.

Tabelle 4-14: Ausgewählte interatomare Abstände / pm in Ba[Si₇N₁₀] gemäß Lit. [129]; die hochgestellten Zahlen in eckigen Klammern geben die Zahl der direkt an die N-Atome gebundenen Si-Tetraederzentren an

Ba(1) - N(3) ^[2]	291.3(3)	Ba(1) - N(9) ^[3]	332.3(2)
- N(4) ^[2]	295.0(4)	- N(5) ^[3]	334.9(3)
- N(2) ^[3]	307.4(3)	- N(8) ^[3]	340.6(2)
- N(1) ^[3]	321.3(3)	- N(7) ^[3]	345.0(2)
- N(3) ^[2]	324.3(3)	- N(9) ^[3]	347.3(2)
- N(4) ^[2]	324.9(4)	- N(5) ^[3]	352.9(3)
- N(10) ^[3]	332.3(2)	Ba(1) - Ba(1)	499.7(1)

4.3.5 UV-Vis-spektroskopische Untersuchungen

Zur Bestimmung der Lumineszenz-Eigenschaften von Ba[Si₇N₁₀]:Eu²⁺ wurde eine mit 5 % Eu²⁺ dotierte Probe vermessen. Ba[Si₇N₁₀]:Eu²⁺ ist ein farbloses an Tageslicht und unter einer UV-Lampe intensiv türkis fluoreszierendes Pulver. Abbildung 4-40 zeigt das Emissions- und Anregungsspektrum von Ba[Si₇N₁₀]:Eu²⁺. Man beobachtet die für Eu²⁺ charakteristische breite unaufgelöste Bande mit einem Emissionsmaximum bei $\lambda_{em} = 484$ nm; es gab keinerlei Anzeichen für schmalbandige Linienemission, wie sie für Eu³⁺ zu erwarten wäre. Die an Ba[Si₇N₁₀]:Eu²⁺ gemessene Emission ist die mit der kürzesten Wellenlänge aller bislang untersuchten mit Eu²⁺ dotierten Nitridosilicate und Oxonitridosilicate; zuvor lag die kürzeste gemessene Wellenlänge maximaler Emission bei 549 nm in La[Si₃N₅]:Eu²⁺.^[135] Bei der untersuchten Dotierungskonzentration von 5 % liegt der Farbpunkt bei $x = 0.149$ und $y = 0.232$. Anregungs- und Emissionsspektrum überlappen kaum, was auf einen sehr großen Stokes-Shift hinweist. Dies ist typisch für die Dotierung von Eu²⁺ auf die größere Ba-Position.^[236]

Die Emissionsbande ist relativ zu der an Ba₂[Si₅N₈]:Eu²⁺ beobachteten (592 nm) signifikant zu kürzeren Wellenlängen verschoben. Die beiden am weitesten auseinander liegenden Banden im Anregungsspektrum, die ein direktes Maß für die Ligandenfeldaufspaltung der 5d-Niveaus des Eu²⁺ sind, liegen bei $\lambda_{exc} = 260$ nm und 322 nm, was einer abgeschätzten Ligandenfeldaufspaltung von etwa 7400 cm⁻¹ entspricht; diese ist deutlich kleiner als die für Ba₂[Si₅N₈]:Eu²⁺ bestimmte von 9200 cm⁻¹.

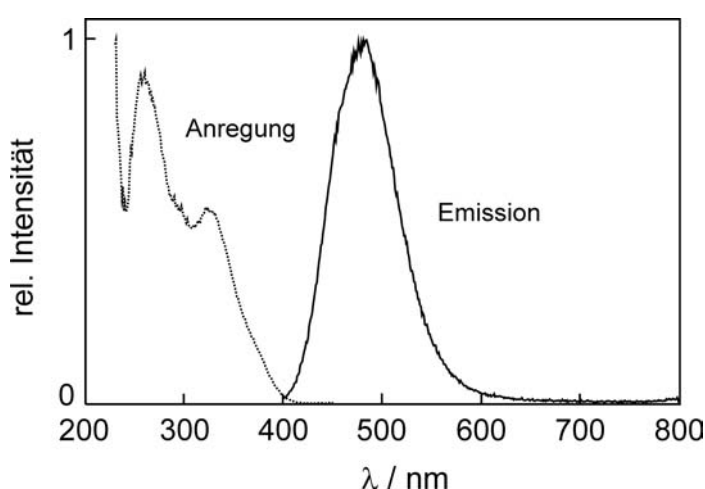


Abbildung 4-40: Anregungs- ($\lambda_{mon} = 484$ nm) und Emissionsspektrum ($\lambda_{exc} = 330$ nm) von Ba[Si₇N₁₀]:Eu²⁺.

Die hier beschriebenen Ergebnisse der UV-Vis-Messungen entsprechen der Erwartung. In den Emissionsspektren von Ba₂[Si₅N₈]:Eu²⁺ und Sr₂[Si₅N₈]:Eu²⁺ lassen sich die Unterschiede auf die unterschiedliche Größe der Kationen Sr²⁺ und Ba²⁺ zurückführen. Vergleicht man aber Ba₂[Si₅N₈]:Eu²⁺ (CN = 10 bzw. 8+2) und Ba[Si₇N₁₀]:Eu²⁺ (CN = 13)

miteinander, unterscheidet sich vor allem die Koordinationszahl der Ba²⁺, die partiell durch Eu²⁺ substituiert werden. Bedingt durch die größere Koordinationszahl vergrößern sich die Koordinationsabstände von 267 bis 342 pm in Ba₂[Si₅N₈]:Eu²⁺ (Tabelle 4-4, S. 59) auf 291 bis 353 pm in Ba[Si₇N₁₀]:Eu²⁺ (Tabelle 4-14). Somit nimmt die Ligandenfeldaufspaltung von Ba₂[Si₅N₈]:Eu²⁺ zu Ba[Si₇N₁₀]:Eu²⁺ ab, die emittierte Wellenlänge wird ebenfalls kürzer. Der große Stokes-Shift in Ba[Si₇N₁₀]:Eu²⁺ steht hiermit in Einklang, weil die Schwerpunkte der d-Niveaus am Eu²⁺ deutlich zu den koordinierenden N-Atomen verschoben sein dürften; dieser Effekt ist durch die größeren Abstände Eu–N in Ba[Si₇N₁₀]:Eu²⁺ stärker als in Ba₂[Si₅N₈]:Eu²⁺ ausgeprägt.

4.3.6 EHTB-MO-Rechnungen an Ba[Si₇N₁₀]:Eu²⁺

Extended-Hückel-Rechnungen eignen sich gut zur Analyse von elektronischen Eigenschaften wie Bindungspopulationen und geben somit qualitative Auskunft über die Ionizität bzw. den Kovalenzgrad innerhalb eines geometrisch definierten Systems. Ein Nachteil solcher semiempirischer Rechenverfahren besteht darin, dass keine absoluten Energiewerte berechnet werden können und sich die Ergebnisse für berechnete Energiedifferenzen nur mit Rechnungen vergleichen lassen, die mit gleichen Atomorbitalparametern für ähnliche Verbindungen durchgeführt wurden. Die in diesem Kapitel besprochenen Extended-Hückel-Rechnungen wurden von Herrn Dr. Peter Schmidt, Philips Forschungslaboratorien Aachen, unter Anwendung des Programmpakets CAESAR^[235] durchgeführt.

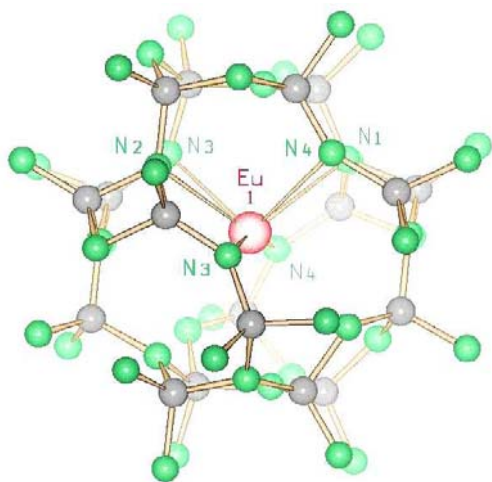


Abbildung 4-41: Auswahl des Komplex-Anions für die EHTB-MO-Rechnung an Ba[Si₇N₁₀]:Eu²⁺: [Eu(Si₁₈N₄₄)]⁵⁸⁻.

Zur Berechnung der Bindungspopulationen und MO-Energien für die Eu²⁺-Ionen in Ba[Si₇N₁₀]:Eu²⁺ wurde auf Grundlage der Einkristallstrukturdaten von Ba[Si₇N₁₀]^[129] zunächst

ein geeigneter Komplex um die Eu-Atome herum aus der Struktur bis zur zweiten Koordinationssphäre ausgeschnitten. Eine Geometrierelaxation um das Eu-Atom im Wirtsgitter wurde nicht berücksichtigt. Die Eu²⁺-Ionen sind gemäß Kapitel 4.3.4 durch dreizehn N-Atome koordiniert. Für die Atome Eu1 ergibt sich somit ein formaler Komplex der Zusammensetzung [Eu(Si₁₈N₄₄)]⁵⁸⁻. Abbildung 4-41 zeigt den formalen Komplex.

In Tabelle 4-15 sind die Ergebnisse der EHTB-MO-Rechnungen aufgeführt. Unter Berücksichtigung aller Bindungen mit Populationen $N_e > 0.001$ ergibt sich für die Eu²⁺-Ionen eine reale Koordinationszahl von sechs; die jeweils recht kleinen Bindungspopulationen deuten auf einen geringen Kovalenzgrad hin. Hierdurch und aufgrund der relativ großen Abstände Eu–N wird die Lage der d-Block-MOs offenbar nur wenig beeinflusst. Die Ligandenfeldaufspaltung fällt mit 1.86 eV verglichen mit der für Ba₂[Si₅N₈]:Eu²⁺ berechneten (> 3.0 eV) sehr gering aus. Dies führt zu einer im UV-Spektrum liegenden Anregungsbande und einer Emissionsbande, die bei der kleinsten Wellenlänge relativ zu allen anderen in dieser Arbeit behandelten mit Eu²⁺ dotierten Verbindungen liegt.

Tabelle 4-15: Ergebnisse der EHTB-MO-Rechnungen; angegeben sind die den Rechnungen zugrunde liegenden Koordinationsabstände der einzelnen Bindungen, deren jeweilige Bindungspopulation N_e , sofern sie positiv sind, sowie die aus den Rechnungen für die jeweilige Eu-Lage berechnete Ligandenfeldaufspaltung ΔE (oberstes minus unterstes d-Niveau)

Bindung	Abstand / pm	Bindungspopulation / N_e
Eu1—N1	321.3	0.0016
Eu1—N2	307.4	0.0015
Eu1—N3	291.3	0.0068
Eu1—N3	324.3	0.0018
Eu1—N4	295.0	0.0012
Eu1—N4	324.9	0.0006
		Σ 0.0135
$\Delta E(\text{d-Block-MOs}) = 1.860 \text{ eV}$		

5 Oxonitridosilicate (Sione)

5.1 Die Oxonitridoschichtsilicate $M[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ mit $M = \text{Eu}, \text{Sr}$

5.1.1 Einleitung

Eines der zentralen Ziele dieser Arbeit war die Identifizierung von Leuchtstoffen, die in einer weißen LED Anwendung finden könnten. Grundsätzlich lässt sich weißes Licht durch Kombination einer blauen, roten und grünen Lichtquelle erzeugen; somit kann durch Beschichtung einer blauen LED mit einem roten und grünen Leuchtstoff eine weiße LED realisiert werden. Beide Leuchtstoffe sollten sich durch blaues Licht anregen lassen und möglichst effizient fluoreszieren. Mit $\text{Sr}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$ (Kapitel 4.1.6) wurde ein geeigneter roter Leuchtstoff charakterisiert.

Die Emissionswellenlänge von Eu^{2+} hängt stark von der Ligandenfeldaufspaltung seiner d-Niveaus ab (Kapitel 3.3.2). In $\text{Sr}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$ sind die Kationen ausschließlich von Stickstoff koordiniert, und man beobachtet orange Fluoreszenz. Die Substitution von N durch O führt bei einem gleichem Abstand von Kation zu Ligand zu einer geringeren Ligandenfeldaufspaltung der d-Niveaus von Eu^{2+} und gemäß Abbildung 5-1 zur Verkürzung der Emissionswellenlänge.

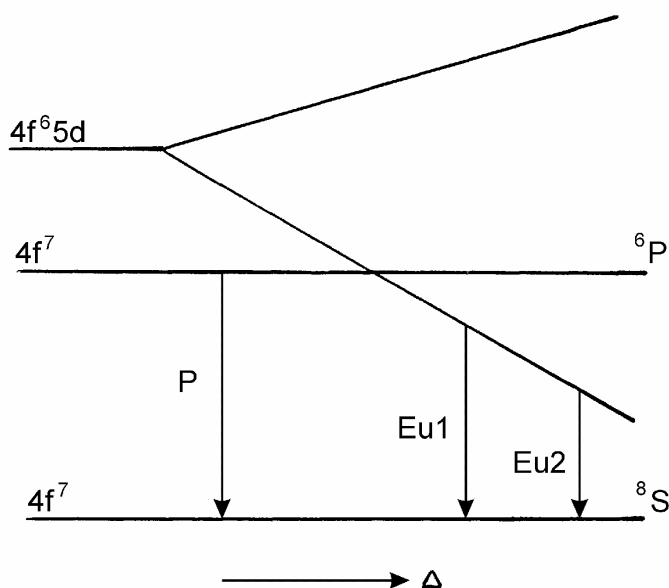


Abbildung 5-1: Schematisches Energieniveauschema von Eu^{2+} in Abhängigkeit von der Ligandenfeldaufspaltung Δ .^[65]

Zur Darstellung von Sialonen hat sich SrCO_3 als geeignete Sauerstoff- und Strontiumquelle erwiesen.^[237] Deshalb wurde mit dem Ziel der Synthese eines im grünen Spektralbereich emittierenden Leuchtstoffes neben Sr, „ $\text{Si}(\text{NH})_2$ “ und EuF_3 Strontiumcarbonat eingesetzt. Diese Versuche führten zur Identifizierung einer neuen Phase, die grün fluoreszierte. Diese fiel in den ersten Versuchen als Nebenprodukt von $\text{Sr}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$ an. Abbildung 5-2 zeigt eine unter einer UV-Lampe aufgenommene Fotografie eines W-Schiffchens, in dem sowohl der orange Leuchtstoff $\text{Sr}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$ als auch der neue grüne Leuchtstoff nebeneinander zu sehen sind.

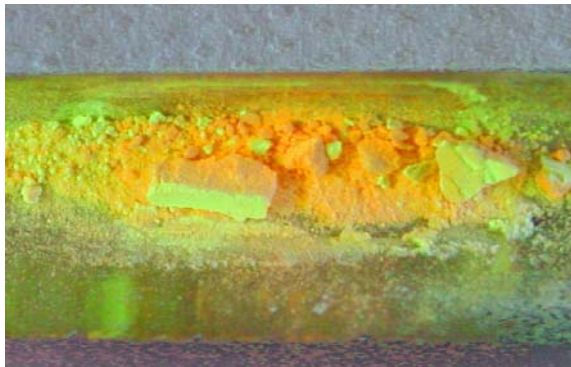


Abbildung 5-2: Fotografie eines Produktgemenges von orangem $\text{Sr}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$ und dem neuen grünen Leuchtstoff; aufgenommen unter einer UV-Lampe.

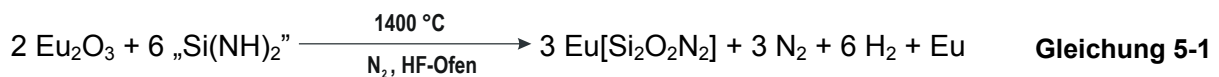
Einige Reflexe des Pulverdiffraktogramms dieser neuen Phase wurden in der Literatur einer sog. X1-Phase der vermuteten Zusammensetzung $\text{SrO} \cdot \text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ zugeschrieben.^[238] Hier wurde eine orthorhombische Elementarzelle ($a = 1127.3(4)$, $b = 844.1(2)$, $c = 786.4(2)$ pm) vorgeschlagen, die im Laufe genauerer Untersuchungen an den Phasen $M[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ mit $M = \text{Eu}, \text{Sr}$ nicht bestätigt wurde.

Bei $M[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ mit $M = \text{Eu}, \text{Sr}$ handelt es sich um ein Schichtsilicat. Während Schichtsilicate bei den Oxosilicaten sehr weit verbreitet sind, gibt es in der Chemie der Nitridosilicate, Oxonitridosilicate und der Sialone nur sehr wenige Beispiele, in denen die polymeren Anionen in Form von Schichten kristallisieren. Diese Verbindungen neigen zur Ausbildung hochkondensierter dreidimensionaler Netzwerkstrukturen. Bis heute gibt es noch kein Nitridoschichtsilicat. Bei dem zunächst postulierten Schichtsilicat „ $\text{Ca}_{28}[\text{Si}_{16}\text{N}_{40}]$ “^[97] handelt es sich offenbar gemäß $\text{Ca}_{28}[\text{Si}_{16-x}\text{Al}_x\text{N}_{40-x}\text{O}_x]$ um ein Sialon.^[98] Die Kristallstruktur des in unserer Arbeitsgruppe von *Köllisch* synthetisierten und charakterisierten Oxonitridosilicatoxids $\text{Ce}_4[\text{Si}_4\text{O}_4\text{N}_6]\text{O}$ besteht aus komplexen Kationen $[\text{Ce}_4\text{O}]^{10+}$, die von einer hyperbolisch gewellten Schicht $[\text{Si}_4\text{O}_4\text{N}_6]^{10-}$ umhüllt werden.^[83] Ebenfalls in unserer Arbeitsgruppe charakterisierte *Lauterbach* das erste Schicht-Sialon $\text{Sr}_{10}\text{Sm}_6[\text{Si}_{30}\text{Al}_6\text{O}_7\text{N}_{54}]$ ^[237] sowie die aus Schichten aufgebauten N-haltigen Melilithe $\text{Sm}_2[\text{Si}_3\text{O}_3\text{N}_4]$ bzw. $\text{Ln}_2[\text{Si}_{2.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_{3.5}\text{N}_{3.5}]$ mit $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$;^[149] zuvor wurden anhand von Röntgen- und Neutronen-Pulverdaten die in diesem Strukturtyp kristallisierenden Verbindungen

$\text{Y}_2[\text{Si}_3\text{O}_3\text{N}_4]$ ^[146,147] und $\text{Nd}_2[\text{Si}_{2.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_{3.5}\text{N}_{3.5}]$ ^[145,146] und anhand von Einkristalldaten wenige Sialone^[239] beschrieben.

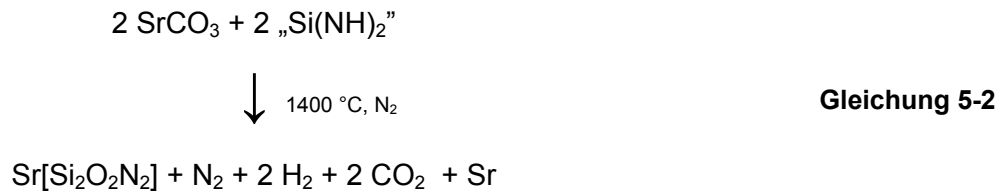
5.1.2 Synthese

Zur Herstellung von $\text{Eu}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ wurden in der Glove-Box 88.4 mg (0.251 mmol) Eu_2O_3 und 59.6 mg (1.03 mmol) Siliciumdiimid innig miteinander vermengt und in einen Wolframtiegel übergeführt. Die Synthese erfolgte im Hochfrequenzofen unter Stickstoffatmosphäre. Das Gemenge wurde zunächst in 5 min auf 1000 °C erwärmt, dort 25 min gehalten, bevor in 48 h weiter auf 1400 °C erhitzt wurde. Innerhalb von 40 h wurde auf 1200 °C abgekühlt und anschließend in 1 min auf Raumtemperatur abgeschreckt. $\text{Eu}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ wurde als grobkristallines, gelbes Produkt gemäß Gleichung 5-1 phasenrein erhalten. Überschüssiges Europium schlug sich an der Innenwand des Quarzglasreaktors nieder.



Die ICP-AAS-Elementaranalyse (Philips Centre for Industrial Technology, Eindhoven) ergab eine gute Übereinstimmung der erwarteten mit den tatsächlich gefundenen Gewichtsanteilen der jeweiligen Elemente (erwartete Werte in Klammern): Eu 55.3 Gew.-% (56.7), Si 21.1 (20.9), O 11.5 (11.9), N 12.4 (10.5).

Die Synthese der isotypen Verbindung $\text{Sr}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ kann nach einer ähnlichen Vorschrift ausgehend von SrCO_3 und „Si(NH)₂“ im Hochfrequenzofen erfolgen. Besser ließ sich $\text{Sr}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ jedoch im Hochtemperaturwiderstandsofen (vgl. Kapitel 2.1.4) herstellen: In der Glove-Box wurden 73.9 mg (0.501 mmol) SrCO_3 und 57.7 mg (0.993 mmol) Siliciumdiimid eingewogen, in einem Achat-Mörser vermengt und in ein mit einer Wolfram-Folie ausgelegtes und ausgeheiztes Korundschiffchen übergeführt. Die Synthese erfolgte im Hochtemperaturwiderstandsofen im Stickstoffstrom. Das Gemenge wurde zunächst in 2 h auf 1000 °C erwärmt, dort 2 h gehalten, bevor in 12 h weiter auf 1400 °C erhitzt wurde. Innerhalb von 12 h wurde auf Raumtemperatur abgekühlt. Zur Herstellung der mit Eu^{2+} dotierten Phasen $\text{Sr}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]:\text{Eu}^{2+}$ wurde neben SrCO_3 und Siliciumdiimid eine entsprechende Menge EuF_3 eingewogen. $\text{Sr}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ wurde als feinkristallines, farbloses Produkt gemäß Gleichung 5-2 erhalten; im Falle der dotierten Phasen wurden leicht gelbliche, grün fluoreszierende Produkt erhalten.



Als Nebenprodukte fielen entweder Si_3N_4 oder $\text{Sr}[\text{SiO}_3]$ in geringen Mengen an. Die EDX-Analyse lieferte ein molares Verhältnis Sr:Si von 1:2.1(1). Abbildung 5-3 zeigt eine morphologische Untersuchung von $\text{Sr}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ mit dem Rasterelektronenmikroskop.

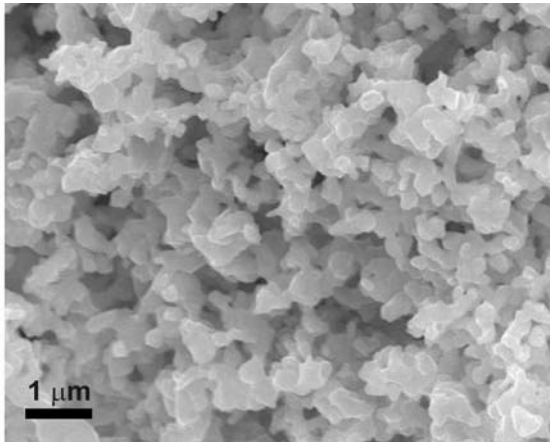


Abbildung 5-3: REM-Aufnahme von $\text{Sr}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$.

5.1.3 Kristallstrukturanalyse von $\text{Eu}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$

Zur Strukturbestimmung wurde unter einem Polarisationsmikroskop ein geeigneter Einkristall von $\text{Eu}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ ausgewählt. Die Sammlung der Intensitätsdaten erfolgte an einem IPDS Diffraktometer (Fa. Stoe, Darmstadt) an einem Einkristall der Größe $0.185 \times 0.033 \times 0.026 \text{ mm}^3$ von $\text{Eu}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$. Aus der triklinen Elementarzelle ergaben sich als mögliche Raumgruppen $P1$ (Nr. 1) und $P\bar{1}$ (Nr. 2). Eine sinnvolle Strukturlösung war nur in der nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppe $P1$ (Nr. 1) möglich. Das Fehlen eines Inversionszentrums konnte durch die erfolgreiche Messung der NLO-Eigenschaft der SHG nachgewiesen werden. Insgesamt wurden 4935 Reflexintensitäten vermessen. Von den 4047 symmetrieunabhängigen Reflexen wurden 2597 als beobachtet eingestuft ($F_o^2 \geq 2\sigma(F_o^2)$, $R_{\text{int}} = 0.1039$). Alle wichtigen Daten zur Datensammlung können Tabelle 5-1 entnommen werden. Die Lagen der Eu-Atome konnten durch Direkte Methoden bestimmt werden; die Lagen der Si-, O- und N-Atome konnten nachfolgend durch Differenz-Fourier-Synthesen ermittelt und verfeinert werden. Die abschließende Verfeinerung des

Strukturmodells unter Verwendung anisotroper Auslenkungsparameter für die Eu-Atome konvergierte gegen $R1 = 0.088$ und $wR2 = 0.132$. Abbrucheffekte führten zu relativ hohen Restelektronendichte-Maxima. Die Position des Ursprungs konnte nach der Methode von *Flack* und *Schwarzenbach* eindeutig festgelegt werden.^[240] Die Richtung der polaren Achse konnte mit Hilfe der Friedel-Paare über den Flack-Parameter bestimmt werden; der Flack-Parameter lag bei 0.03(3). Die verfeinerten Ortsparameter werden in Tabelle 5-2, anisotrope Auslenkungsparameter der Eu-Atome werden in Tabelle 5-3, und ausgewählte interatomare Abstände und Winkel werden in den Tabellen 5—4 bis 6 aufgeführt.

Tabelle 5-1: Parameter der Kristallstrukturbestimmung von $\text{Eu}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$

Formel	$\text{Eu}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$	
Molmasse / g mol^{-1}	1072.64	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P1$ (Nr. 1);	
Diffraktometer	Stoe IPDS Flächendetektor	
Kristallgröße / mm^3	$0.185 \times 0.033 \times 0.026$	
Strahlung λ / pm	71.073 (Mo- K_α)	
Messtemperatur T / K	293(2)	
Gitterparameter / pm, °	$a = 709.8(2)$, $\alpha = 88.78(3)$ $b = 725.6(2)$, $\beta = 84.79(2)$ $c = 726.9(2)$, $\gamma = 75.95(2)$	
Elementarzellvolumen / 10^6 pm^3	361.7(1)	
Zahl der Formeleinheiten Z	4	
Röntgenographische Dichte ρ / g cm^{-3}	4.925	
$F(000)$	484	
Absorptionskoeffizient μ / mm^{-1}	17.83	
Messbereich	$5.8^\circ \leq 2\theta \leq 65.6^\circ$	
Indexbereich	$h = -10 \rightarrow 10$ $k = -10 \rightarrow 11$ $l = -11 \rightarrow 11$	alle Oktanten
gemessene Reflexintensitäten	4935	
symmetrieunabhängige Reflexe	4047	
davon beobachtete Reflexe	2597 $F_o^2 \geq 2\sigma(F_o^2)$	
Korrekturen	Lorentz, Polarisation, Extinktion	
Absorptionskorrektur	empirisch (Basis: vermessene Kristallflächen)	
min. / max. Transmissionsfaktor	0.1650 / 0.4494	
Extinktionskoeffizient χ	0.0085(8)	
Zahl der verfeinerten Parameter	128	
min. / max. Restelektronendichte	-5.91 (73 pm von Eu4) / 3.82 (95 pm von Eu4)	
Flack-Parameter	0.03(3)	
GooF	0.921	
R -Werte (alle Daten) und Wichtungsschema	$R1 = 0.088$, $wR2 = 0.132$ mit $w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (0.0778 P)^2$; $P = (F_o^2 + 2 F_c^2)/3$	

Tabelle 5-2: Verfeinerte Ortsparameter und isotrope äquivalente Auslenkungsparameter $U_{\text{eq}} / \text{pm}^2$ der Atome in $\text{Eu}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ (Standardabweichungen in Klammern); U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensors U_{ij} ; für Eu(1), Eu(12) und Eu(2) bzw. Eu(3), Eu(34) und Eu(4) wurden die äquivalenten Auslenkungsparameter U_{eq} gemeinsam verfeinert

Atom	f. o. f.	x	y	z	U_{eq}
Eu(1)	0.989(3)	0.6042(2)	0.3432(2)	0.7343(2)	43(3)
Eu(12)	0.060(4)	0.571(3)	0.447(3)	0.980(3)	43(3)
Eu(2)	0.952(4)	0.5929(2)	0.3328(2)	0.2255(2)	43(3)
Eu(3)	0.951(4)	0.0693(2)	0.4392(2)	0.4775(2)	37(3)
Eu(34)	0.058(4)	0.104(3)	0.335(3)	0.729(3)	37(3)
Eu(4)	0.991(3)	0.0813(2)	0.4500(2)	0.9849(2)	37(3)
Si(1)		0.0000(9)	0.0000(8)	0.0000(9)	40(10)
Si(2)		0.9138(8)	0.9985(8)	0.4102(9)	30(9)
Si(3)		0.8082(8)	0.7871(8)	0.7504(9)	23(9)
Si(4)		0.7194(9)	0.7829(8)	0.1636(9)	38(10)
Si(5)		0.5036(9)	0.9914(8)	0.5006(9)	36(10)
Si(6)		0.4209(8)	0.9897(8)	0.9165(8)	17(9)
Si(7)		0.2990(8)	0.7910(8)	0.2492(9)	20(9)
Si(8)		0.2172(9)	0.7925(8)	0.6630(9)	31(10)
O(1)		0.878(3)	0.213(3)	0.984(3)	17(40)
O(2)		0.854(4)	0.215(4)	0.475(4)	99(49)
O(3)		0.822(3)	0.565(3)	0.739(4)	6(37)
O(4)		0.814(3)	0.573(4)	0.236(4)	64(45)
O(5)		0.397(5)	0.215(5)	0.486(5)	176(61)
O(6)		0.401(4)	0.204(4)	0.979(4)	58(44)
O(7)		0.276(4)	0.575(4)	0.230(4)	21(40)
O(8)		0.270(3)	0.573(3)	0.719(4)	1(38)
N(1)		0.984(2)	0.842(2)	0.587(3)	17(25)
N(2)		0.870(3)	0.831(3)	0.974(3)	37(26)
N(3)		0.706(3)	0.946(3)	0.335(3)	92(31)
N(4)		0.589(2)	0.941(2)	0.718(3)	1(23)
N(5)		0.489(2)	0.827(2)	0.093(3)	5(24)
N(6)		0.361(3)	0.838(3)	0.467(3)	44(26)
N(7)		0.208(3)	0.952(3)	0.842(3)	30(26)
N(8)		0.083(3)	0.955(3)	0.220(3)	31(26)

Tabelle 5-3: Anisotrope Auslenkungsparameter / pm^2 der Eu-Atome in $\text{Eu}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ (Standardabweichungen in Klammern); der anisotrope Auslenkungsparameter hat die Form $\exp\{-2\pi^2(U_{11} h^2 a^{*2} + \dots + 2 U_{13} h l a^* c^*)\}$; für Eu(1), Eu(12) und Eu(2) bzw. Eu(3), Eu(34) und Eu(4) wurden die Auslenkungsparameter gemeinsam verfeinert

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Eu(1)	47(5)	58(6)	30(6)	-28(4)	15(4)	6(4)
Eu(12)	47(5)	58(6)	30(6)	-28(4)	15(4)	6(4)
Eu(2)	47(5)	58(6)	30(6)	-28(4)	15(4)	6(4)
Eu(3)	25(5)	68(6)	24(5)	-29(4)	12(4)	8(4)
Eu(34)	25(5)	68(6)	24(5)	-29(4)	12(4)	8(4)
Eu(4)	25(5)	68(6)	24(5)	-29(4)	12(4)	8(4)

Tabelle 5-4: Ausgewählte interatomare Abstände / pm und Winkel / ° der Eu-Atome in $\text{Eu}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ (Standardabweichungen in Klammern). Die hochgestellten Zahlen in eckigen Klammern geben die Zahl der direkt an N- bzw. O-Atome gebundenen Si-Tetraederzentren an

Eu(1) - Eu(12)	193(2)	Eu(3) - Eu(34)	197(2)
- O(3) ^[1]	249(3)	- O(2) ^[1]	248(3)
- O(2) ^[1]	250(3)	- O(3) ^[1]	249(2)
- O(6) ^[1]	255(3)	- O(5) ^[1]	250(4)
- O(8) ^[1]	255(3)	- O(7) ^[1]	255(3)
- O(5) ^[1]	272(4)	- O(4) ^[1]	265(3)
- O(1) ^[1]	276(3)	- O(8) ^[1]	271(3)
- N(4) ^[3]	295(2)	- N(1) ^[3]	295(2)
- Eu(34)	353(2)	- Eu(4)	357.3(2)
- Eu(2)	356.4(2)		
Eu(2) - Eu(12)	195(2)	Eu(4) - Eu(34)	204(2)
- O(7) ^[1]	250(3)	- O(1) ^[1]	251(2)
- O(5) ^[1]	251(3)	- O(4) ^[1]	251(3)
- O(1) ^[1]	255(2)	- O(8) ^[1]	251(2)
- O(4) ^[1]	261(3)	- O(6) ^[1]	252(3)
- O(6) ^[1]	266(3)	- O(7) ^[1]	265(3)
- O(2) ^[1]	268(3)	- O(3) ^[1]	267(3)
- N(3) ^[3]	284(2)	- N(2) ^[3]	281(2)
- Eu(1)	356.4(2)	- Eu(12)	347(2)
		- Eu(3)	357.3(2)

Tabelle 5-5: Ausgewählte interatomare Abstände / pm der Split-Lagen Eu(12) bzw. Eu(34) in $\text{Eu}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ (Standardabweichungen in Klammern). Die hochgestellten Zahlen in eckigen Klammern geben die Zahl der direkt an N- bzw. O-Atome gebundenen Si-Tetraederzentren an

Eu(12) - O(6) ^[1]	237(3)	Eu(34) - O(3) ^[1]	227(3)
- O(1) ^[1]	241(3)	- O(8) ^[1]	232(3)
- O(7) ^[1]	265(3)	- O(5) ^[1]	258(4)
- O(3) ^[1]	266(3)	- O(1) ^[1]	263(4)
- N(5) ^[3]	280(2)	- N(7) ^[3]	282(3)
- O(4) ^[1]	293(3)	- O(6) ^[1]	289(3)
- O(8) ^[1]	294(3)	- O(2) ^[1]	295(4)

Tabelle 5-6: Ausgewählte interatomare Si-O- und Si-N-Abstände / pm und Winkel / ° in $\text{Eu}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ (Standardabweichungen in Klammern). Die hochgestellten Zahlen in eckigen Klammern geben die Zahl der direkt an N- bzw. O-Atome gebundenen Si-Tetraederzentren an

Si(1) - O(1) ^[1]	158(2)	Si(5) - O(5) ^[1]	162(4)
- N(2) ^[3]	173(2)	- N(6) ^[3]	172(2)
- N(7) ^[3]	175(2)	- N(4) ^[3]	175(2)
- N(8) ^[3]	175(2)	- N(3) ^[3]	176(2)
Si(2) - O(2) ^[1]	160(3)	Si(6) - O(6) ^[1]	160(3)
- N(1) ^[3]	172(2)	- N(7) ^[3]	174(2)
- N(8) ^[3]	172(2)	- N(5) ^[3]	175(2)
- N(3) ^[3]	174(2)	- N(4) ^[3]	176(2)
Si(3) - O(3) ^[1]	159(3)	Si(7) - O(7) ^[1]	163(3)
- N(4) ^[3]	172(2)	- N(8) ^[3]	173(2)
- N(1) ^[3]	175(2)	- N(6) ^[3]	174(2)
- N(2) ^[3]	177(2)	- N(5) ^[3]	174(2)
Si(4) - O(4) ^[1]	161(3)	Si(8) - O(8) ^[1]	160(3)
- N(5) ^[3]	172(2)	- N(6) ^[3]	174(2)
- N(3) ^[3]	172(2)	- N(7) ^[3]	175(2)
- N(2) ^[3]	175(2)	- N(1) ^[3]	175(2)
$\text{N}^{[3]} - \text{Si} - \text{N}^{[3]}$	102.9(9) – 112.5(8)	$\text{O}^{[1]} - \text{Si} - \text{N}^{[3]}$	107(1) – 118(1)
$\emptyset(\text{N}^{[3]} - \text{Si} - \text{N}^{[3]})$	107.4(4)	$\emptyset(\text{O}^{[1]} - \text{Si} - \text{N}^{[3]})$	111.4(6)
$\text{Si} - \text{N}^{[3]} - \text{Si}$	113.2(9) – 122.8(8)	Winkelsummen $\text{N}^{[3]}$	355(4) – 357(4)

Tabelle 5-7: Abstände / pm und Winkel / ° innerhalb der OSiEu_3 -Tetraeder in $\text{Eu}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$; die Abständen zu den Split-Positionen Eu(12) und Eu(34) wurden weggelassen (Standardabweichungen in Klammern)

O(1) - Si(1)	158(2)	O(5) - Si(5)	162(3)
- Eu(4)	250(3)	- Eu(3)	250(3)
- Eu(2)	254(2)	- Eu(2)	251(3)
- Eu(1)	277(2)	- Eu(1)	273(4)
O(2) - Si(2)	160(3)	O(6) - Si(6)	160(3)
- Eu(3)	248(3)	- Eu(4)	252(3)
- Eu(1)	249(3)	- Eu(1)	254(2)
- Eu(2)	268(3)	- Eu(2)	266(3)
O(3) - Si(3)	159(2)	O(7) - Si(7)	162(3)
- Eu(1)	249(2)	- Eu(2)	249(2)
- Eu(3)	250(2)	- Eu(3)	255(2)
- Eu(4)	266(3)	- Eu(4)	265(3)
O(4) - Si(4)	160(2)	O(8) - Si(8)	160(2)
- Eu(4)	252(2)	- Eu(4)	252(2)
- Eu(2)	262(2)	- Eu(1)	256(2)
- Eu(3)	264(3)	- Eu(3)	270(3)
Si - O - Eu	96(2) - 143(2)	Eu - O - Eu	86.6(9) - 110.2(8)

5.1.4 Beschreibung der Kristallstruktur

$\text{Eu}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ kristallisiert in einem neuen Strukturtyp unter Ausbildung einer Schichtstruktur. Die Schichten in *single-layer*-Schichtsilicaten bestehen aus kondensierten Q^3 -Tetraedern und gehorchen gemäß $\left[\left(\text{Si}_{\frac{1}{2}}^{[4]} \text{X}_{\frac{2}{3}}^{[2]} \text{X}_{\frac{1}{2}}^{[1]} \right)^{2-} \right]_{\infty}$ der Zusammensetzung $[\text{Si}_2\text{X}_5]^{2-}$ ($\text{X} = \text{O}, \text{N}$) mit einem Kondensationsgrad^[87] von 0.4. In $\text{Eu}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ liegt dieser bei $\frac{1}{2}$, und man würde ausgehend von den Erfahrungen in der Chemie der Oxosilicate gemäß $\left[\left(\text{Si}_{\frac{1}{2}}^{[4]} \text{O}_{\frac{2}{2}}^{[2]} \text{N}_{\frac{2}{2}}^{[2]} \right)^{2-} \right]_{\infty}$ eine Gerüststruktur erwarten. O-Atome können in Tetraedernetzwerken maximal zwei Si-Tetraederzentren miteinander verbinden, während N-Atome im Gegensatz dazu drei Si miteinander verknüpfen können. Deshalb sind in Nitridosilicaten und Sionen auch bei einem Kondensationsgrad von $\frac{1}{2}$ Schichtstrukturen denkbar. $\text{Eu}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ repräsentiert somit einen neuen Typ eines Schichtsilicats.

In $\text{Eu}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ verknüpfen alle N-Atome je drei benachbarte Si-Atome, sämtliche O-Atome sind terminal. Senkrecht $[010]$ sind SiON_3 -Tetraeder über $\text{N}^{[3]}$ -Atome zu Dreier-Ring-Schichten gemäß ${}^2_{\infty}[(\text{Si}_2^{[4]}\text{O}_2^{[1]}\text{N}_2^{[3]})^{2-}]$ kondensiert (Abbildung 5-4); senkrecht zur Si-N-Schichtebene schließen die terminalen $\text{O}^{[1]}$ die Schichten ab und koordinieren die zwischen den Schichten positionierten Eu-Atome (Abbildung 5-5). Die O/N-Differenzierung erfolgte nicht nur aufgrund der zweiten *Paulingschen* Regel,^[241] nach der O in Nitridosilicaten Positionen bevorzugt, die im Vergleich zu N an die gleiche^[242] oder eine geringere Anzahl^[92,129] von Si-Tetraederzentren gebunden sind, sondern wird durch gitterenergetische Rechnungen (Kapitel 5.1.6) sowie ${}^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Messungen (Kapitel 5.1.7) bestätigt.

Die Si–N-Bindungslängen (172(2) – 176(2) pm) liegen im Bereich typischer Si–N-Abstände in Nitridosilicaten und die Si–O-Abstände (158(2) – 163(3) pm) stimmen gut mit denen typischer Si–O^[1]-Abstände in Oxosilicaten überein (160 – 163 pm^[243]). Die formal dreifach negative Ladung der N-Atome wird durch die drei kovalent gebundenen Si kompensiert, wohingegen die terminalen O-Atome verzerrt tetraedrisch von einem Si-Atom und drei Eu^{2+} umgeben sind. Die Winkelsummen an den acht kristallographisch unterschiedlichen Stickstoffatomen liegen zwischen 354 und 357°; auch diese liegen im für Nitridosilicate typischen Bereich.

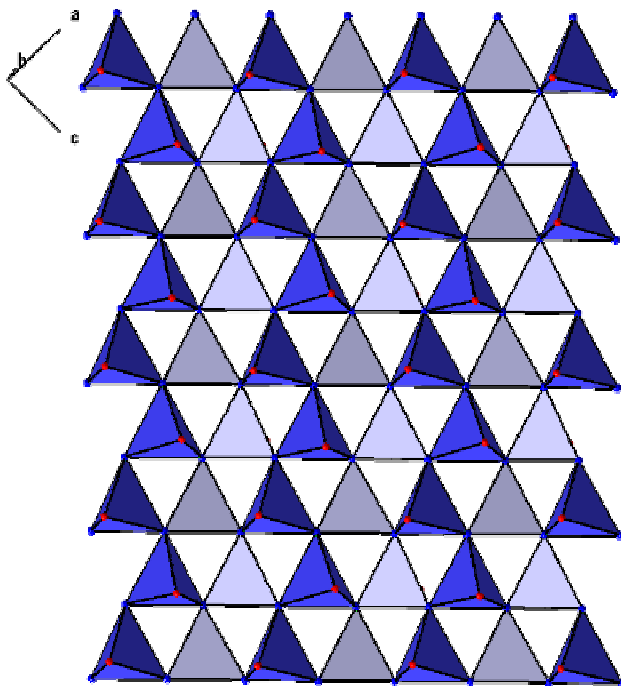
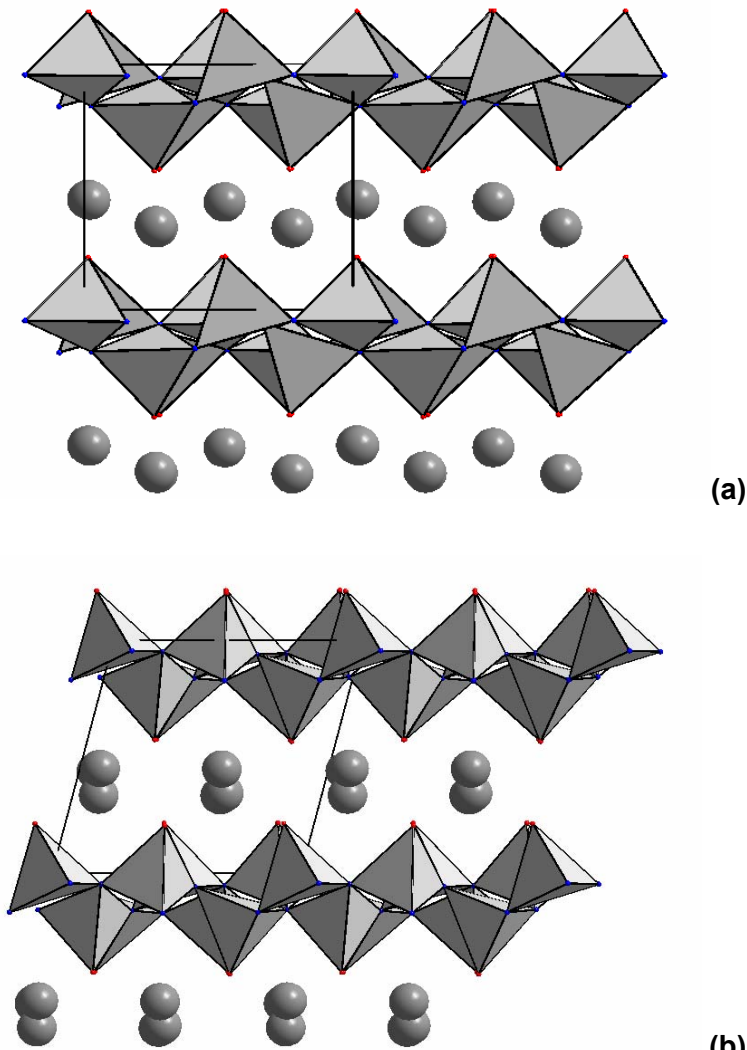


Abbildung 5-4: Kristallstruktur von $\text{Eu}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$, gezeigt wird die Aufsicht auf eine $\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$ -Schicht (Blick entlang $[010]$); die SiON_3 -Tetraeder werden als geschlossene Polyeder dargestellt.



(a)

(b)

Abbildung 5-5: Kristallstruktur von $\text{Eu}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ (a: Blick entlang $[100]$, b: Blick entlang $[001]$); die SiON_3 -Tetraeder werden als geschlossene Polyeder dargestellt, die Eu-Atome (grau) liegen zwischen den Schichten.

Abbildung 5-6 zeigt die acht kristallographisch unterschiedlichen SiON_3 -Tetraeder in $\text{Eu}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$. Der Vergleich der angegebenen Si-N- und Si-O-Abstände zeigt keine große Streuung sowie die sehr ähnliche chemische Umgebung aller Si-Atome. Die SiON_3 -Tetraeder sind leicht verzerrt mit im Mittel größeren O-Si-N-Winkeln ($111.4(6)^\circ$) relativ zu den etwas gestauchten Winkeln N-Si-N ($107.4(4)^\circ$). In Klammern sind hierbei die Fehler der Mittelwerte angegeben.

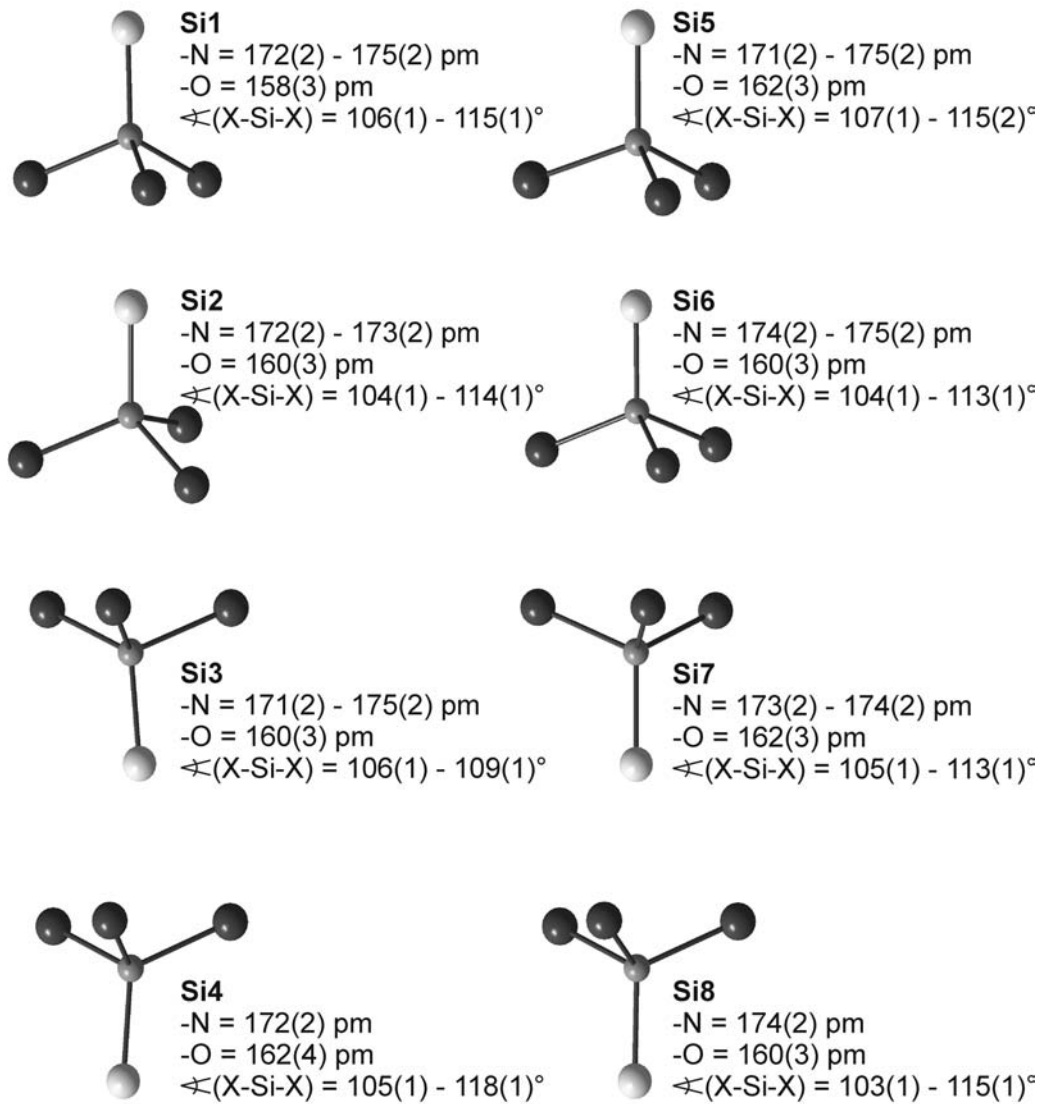


Abbildung 5-6: Koordination der Si-Atome in $\text{Eu}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$; gezeigt sind die acht kristallographisch unterschiedlichen SiON_3 -Tetraeder (O-Atome: hellgrau, N-Atome: dunkelgrau).

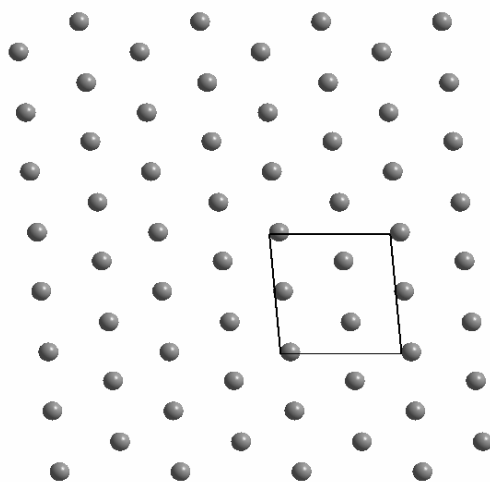


Abbildung 5-7: Gewellte hexagonale Schicht aus Eu-Atomen senkrecht zu $[010]$ -Achse (Blick entlang $[010]$); zur besseren Übersichtlichkeit wurden die Lagen der fehlgeordneten Eu-Atome weggelassen; eine Elementarzelle ist eingezeichnet.

Die Eu-Atome bilden ihrerseits leicht verzerrte hexagonale gewellte Schichten, die zwischen den $[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ -Schichten liegen. Die hexagonale Schicht wird in Abbildung 5-7 gezeigt. Die Wellung dieser Schichten entlang $[010]$ geht aus dem Bild der Gesamtstruktur (Abbildung 5-5) hervor.

5.1.4.1 Klassifizierung der Schichten

Die in $\text{Eu}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ beobachteten Dreier-Ring-Schichten aus SiXN_3 -Tetraedern mit $X = \text{O}, \text{N}$ sind in der Chemie der Nitridosilicate keineswegs ungewöhnlich, sondern bilden ein strukturelles Grundmotiv insbesondere bei den hochkondensierten Nitridosilicaten.^[87] Diese dicht kondensierten Schichten sind einer der Schlüssel zum Verständnis der chemischen und thermischen Stabilität dieser Verbindungen. Dreier-Ringe werden abgesehen von Ringsilicaten in kondensierten Oxosilicaten nur selten gefunden. Ein Beispiel ist das kürzlich bei 4 GPa und 1000 °C synthetisierte $\text{Ba}[\text{Si}_4\text{O}_9]$, das über SiO_6 -Oktaeder kondensierte Si_3O_9 -Dreier-Ringe enthält.^[244] Raman-Untersuchungen an Silicat-Gläsern weisen darauf hin, dass unter hohem Druck (24 GPa) Dreier-Ringe bevorzugt gebildet werden.^[245] Die bei Normaldruck synthetisierten Molekularsiebe ZSM-18, ein Aluminosilicat,^[246] und VPI-7, ein Zincosilicat, enthalten ebenfalls Dreier-Ringe.^[247,248]

Je nach Anordnung der Tetraederspitzen relativ zur Schichtebene unterscheiden sich die Dreier-Ring-Schichten in Nitridosilicaten, Sionen und Sialonen. *Liebau* schlug eine Nomenklatur für Schichten in Oxosilicaten vor, indem er die Orientierung Δ (abgeleitet von *directedness*) der terminalen Tetraederspitzen nach \mathbb{U} (für *up* = oben) und \mathbb{D} (für *down* = unten) unterschied.^[249] Als Beispiele werden zur Veranschaulichung dieses Prinzips in Abbildung 5-8 kondensierte Dreier-Ringschichten im Schicht-Sialon $\text{Sr}_{10}\text{Sm}_6[\text{Si}_{30}\text{Al}_6\text{O}_7\text{N}_{54}]$ ^[237] sowie im Sinoit^[139] einander gegenübergestellt. Die Muster der beiden gezeigten Schichten sind sehr unterschiedlich. Während im Sinoit \mathbb{U} - und \mathbb{D} -Tetraeder kondensierte Ketten entlang $[001]$ bilden, ist das Muster in $\text{Sr}_{10}\text{Sm}_6[\text{Si}_{30}\text{Al}_6\text{O}_7\text{N}_{54}]$ komplexer.

Durch Vergleich von Abbildung 5-8 mit Abbildung 5-4 ist ersichtlich, dass im Sinoit $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ die gleichen Schichten wie in $\text{Eu}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ beobachtet werden; im Sinoit sind diese aber über die Sauerstoffatome (hier $\text{O}^{[2]}$) zu einer dreidimensionalen Raumnetzstruktur gemäß ${}^3\left[\left(\text{Si}_2^{[4]}\text{N}_2^{[3]}\text{O}^{[2]}\right)\right]_{\infty}$ kondensiert. In Abbildung 5-10 werden die Strukturen von $\text{Eu}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ und $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ (Sinoit) verglichen.

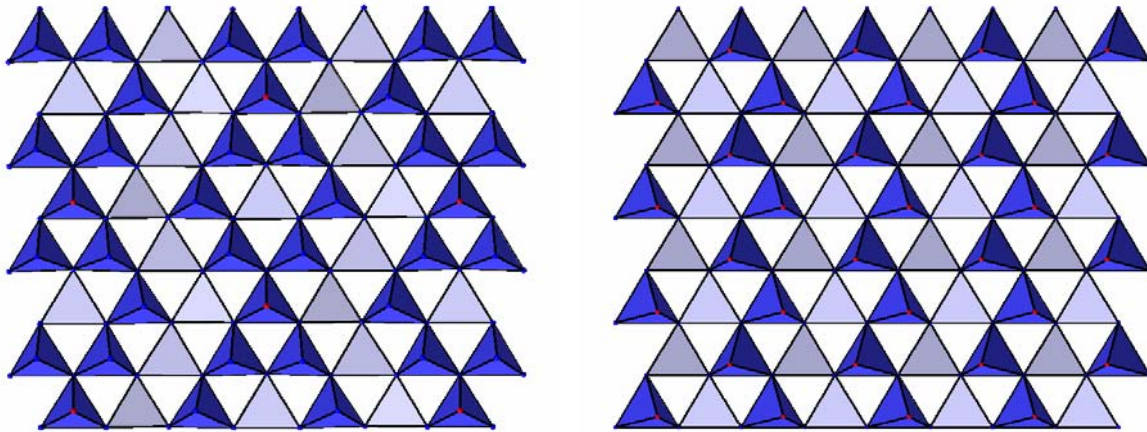


Abbildung 5-8: Beispiele für Dreier-Ring-Schichten im Schicht-Sialon $\text{Sr}_{10}\text{Sm}_6[\text{Si}_{30}\text{Al}_6\text{O}_7\text{N}_{54}]$ ^[237] (links, Blick entlang [010]) und im Sinoit $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ^[139] (rechts, Blick entlang [100]); nach unten zeigende Tetraeder sind hell, aus der Papierebene nach oben heraus zeigende dunkel eingezeichnet; zur besseren Übersichtlichkeit wurde im Sialon nicht nach Al- bzw. Si-zentrierten Tetraedern unterschieden.

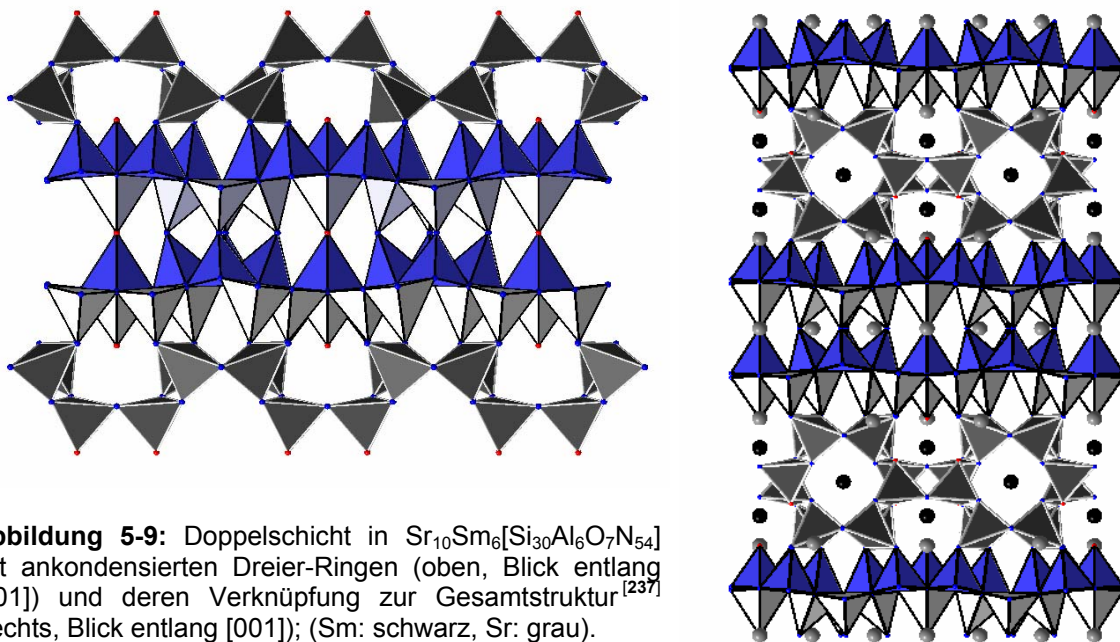


Abbildung 5-9: Doppelschicht in $\text{Sr}_{10}\text{Sm}_6[\text{Si}_{30}\text{Al}_6\text{O}_7\text{N}_{54}]$ mit ankondensierten Dreier-Ringen (oben, Blick entlang [001]) und deren Verknüpfung zur Gesamtstruktur^[237] (rechts, Blick entlang [001]); (Sm: schwarz, Sr: grau).

In $\text{Sr}_{10}\text{Sm}_6[\text{Si}_{30}\text{Al}_6\text{O}_7\text{N}_{54}]$ sind zwei dieser Schichten über die Spitzen der nach oben und unten herausragenden Tetraeder zu Doppelschichten kondensiert. An diese sind entsprechend Abbildung 5-9 weitere Dreier-Ringe ankondensiert, die dazu führen, dass sich die Schichten im Gegensatz zu $\text{Eu}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ miteinander verhaken können und somit eine gute Kristallisation fördern. In $\text{Eu}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ ist diese Möglichkeit nicht gegeben, und die Schichten werden nur über die Eu^{2+} fixiert. Die Folge ist eine meist schlechte Kristallinität der Proben; die Einkristalle neigen zur Stapelfehlordnung entlang [010].

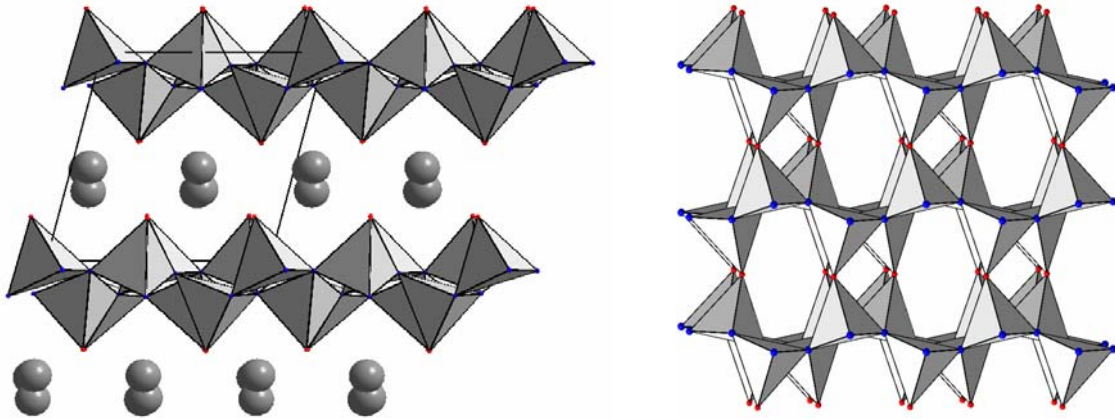


Abbildung 5-10: Vergleich der Schichtstruktur in $\text{Eu}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ (links, Blick entlang $[001]$) und im Sinoit $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ^[139] (rechts, Blick entlang $[001]$); O: rot, N: blau.

Zur Begründung der Frage, warum sich Schichtsilicate bei Nitridosilicaten und Sionen nur so selten bilden, erscheint ein elektrostatischer Grund plausibel. Schichtstrukturen in Oxosilicaten bestehen aus kondensierten Q^3 -Tetraedern und gehorchen somit gemäß ${}^2_\infty\left[\left(\text{Si}^{[4]}_2\text{O}_3^{[2]}\text{O}_2^{[1]}\right)^{2-}\right]$ der Zusammensetzung $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$. Die weitere Substitution von O durch N würde letztlich zu einer sehr hoch geladenen Schicht gemäß $[\text{Si}_2\text{N}_5]^{7-}$ führen. Die Abstände der zum Ladungsausgleich benötigten Kationen zueinander werden aufgrund der höheren Ladungsdichte zwangsläufig geringer und somit elektrostatisch ungünstiger. Einer derartig großen Ladungsdichte kann durch eine stärkere Wellung der Schichten bzw. eine höhere Vernetzung Rechnung getragen werden.^[250] Im Oxonitridosilicat $\text{Ce}_4[\text{Si}_4\text{O}_4\text{N}_6]\text{O}$ ^[83] werden die komplexen Kationen $[\text{Ce}_4\text{O}]^{10+}$ z. B. von einer hyperbolisch gewellten Schicht umhüllt.

In Nitridosilicaten verknüpfen N-Atome nicht nur zwei benachbarte Si miteinander ($\text{N}^{[2]}$); N-Atome können auch drei ($\text{N}^{[3]}$) und in seltenen Fällen vier Si verknüpfen. In Schichten aus Q^3 -Tetraedern können somit die SiN_4 -Tetraeder gemäß ${}^2_\infty\left[\left(\text{Si}^{[4]}\text{N}^{[1]}\text{N}_{3/3}^{[3]}\right)^{2-}\right]$ ausschließlich über drei $\text{N}^{[3]}$ verknüpft werden. Ersetzt man hier formal die terminalen $\text{N}^{[1]}$ durch $\text{O}^{[1]}$, ergibt sich ${}^2_\infty\left[\left(\text{Si}^{[4]}\text{O}^{[1]}\text{N}_{3/3}^{[3]}\right)^{-}\right]$. Dies entspricht der in $\text{Eu}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ gefundenen Topologie der anionischen Schichten. Hierdurch sind sämtliche N-Atome innerhalb der Schicht an drei Si gebunden ($\text{N}^{[3]}$). Die Ladung der Schicht ist deshalb im Wesentlichen auf den terminalen O-Atomen lokalisiert. Dies entspricht dem in Oxosilicaten vorherrschenden Prinzip, nach dem die negative Ladung eines Silicat-Anions über eine möglichst kleine Oberfläche verteilt wird. *Liebau* fasst dies in der Regel zusammen, gemäß der Oxosilicate aus elektrostatischen Gründen die entsprechend dem molaren Verhältnis Si:O höchstmögliche Dimension der Anionen-Teilstruktur anstreben.^[251] Gemäß dieser Regel sollte man für die Teilstruktur des

Anions in $\text{Eu}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ aber eine SiO_2 -analoge Struktur gemäß ${}^3_{\infty} \left[\left(\text{Si}_{\frac{1}{2}}^{[4]} \text{O}_{\frac{1}{2}}^{[2]} \text{N}_{\frac{1}{2}}^{[2]} \right)^{2-} \right]$ erwarten,

weil das molare Verhältnis $\text{Si}:(\text{O}, \text{N})$ bei 1:2 liegt. Die Topologie der Si-N-Netzwerke in den reinen Nitridosilicaten $M[\text{SiN}_2]$ mit $M = \text{Mg},$ ^[104,105,130] Mn ^[106] ist tatsächlich gleich der von SiO_2 .

Eine weitere Grundregel für die Topologie von Silicat-Anionen basiert auf dem Verknüpfungsgrad der O-Atome: ist s der Verknüpfungsgrad der $\text{O}^{[s]}$ -Atome in Oxosilicaten, dann ist der Unterschied Δs aller in einem Silicat-Anion vorkommenden O-Atome möglichst klein.^[251] Übertragen auf die Nitridosilicate erfüllen $M[\text{SiN}_2]$ mit $M = \text{Mg}, \text{Mn}$ diese Regel, im Oxonitridosilicat $\text{Eu}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ trifft diese Regel jeweils für alle unterschiedlichen Anionen N^{3-} bzw. O^{2-} zu. Eine vergleichende Diskussion von Dreier-Ring-Schichten der in dieser Arbeit behandelten Verbindungen folgt in Kapitel 7.5.2.

5.1.4.2 Koordination der Eu-Atome

In $\text{Eu}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ liegen die Eu^{2+} auf vier unterschiedlichen kristallographischen Positionen vor. Alle Eu^{2+} liegen zwischen den SiON-Schichten und werden relativ ähnlich durch O koordiniert.

Zwischen den Schichten werden die Eu^{2+} sechsfach durch die terminalen O-Atome des zweidimensionalen SiON-Netzwerkes in Form eines verzerrten trigonalen Prismas koordiniert (Abbildung 5-11). Die fehlgeordneten Eu werden in Abbildung 5-12, die die weitere Umgebung der Eu-Atome zeigt, weggelassen.

Die bestimmten Abstände Eu-O der nahezu vollständig besetzten Lagen Eu1, Eu2, Eu3 und Eu4 liegen mit 249(2) bis 276(2) pm im Bereich typischer Eu-O-Abstände (Summe der Ionenradien:^[179] 255 pm). Die zusätzlich in der Koordinationssphäre aufgeführten $\text{N}^{[3]}$ -Atome tragen erfahrungsgemäß kaum zur Koordination bei; dies wird durch die EHTB-MO-Rechnungen (Kapitel 5.1.9) bestätigt. Die Abstände $\text{Eu-N}^{[3]}$ variieren zwischen 281(2) und 296(2) pm.

Die Schicht der Europiumatome rückt gemäß Abbildung 5-13 in 6 bis 7 % aller Fälle um den Vektor $(0 \mid 0 \mid 0.25)$ weiter, und die Lagen Eu12 bzw. Eu34 werden besetzt. Die Abstände zu den koordinierenden O-Atomen sind bei beiden Split-Positionen mit 228(3) bis 296(4) pm deutlich inhomogener verteilt, und die Abstände zu den $\text{N}^{[3]}$ -Atomen sind mit 280(2) bis 282(3) pm im Mittel etwas kürzer als zu Eu1 bis Eu4.

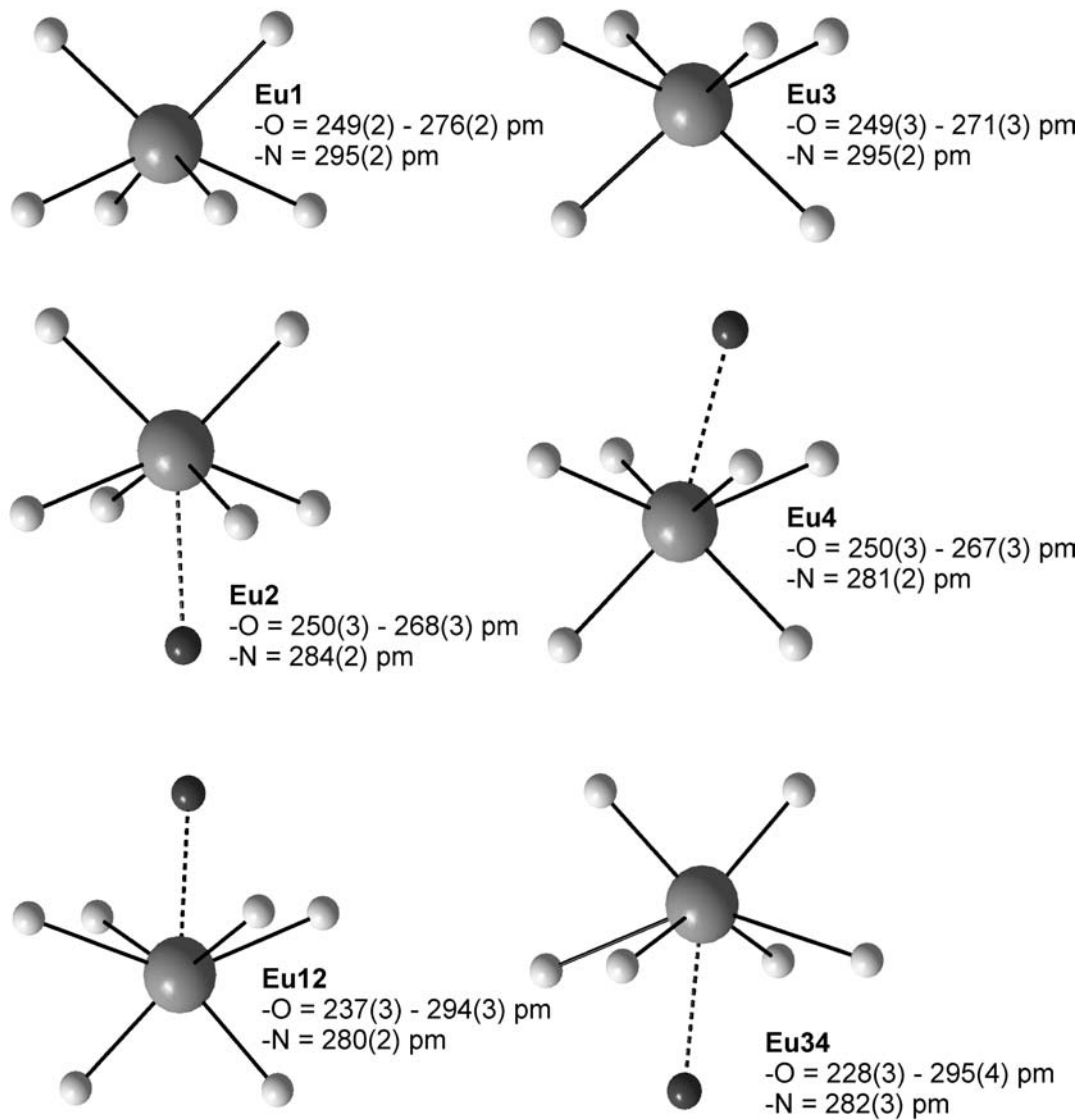


Abbildung 5-11: Koordination der kristallographisch unterschiedlichen Eu-Atome in $\text{Eu}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$.

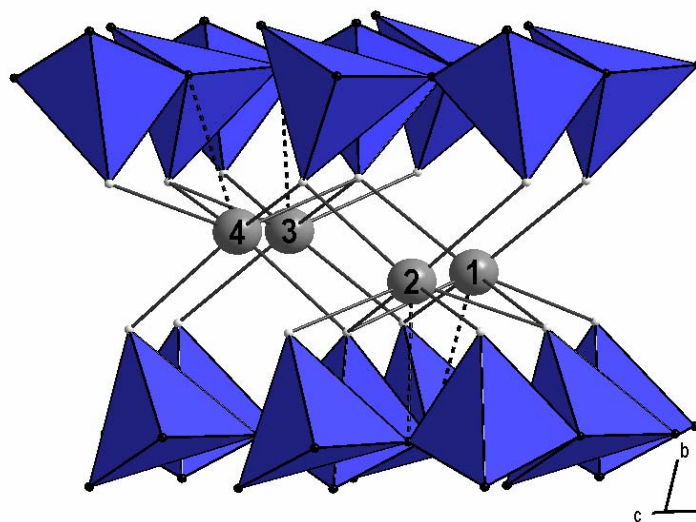


Abbildung 5-12: Erweiterte Koordinationssphäre der vier kristallographisch unterschiedlichen Eu-Atome (grau) in $\text{Eu}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$; die SiON_3 -Tetraeder (O: hellgrau, N: schwarz) sind als geschlossene Polyeder dargestellt, die Eu-N-Bindungen wurden gestrichelt eingezeichnet; Blick entlang [001].

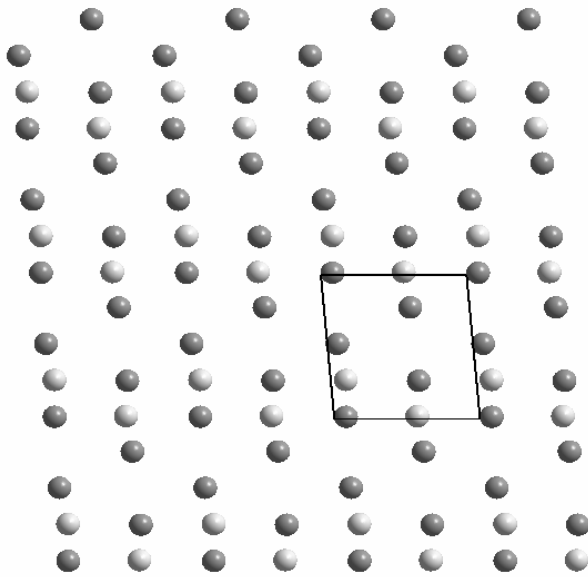


Abbildung 5-13: Gewellte hexagonale Schicht aus Eu-Atomen senkrecht zu $[010]$ (Blick entlang $[010]$); die Lagen der fehlgeordneten Eu-Atome sind hellgrau eingezeichnet; die Elementarzelle ist abgebildet.

5.1.4.3 Si_3N_3 -Ringe in $\text{Eu}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$

In Abbildung 5-14 werden die Si_3N_3 -Ringe in $\text{Eu}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ gezeigt. Alle Dreier-Ringe liegen in Twistwannen-Konformation vor.

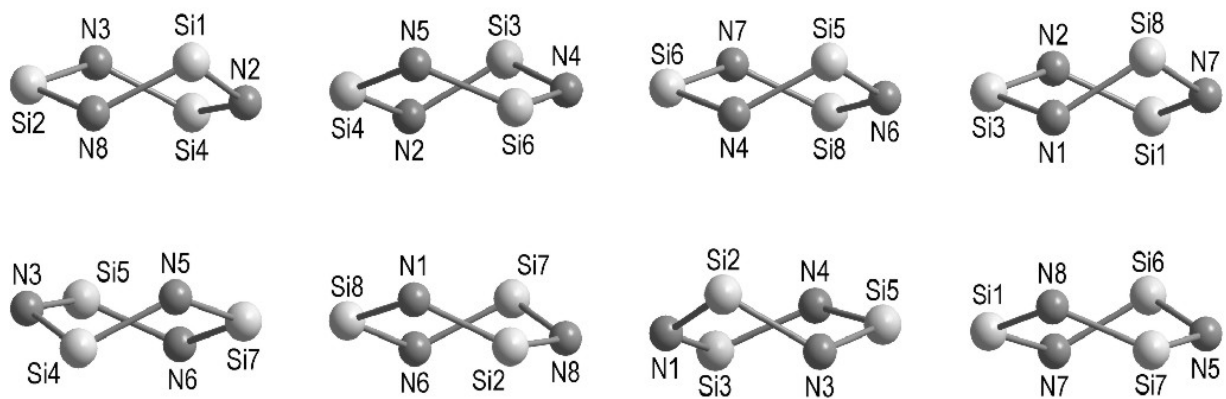


Abbildung 5-14: Si_3N_3 -Ringe in $\text{Eu}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$.

5.1.5 Rietveld-Verfeinerung von $M[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ ($M = \text{Eu}, \text{Sr}$)

Die Pulverdiffraktogramme der isotypen Verbindungen $\text{Eu}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ und $\text{Sr}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ wurden indiziert und anschließend einer Rietveld-Verfeinerung unterworfen. Neben den Gitterparametern wurden für $\text{Eu}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ 17 Profilparameter verfeinert. Für $\text{Sr}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ wurden neben den Gitterparametern 17 Profilparameter sowie 12 Atomparameter (Lagen der nahezu vollständig besetzten Sr-Atome) und der Gehalt der Nebenphase $\text{Sr}[\text{SiO}_3]$ verfeinert. Die Daten der Rietveld-Verfeinerungen mit dem Programm GSAS^[63] finden sich in Tabelle 5-8. Die Abbildungen 5—15 und 5—16 zeigen die entsprechenden mit Rietveld-Verfeinerungen angepassten Pulverdiffraktogramme. Die für $\text{Eu}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ verfeinerten Gitterparameter stehen in guter Übereinstimmung mit den aus Einkristalldaten ermittelten Gitterparametern.

Tabelle 5-8: Gitterparameter der isotypen Verbindungen (Rietveld-Verfeinerungen) sowie Gütefaktoren der Rietveld-Verfeinerung und Zahl der verfeinerten Parameter

$\text{Eu}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$	Gitterparameter	Raumgruppe $P1$ (Nr. 1) $a = 710.52(2)$ pm, $\alpha = 88.752(3)^\circ$ $b = 725.55(3)$ pm, $\beta = 84.720(2)^\circ$ $c = 727.11(2)$ pm, $\gamma = 75.927(3)^\circ$ $V = 362.04(2) \cdot 10^6$ pm ³
	Gütefaktoren	$wR_p = 0.053$ $R_p = 0.042$ $R_{F2} = 0.047$ $R_F = 0.025$ $\chi^2 = 1.633$
	Profilparameter	17
	Zahl der Reflexe	665 ($2\theta_{\text{max}} = 40.0^\circ$, Mo-K α)
$\text{Sr}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$	Gitterparameter	Raumgruppe $P1$ (Nr. 1) $a = 710.22(2)$ pm, $\alpha = 88.758(3)^\circ$ $b = 725.39(3)$ pm, $\beta = 84.732(2)^\circ$ $c = 728.02(2)$ pm, $\gamma = 75.905(3)^\circ$ $V = 362.23(2) \cdot 10^6$ pm ³
	Gütefaktoren	$wR_p = 0.063$ $R_p = 0.045$ $R_{F2} = 0.084$ $R_F = 0.059$ $\chi^2 = 3.714$
	Profilparameter	17
	Atomparameter	12
	Zahl der Reflexe	437 ($2\theta_{\text{max}} = 80.0^\circ$, Cu-K α_1)
	verfeinerte Zweitphase	$\text{Sr}[\text{SiO}_3]$ (2.1(1) Gew.-%)

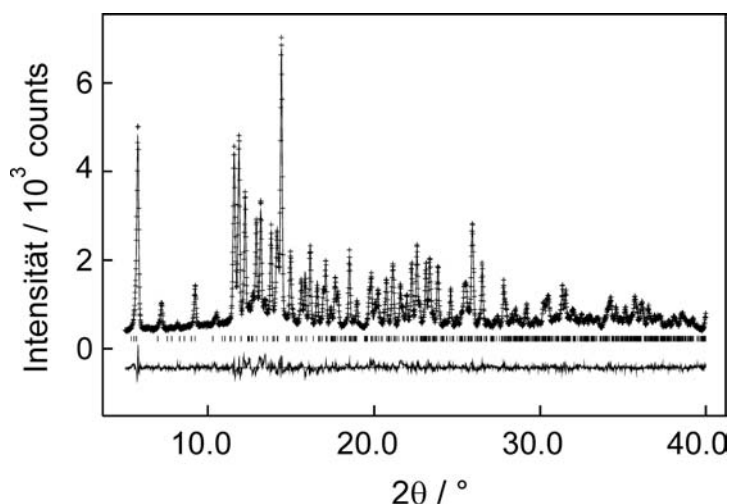


Abbildung 5-15: Beobachtetes (Kreuze) und berechnetes (Linie) Röntgenpulverdiffraktogramm sowie Differenzprofil der Rietveld-Verfeinerung von $\text{Eu}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ ($\text{Mo-K}\alpha$ -Strahlung). Die Reihe vertikaler Striche gibt die möglichen Reflexpositionen der verfeinerten Phase an.

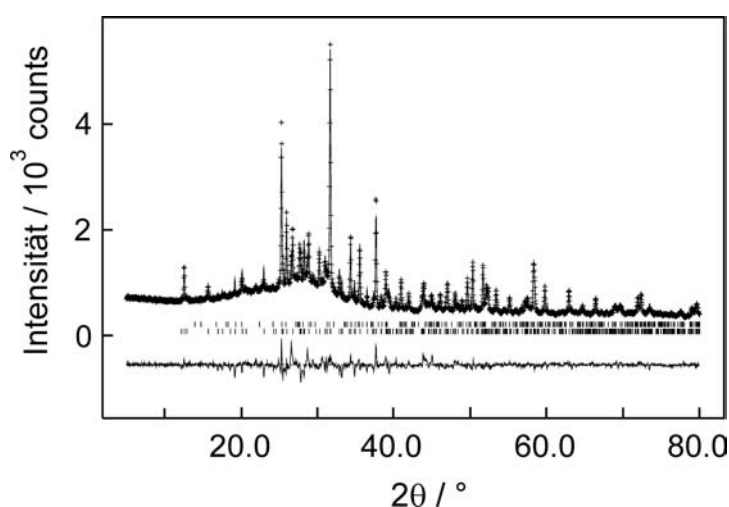


Abbildung 5-16: Beobachtetes (Kreuze) und berechnetes (Linie) Röntgenpulverdiffraktogramm sowie Differenzprofil der Rietveld-Verfeinerung von $\text{Sr}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ ($\text{Cu-K}\alpha_1$ -Strahlung); die Reihe vertikaler Striche gibt die möglichen Reflexpositionen der verfeinerten Phasen $\text{Sr}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ (unten) und $\text{Sr}[\text{SiO}_3]$ (oben) an.

Aus den Rietveld-Verfeinerungen geht hervor, dass die Gitterparameter a und b in $\text{Sr}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ relativ zu $\text{Eu}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ verkleinert werden, während c etwas größer wird. Gemäß der Strukturbeschreibung in Kapitel 5.1.4 liegen senkrecht $[010]$ Schichten eckenverknüpfter SiN_3O -Tetraeder vor. Die verglichen mit Eu^{2+} etwas kleineren Sr^{2+} -Ionen lassen die Schichten entlang $[010]$ aufeinander zu rücken und führen zu einer Kontraktion der Elementarzelle entlang $[010]$. Allerdings werden die Schichten simultan entlang $[100]$ und $[001]$ verschoben und bewirken so eine Aufweitung der Elementarzelle in Richtung $[001]$ und eine Kontraktion entlang $[100]$. Die in Tabelle 5-9 aufgeführten verfeinerten Ortsparameter der Sr-Atome weichen nur unwesentlich von denen für die Eu-Atome in der Einkristallstrukturanalyse verfeinerten ab, und die Sr-O-Abstände (Tabelle 5-10) ähneln den entsprechenden Eu-O-Abständen.

Tabelle 5-9: Aus der Rietveld-Verfeinerung erhaltene verfeinerte Ortsparameter der Sr-Atome in $\text{Sr}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ (Standardabweichungen in Klammern)

Atom	x	y	z
Sr(1)	0.603(3)	0.339(4)	0.720(3)
Sr(2)	0.608(3)	0.339(4)	0.217(3)
Sr(3)	0.066(3)	0.440(4)	0.475(3)
Sr(4)	0.078(3)	0.446(4)	0.988(3)

Tabelle 5-10: Ausgewählte interatomare Abstände / pm in $\text{Sr}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ (Standardabweichungen in Klammern). Die hochgestellten Zahlen in eckigen Klammern geben die Zahl der direkt an N- bzw. O-Atome gebundenen Si-Tetraederzentren an

Sr(1) - Sr(12)	225(1)	Sr(3) - Sr(34)	193(1)
- O(2) ^[1]	242(1)	- O(2) ^[1]	247(1)
- O(3) ^[1]	253(1)	- O(3) ^[1]	249(1)
- O(8) ^[1]	255(1)	- O(5) ^[1]	252(1)
- O(6) ^[1]	259(1)	- O(7) ^[1]	255(1)
- O(5) ^[1]	264(1)	- O(4) ^[1]	261(1)
- O(1) ^[1]	285(1)	- O(8) ^[1]	272(1)
- N(4) ^[3]	291(1)	- N(1) ^[3]	295(1)
Sr(2) - Sr(12)	172(1)	Sr(4) - Sr(34)	217(1)
- O(1) ^[1]	244(1)	- O(1) ^[1]	246(1)
- O(4) ^[1]	251(1)	- O(4) ^[1]	249(1)
- O(7) ^[1]	255(1)	- O(6) ^[1]	252(1)
- O(5) ^[1]	263(1)	- O(8) ^[1]	257(1)
- O(2) ^[1]	267(1)	- O(3) ^[1]	266(1)
- O(6) ^[1]	271(1)	- O(7) ^[1]	267(1)
- N(3) ^[3]	289(1)	- N(2) ^[3]	282(1)

5.1.6 Gitterenergetische Rechnungen

Zur Kontrolle der Zuordnung von Sauerstoff und Stickstoff auf kristallographische Lagen eignen sich MAPLE-Berechnungen,^[201–203] die allein die elektrostatischen Wechselwirkungen in einem Ionenkristall berücksichtigen. Hierbei wird für jedes Ion ein partieller MAPLE-Wert ermittelt. Für jede Ionensorte liegen diese Werte in charakteristischen empirisch ermittelten Bereichen. Die in dieser Arbeit angegebenen Bereiche für O^{2-} und N^{3-} wurden von *Köllisch*

aus zahlreichen Daten von Nitridosilicaten, Sionen und Sialonen bestimmt.^[204] Den dominierenden Einfluss haben dabei die Ladung und der Abstand zu benachbarten Ionen und untergeordnet zusätzlich die Koordinationszahl. Von zentraler Bedeutung ist in $\text{Eu}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ die aus der Röntgenstrukturanalyse gefolgerte Ausordnung von O^{2-} und N^{3-} . Demnach liegen auf den terminalen Positionen der SiON_3 -Tetraeder ausschließlich O-Atome bzw. auf den dreifach verbrückenden Positionen ausschließlich N-Atome vor. Die ermittelten partiellen MAPLE-Werte bestätigen diese Zuordnung ausgezeichnet. Für die dreifach verbrückenden N^{3-} werden Werte in einem sehr engen Intervall von 6143 – 6268 kJ mol^{-1} gefunden, die sehr gut im empirisch ermittelten Bereich von 5200 – 6300 kJ mol^{-1} für $(\text{N}^{[3]})^{3-}$ liegen. Ebenso gut harmonisieren die partiellen MAPLE-Werte von O^{2-} , die in einem ebenso engen Bereich von 2299 – 2379 kJ mol^{-1} liegen; für $(\text{O}^{[1]})^{2-}$ wird der Erwartungsbereich mit 2050 – 2800 kJ mol^{-1} angegeben. Die partiellen MAPLE-Werte für Si^{4+} und Eu^{2+} entsprechen der Erwartung. Tabelle 5-11 zeigt eine Übersicht über die Ergebnisse der MAPLE-Rechnungen.

Die Aussage, ob das gesamte Strukturmodell elektrostatisch konsistent ist, entnimmt man dem Gesamt-MAPLE-Wert, der sich additiv aus den MAPLE-Werten bereits bekannter wohldefinierter und -charakterisierter Verbindungen ergeben muss. Hier dienen gemäß Gleichung 5-3 $\text{Eu}_2[\text{SiO}_4]$ und $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ als Grundlage (kristallographische Daten: $\text{Eu}_2[\text{SiO}_4]$: Lit. [252] bzw. $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$: Lit. [253]).

$$\text{Eu}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2] = \frac{1}{2} (\text{Eu}_2[\text{SiO}_4] + \beta\text{-Si}_3\text{N}_4)$$

Gleichung 5-3

Tabelle 5-11: Madelunganteil an der Gitterenergie in $\text{Eu}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$; angegeben sind die ermittelten partiellen MAPLE-Werte in kJ mol^{-1} für alle Ionen sowie die typischen Wertebereiche für alle Ionen; anschließend wird der Gesamt-MAPLE-Wert von $\text{Eu}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ mit der Summe der MAPLE-Werte bekannter Verbindungen verglichen ($\Delta = \text{Abweichung}$)

$\text{Eu}(1)^{2+}$	$\text{Eu}(2)^{2+}$	$\text{Eu}(3)^{2+}$	$\text{Eu}(4)^{2+}$	$\text{Si}(1)^{4+}$	$\text{Si}(2)^{4+}$	$\text{Si}(3)^{4+}$	$\text{Si}(4)^{4+}$	$\text{Si}(5)^{4+}$	$\text{Si}(6)^{4+}$	$\text{Si}(7)^{4+}$	$\text{Si}(8)^{4+}$				
1979	1964	2064	2014	9522	9579	9385	9565	9454	9400	9512	9480				
$\text{O}(1)^{2-}$	$\text{O}(2)^{2-}$	$\text{O}(3)^{2-}$	$\text{O}(4)^{2-}$	$\text{O}(5)^{2-}$	$\text{O}(6)^{2-}$	$\text{O}(7)^{2-}$	$\text{O}(8)^{2-}$	$\text{N}(1)^{3-}$	$\text{N}(2)^{3-}$	$\text{N}(3)^{3-}$	$\text{N}(4)^{3-}$	$\text{N}(5)^{3-}$	$\text{N}(6)^{3-}$	$\text{N}(7)^{3-}$	$\text{N}(8)^{3-}$
2379	2350	2368	2301	2299	2391	2309	2349	6191	6199	6181	6268	6204	6170	6146	6143
typische partielle MAPLE-Werte: Eu^{2+} : 1700 - 2100, Si^{4+} : 9000 - 10200, N^{3+} : 5200 - 6300, O^{1+} : 2050 - 2800 kJ mol^{-1}															
$\frac{1}{2}$ MAPLE($\text{Eu}_2[\text{SiO}_4] + \beta\text{-Si}_3\text{N}_4$) / kJ mol^{-1}						MAPLE($\text{Eu}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$) / kJ mol^{-1}									
38089						38042 $\Delta = 0.1 \%$									

5.1.7 ^{29}Si -MAS-NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektroskopie ist eine sehr empfindliche Sonde für die lokale chemische Umgebung des untersuchten Kerns. Die chemische Verschiebung von ^{29}Si in SiX_4 -Tetraedern ($X = \text{O}, \text{N}$) reagiert somit einerseits sehr sensibel auf das relative Verhältnis von Sauerstoff zu Stickstoff und hängt andererseits in Silicaten auch vom Verknüpfungsgrad des Tetraeders Q^s ($s = 0, 1, 2, 3, 4$) ab. Im Gegensatz zu ^1H -NMR-Spektren übt im Falle von ^{29}Si der paramagnetische Term auf die gemessene chemische Verschiebung den größten Einfluss aus.

Extrapolierte Werte für die chemischen Verschiebungen von ^{29}Si liegen für SiN_4 -Tetraeder (Q^4) bei -47 ppm, für SiON_3 -Tetraeder (Q^4) bei -58 ppm, für SiO_2N_2 -Tetraeder (Q^4) bei -74 ppm, für SiO_3N -Tetraeder (Q^4) bei -90 ppm und für SiO_4 -Tetraeder (Q^4) bei -109 ppm.^[254] Die der Literatur entnommenen ^{29}Si -Verschiebungen in Festkörper-Verbindungen stehen mit den extrapolierten Werten in Einklang (Tabelle 5-12). Mit zunehmenden N-Anteil ergibt sich somit eine starke Verschiebung zu tiefem Feld. Weiteren Einfluss hat die Koordinationszahl von Si in Nitridosilicaten; die ^{29}Si -Resonanzen in c- Si_3N_4 wurden bei -50 (SiN_4 -Tetraeder) bzw. -225 ppm (SiN_6 -Oktaeder) gemessen.^[255]

Tabelle 5-12: Chemische Verschiebungen δ ^{29}Si / ppm (Referenz: Tetramethylsilan TMS) in $\text{SiN}_{4-x}\text{O}_x$ -Tetraedern.

Verbindung	$\delta(\text{SiN}_4)$	$\delta(\text{SiON}_3)$	$\delta(\text{SiO}_2\text{N}_2)$	$\delta(\text{SiO}_3\text{N})$	$\delta(\text{SiO}_4)$
α - Si_3N_4 ^[255]	$-46.1 / -48.2$				
β - Si_3N_4 ^[255]	-48.8				
c- Si_3N_4 ^[255]	-50				
$\text{La}[\text{Si}_3\text{N}_5]$ ^[256]	$-64.5 / -56.5$				
$\text{Sr}[\text{SiAl}_2\text{O}_2\text{N}_3]$ ^[147]		-59.3			
$\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ^[257]		-61.2			
SiON-Gläser ^[257]		-64.5	-75.3	-92.3	
α -Quarz ^[257]					-107.5

In Abbildung 5-17 werden die Verschiebungen von SiO_4 -Tetraedern des Typs Q^2 , Q^3 bzw. Q^4 gegenübergestellt. Die Resonanzen von $\text{SiO}_4^{[2]}$ -Tetraedern (Q^4 -Tetraeder) in Oxosilicaten liegen zwischen -120 und -106 ppm, die von $\text{SiO}_3^{[2]}\text{O}^{[1]}$ -Tetraedern (Q^3 -Tetraeder) zwischen -100 und -90 ppm (δ $^{29}\text{Si}(Q^2)$: -95 bis -75 ppm).^[258]

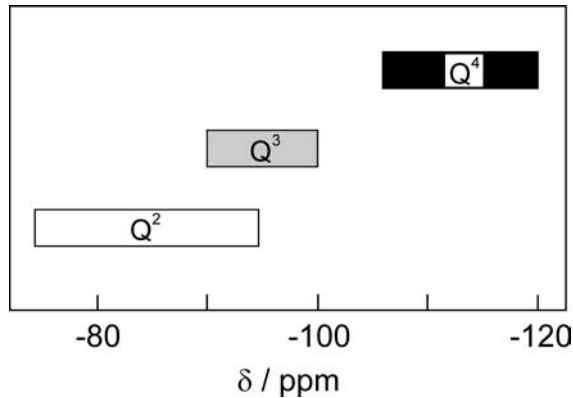


Abbildung 5-17: Chemische Verschiebungen $\delta^{29}\text{Si}$ in SiO_4 -Tetraedern unterschiedlichen Verknüpfungsgrades Q^2 , Q^3 und Q^4 .

Somit werden die ^{29}Si -Resonanzen mit abnehmendem Kondensationsgrad signifikant zu tieferem Feld verschoben. Zur Abschätzung der Größenordnung der Signalverschiebung von Q^4 zu Q^3 eignen sich Silicate, die sowohl Q^4 als auch Q^3 -Tetraeder enthalten. In Tabelle 5-13 werden einige gemessene Verschiebungen von Silicaten, die sowohl Q^4 als auch Q^3 -Tetraeder enthalten, einander gegenübergestellt. Die ^{29}Si - Q^3 -Resonanzen liegen etwa 10 ppm zu tieferem Feld verschoben. Typische ^{29}Si -Resonanzen von Schichtsilicaten liegen bei -94.0 ppm in Serpentin oder -98.1 ppm in Talk.^[258]

Tabelle 5-13: Chemische Verschiebungen $\delta^{29}\text{Si}$ / ppm (Referenz: Tetramethylsilan TMS) in Silicaten, die sowohl Q^3 - als auch Q^4 -Tetraeder enthalten.

Silicat	$\delta^{29}\text{Si}$ (Q^4)	$\delta^{29}\text{Si}$ (Q^3)	$\Delta(\delta^{29}\text{Si})$
Na^+ -Magadiit, $\text{Na}_2[\text{Si}_{14}\text{O}_{29}] \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ ^[259,260]	$-113 / -110.8$	$-102 / -98.8$	$11 / 12.0$
H^+ -Magadiit, $\text{H}_2[\text{Si}_{14}\text{O}_{29}] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ^[259]	-115	-105	10
H^+ -Ilerit $\text{H}_2[\text{Si}_8\text{O}_{17}] \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ ^[261]	-112.2	-104.0	8.2
RUB-18, $\text{Na}[\text{Si}_4\text{O}_8(\text{OH})] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ^[262,263]	-111	-100	11
$\text{Na}_2[\text{Si}_3\text{O}_7]$ ^[264]	-102.5	-91.2	11.3

Gemäß Abbildung 5-6 finden sich in zu $\text{Eu}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ isotyperm $\text{Sr}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ insgesamt acht kristallographisch unterschiedliche SiON_3 -Tetraeder; hieraus folgen maximal acht unterschiedliche Resonanzen. Sämtliche SiON_3 -Tetraeder in $\text{Sr}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ sind Q^3 -Tetraeder. In $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ liegen ebenso ausschließlich SiON_3 -Tetraeder (alle Q^4) vor.^[139] Somit sollten die ^{29}Si -Resonanzen in $\text{Sr}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ relativ zu $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ signifikant zu tiefem Feld verschoben sein. In dem in Abbildung 5-18 gezeigten ^{29}Si -MAS-NMR-Spektrum wurde eine breitere Signalgruppe bei -54.5 ppm (Halbwertsbreite: 2 ppm) gemessen.

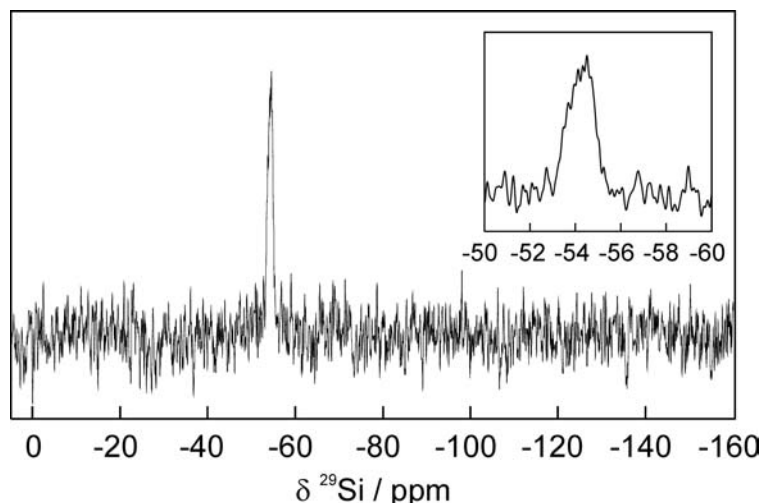


Abbildung 5-18: ^{29}Si -MAS-NMR-Spektrum (99.4 MHz, Rotationsfrequenz: 6 kHz) von $\text{Sr}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$; der Ausschnitt zeigt den Bereich des NMR-Spektrums zwischen -50 und -60 ppm.

Diese Verschiebung ist bezogen auf $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ um etwa 7 ppm zu tiefem Feld verschoben und liegt im erwarteten Bereich für SiON_3 -Tetraeder. Somit liegen in $\text{Sr}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ offenbar SiON_3 -Tetraeder des Typs Q^3 vor. Das Ergebnis der MAS-NMR-Spektroskopie bestätigt somit die aus der Röntgenstrukturanalyse von $\text{Eu}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ geschlossene Ausordnung von O und N. Zusätzlich steht sie auch mit dem Vorliegen von Q^3 -Tetraedern und somit mit der verfeinerten Schichtstruktur in Einklang.

5.1.8 Lumineszenz-Spektroskopie

Zur Bestimmung der Lumineszenz-Eigenschaften wurde sowohl $\text{Eu}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ als auch eine mit 4 % Eu^{2+} dotierte Probe $\text{Sr}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]:\text{Eu}^{2+}$ vermessen. $\text{Eu}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ ist ein intensiv gelbes an Tageslicht kaum leuchtendes Pulver. $\text{Sr}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]:\text{Eu}^{2+}$ erscheint unter Tageslicht gelblich. Bei Beleuchtung unter einer UV-Lampe zeigt $\text{Sr}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]:\text{Eu}^{2+}$ eine außerordentlich intensive grüne Fluoreszenz. Abbildung 5-19 zeigt eine Fotografie einer mit 3.0 % Eu^{2+} dotierten Probe.



Abbildung 5-19: Fotografie einer mit 3.0 % Eu^{2+} dotierten Probe von $\text{Sr}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]:\text{Eu}^{2+}$; aufgenommen unter einer UV-Lampe.

Abbildung 5-20 zeigt die Emissions- und Anregungsspektren beider Phasen. Man beobachtet die für Eu^{2+} charakteristische breite und unaufgelöste Bande mit einem Emissionsmaximum bei $\lambda_{\text{em}} = 542 \text{ nm}$ ($\text{Sr}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]:\text{Eu}^{2+}$) bzw. 570 nm ($\text{Eu}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$); es gab keinerlei Anzeichen für schmalbandige Linienemission, wie sie für Eu^{3+} zu erwarten wäre. Die leichte Rotverschiebung von λ_{em} von $\text{Sr}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]:\text{Eu}^{2+}$ zu $\text{Eu}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ lässt sich mit der bei zunehmender Eu^{2+} -Konzentration an Bedeutung gewinnenden Reabsorption erklären (*concentration quenching*).

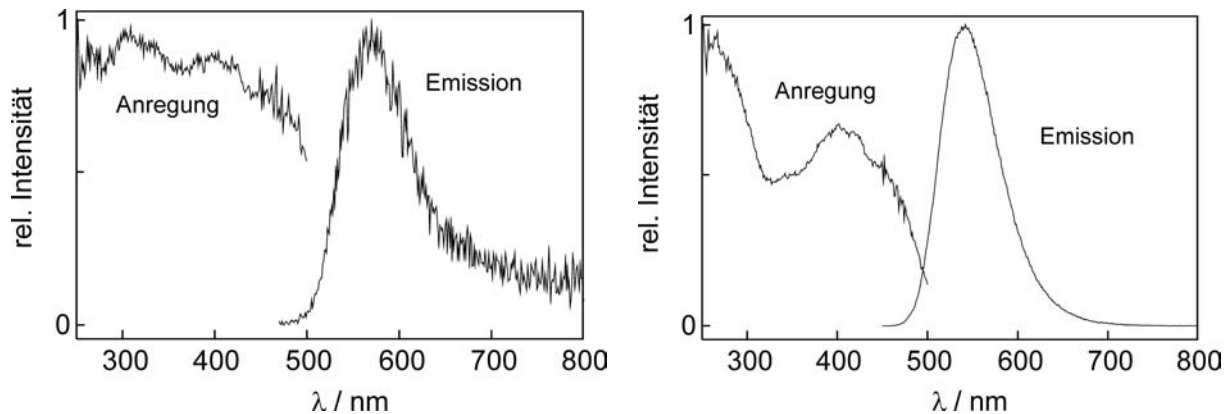


Abbildung 5-20: Anregungs- und Emissionsspektren von $\text{Eu}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ (links) und $\text{Sr}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]:\text{Eu}^{2+}$ (rechts); Emissionsspektren: $\lambda_{\text{exc}} = 450 \text{ nm}$ für $\text{Eu}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$, 430 nm für $\text{Sr}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$.

Messungen, die in den Philips Forschungslaboratorien Aachen durchgeführt wurden, zeigen, dass in $\text{Sr}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]:\text{Eu}^{2+}$ bei einer Dotierungskonzentration von ca. 4 % Quantenausbeuten von 85 % erreichbar sind; der Farbpunkt lag bei $x = 0.356$ und $y = 0.606$. Die Quantenausbeute in $\text{Eu}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ (Abbildung 5-20) lag bei 4 % mit einem Farbpunkt bei $x = 0.474$ und $y = 0.516$.

Die beiden am weitesten auseinanderliegenden Banden im Anregungsspektrum, die ein direktes Maß für die Ligandenfeldaufspaltung der 5d-Niveaus des Eu^{2+} sind, liegen bei $\lambda_{\text{exc}} = 252 \text{ nm}$ und 402 nm ($\text{Sr}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]:\text{Eu}^{2+}$) bzw. 262 und 467 nm ($\text{Eu}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$), was einer abgeschätzten Ligandenfeldaufspaltung von etwa 14800 cm^{-1} ($\text{Sr}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]:\text{Eu}^{2+}$) bzw. 16800 cm^{-1} ($\text{Eu}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$) entspricht. Wahrscheinlich ist die Aufspaltung in $\text{Eu}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ größer, weil hier Eu-Eu-Wechselwirkungen eine Rolle spielen könnten; die Eu-Eu-Abstände liegen in $\text{Eu}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ gemäß Tabelle 5-4 (S. 104) bei $356.4(2) \text{ pm}$ (Eu1-Eu2) bzw. $357.3(2) \text{ pm}$ (Eu3-Eu4). In dotiertem $\text{Sr}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]:\text{Eu}^{2+}$ ist der mittlere Eu-Eu-Abstand aufgrund der statistischen Verteilung auf den Sr-Positionen größer.

Beim Erhitzen von $\text{Eu}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ wird Thermochromie beobachtet, d. h. die Probe verfärbt sich beim Erhitzen ausgehend von gelb bei Raumtemperatur nach dunkel orange bei etwa 500 °C . Zur weiteren Untersuchung dieser Beobachtung wurden temperaturabhängige Messungen des Emissionsspektrums im Bereich von 25 bis 330 °C durchgeführt. Man kann

in Abbildung 5-21 gut erkennen, wie schnell die Lumineszenz-Intensität mit steigender Temperatur abnimmt und schließlich verschwindet. Mit steigender Temperatur nimmt sowohl im Grundzustand als auch im angeregten Zustand die Population höherer Schwingungszustände stark zu. Dadurch steigt gemäß dem in Abbildung 5-22 gezeigten Termschema die Wahrscheinlichkeit von strahlungslosen Übergängen vom angeregten in den Grundzustand an, und ab einer gewissen Temperatur wird die Fluoreszenz komplett thermisch unterbunden (*thermal quenching*); man beobachtet nun nur noch von der Probe reflektiertes Licht. Unter Beachtung des bei Raumtemperatur gemessenen Anregungsspektrums und dessen weiterer Ausdehnung der Absorption hin zu längeren Wellenlängen beobachtet man im Falle von $\text{Eu}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ nur noch rotes Streulicht, weil sämtliche Blau-Anteile absorbiert werden.

In den mit 4 % Eu^{2+} dotierten Phasen $\text{Sr}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]:\text{Eu}^{2+}$ sinkt die Intensität durch das *thermal quenching* auf 50 % bei 272 °C ab. Die Bestimmung der Bandlücke an einem Reflexionsspektrum der undotierten Verbindung $\text{Sr}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ ergab eine Absorptionskante bei 208 nm entsprechend einer Bandlücke von etwa 6.0 eV.

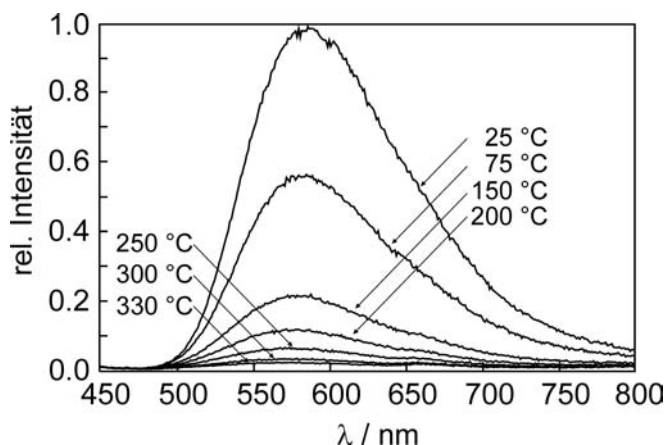


Abbildung 5-21: Emissionsspektren von $\text{Eu}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ bei unterschiedlichen Temperaturen zur Veranschaulichung des *thermal quenching* ($\lambda_{\text{exc}} = 430 \text{ nm}$).

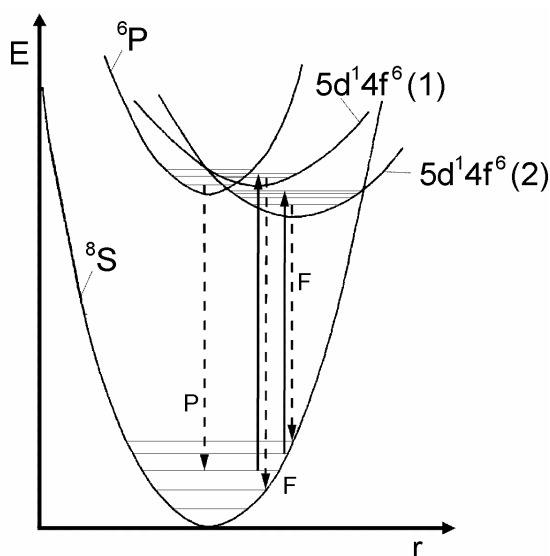


Abbildung 5-22: Termschema von Eu^{2+} ; Darstellung in Anlehnung an Lit. [65].

5.1.9 EHTB-MO-Rechnungen

5.1.9.1 $\text{Sr}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]:\text{Eu}^{2+}$

Extended-Hückel-Rechnungen eignen sich gut zur Analyse von elektronischen Eigenschaften wie Bindungspopulationen und geben somit qualitative Auskunft über die Ionizität bzw. den Kovalenzgrad innerhalb eines geometrisch definierten Systems. Ein Nachteil solcher semiempirischer Rechenverfahren besteht darin, dass keine absoluten Energiewerte berechnet werden können und sich die Ergebnisse für berechnete Energiedifferenzen nur mit Rechnungen vergleichen lassen, die mit gleichen Atomorbitalparametern für ähnliche Verbindungen durchgeführt wurden. Die in diesem Kapitel besprochenen Extended-Hückel-Rechnungen wurden von Herrn Dr. Peter Schmidt, Philips Forschungslaboratorien Aachen, unter Anwendung des Programmpakets CAESAR^[235] durchgeführt.

Zur Berechnung der Bindungspopulationen und MO-Energien für die Eu^{2+} -Ionen auf den nahezu vollständig besetzten Lagen Eu1, Eu2, Eu3 bzw. Eu4 in $\text{Sr}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]:\text{Eu}^{2+}$ wurden auf Grundlage der Einkristallstrukturanalyse von $\text{Eu}[\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}_2]$ zunächst geeignete Komplexe um die Eu-Atome herum aus der Struktur bis zur zweiten Koordinationssphäre ausgeschnitten. Eine Geometrierelaxation um das Eu-Atom im Wirtsgitter wurde nicht berücksichtigt. Die Eu-Atome sind gemäß Kapitel 5.1.4.2 sechsfach durch O-Atome koordiniert; jeweils ein zusätzliches N-Atom mit einem im Bereich typischer Eu-N-Abstände (Summe der Ionenradien:^[179] 263 pm) liegenden Abstand von 281(2) bis 295(2) pm komplettiert das Koordinationspolyeder. Für die Atome Eu1 und Eu3 ergeben sich somit formale Komplexe der Zusammensetzung $[\text{Eu}(\text{SiN}_3\text{O})_3(\text{Si}_3\text{N}_7\text{O}_3)]^{34-}$ und für die Atome Eu2 bzw. Eu4 Komplexe der Zusammensetzung $[\text{Eu}(\text{SiN}_3\text{O})(\text{Si}_2\text{N}_5\text{O}_2)(\text{Si}_3\text{N}_7\text{O}_3)]^{31-}$. Abbildung 5-23 zeigt die ausgewählten Komplex-Anionen der vier kristallographisch unterschiedlichen Eu-Atome. Die den Rechnungen zugrunde liegenden Basis-Sätze werden in Tabelle 11-11 (Anhang) aufgeführt.

Zur Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen den Eu^{2+} -Ionen und ihrer Umgebung wurden anschließend die energetische Separierung der d-Block-Niveaus (Ligandenfeldaufspaltung) sowie die Bindungspopulationen berechnet. Für letztere wurde eine Mulliken-Populationsanalyse durchgeführt; die Gesamtzahl der an der Bindung beteiligten Elektronen wurde durch Summation über alle positiven Populations-Beiträge jedes Eu^{2+} -X-Kontakts ($X = \text{O}, \text{N}$) ermittelt. Wie schon bei der Beschreibung der Koordination der Metall-Atome in Kapitel 3.4 erwähnt, tragen die an drei Si-Atome gebundenen Atome $\text{N}^{[3]}$ praktisch nicht zur Koordination bei; dies bestätigen die EHTB-MO-Rechnungen. Die Bindungspopulationen

aller $\text{Eu-N}^{[3]}$ -Bindungen sind sehr klein bzw. negativ; auch einige der $\text{N}^{[2]}$ liefern nur sehr kleine Beiträge zur Koordination. Unter Berücksichtigung aller Bindungen mit Populationen $N_e > 0.001$ ergeben sich somit reale Koordinationszahlen von drei (Eu_1) bzw. vier (Eu_2).

Die Ligandenfeldaufspaltungen der d-Niveaus der Eu^{2+} -Ionen beider Lagen sind vergleichbar, und auch die Summen über die Bindungspopulationen unterscheiden sich nur wenig.

Tabelle 5-14 fasst die Ergebnisse zusammen. Die Bindungspopulationen aller Eu-N -Bindungen sind negativ. Somit leisten die N-Atome keinen Beitrag zur Koordination der Eu^{2+} -Ionen, während sämtliche O-Atome einen vergleichbaren Beitrag erbringen. Insgesamt ergibt sich somit für alle Eu-Ionen eine sechsfache Koordination durch O. Die berechneten Ligandenfeldaufspaltungen der d-Niveaus an den Eu^{2+} liegen zwischen 5.7 und 6.6 eV.

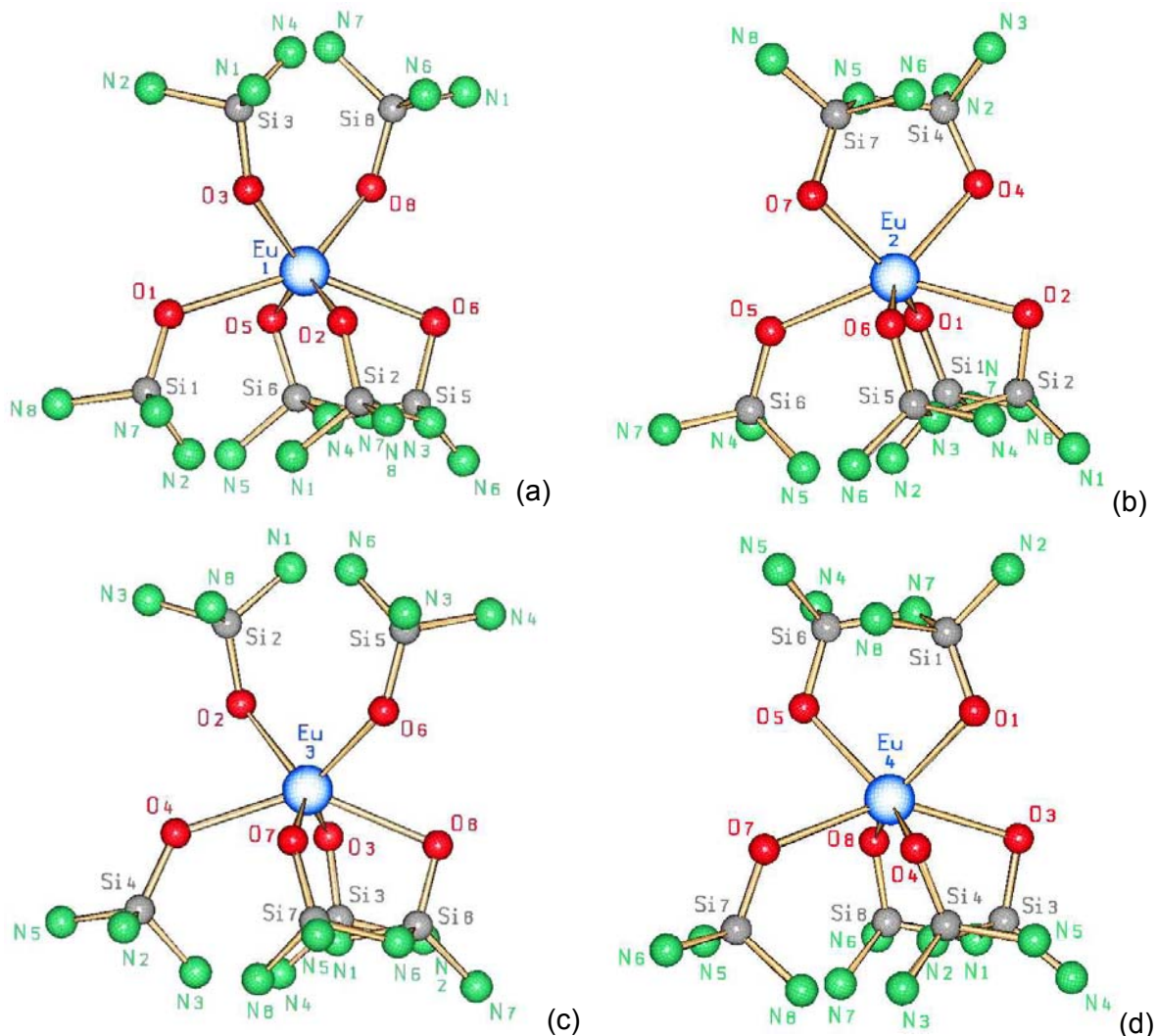


Abbildung 5-23: $\text{Eu}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ – Auswahl der Komplex-Anionen für die EHTB-MO-Rechnungen: (a) $[\text{Eu}_1(\text{SiN}_3\text{O})_3(\text{Si}_3\text{N}_7\text{O}_3)]^{34-}$, (b) $[\text{Eu}_2(\text{SiN}_3\text{O})(\text{Si}_2\text{N}_5\text{O}_2)(\text{Si}_3\text{N}_7\text{O}_3)]^{31-}$, (c) $[\text{Eu}_3(\text{SiN}_3\text{O})_3(\text{Si}_3\text{N}_7\text{O}_3)]^{34-}$ und (d) $[\text{Eu}_4(\text{SiN}_3\text{O})(\text{Si}_2\text{N}_5\text{O}_2)(\text{Si}_3\text{N}_7\text{O}_3)]^{31-}$.

Tabelle 5-14: Ergebnisse der EHTB-MO-Rechnungen; angegeben sind die den Rechnungen zugrunde liegenden Koordinationsabstände der einzelnen Bindungen, deren jeweilige Bindungspopulation N_e sowie die aus den Rechnungen für die jeweilige Eu-Lage berechnete Ligandenfeldaufspaltung ΔE (oberstes minus unterstes d-Niveau)

Bindung	Abstand / pm	Bindungspopulation / N_e	Bindung	Abstand / pm	Bindungspopulation / N_e
Eu1—O1	277.2	0.0782	Eu2—O2	269.0	0.0406
Eu1—O2	249.6	0.1083	Eu2—O4	261.6	0.0815
Eu1—O3	249.1	0.1260	Eu2—O6	250.6	0.0789
Eu1—O5	254.1	0.0720	Eu2—O7	249.5	0.0934
Eu1—O6	273.8	0.0463	Eu2—O1	254.4	0.0887
Eu1—O8	255.7	0.1068	Eu2—O5	266.2	0.0966
Eu1—N4	295.1	< 0	Eu2—N3	284.2	< 0
		Σ 0.5383			Σ 0.4797
		$\Delta E(\text{d-Block-MOs}) = 6.397 \text{ eV}$			$\Delta E(\text{d-Block-MOs}) = 5.698 \text{ eV}$
Eu3—O6	249.9	0.1341	Eu4—O5	252.0	0.1003
Eu3—O7	255.2	0.1008	Eu4—O8	252.0	0.0999
Eu3—O8	269.6	0.0470	Eu4—O1	250.2	0.0823
Eu3—O2	248.5	0.1101	Eu4—O3	265.7	0.0481
Eu3—O3	249.4	0.0789	Eu4—O4	251.9	0.0694
Eu3—O4	264.0	0.1057	Eu4—O7	265.1	0.0992
Eu3—N1	295.1	< 0	Eu4—N2	280.8	< 0
		Σ 0.5766			Σ 0.4992
		$\Delta E(\text{d-Block-MOs}) = 6.192 \text{ eV}$			$\Delta E(\text{d-Block-MOs}) = 6.546 \text{ eV}$

5.1.9.2 Vergleich mit $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x[\text{SiO}_4]:\text{Eu}^{2+}$

Um die Ergebnisse der für $\text{Sr}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]:\text{Eu}^{2+}$ berechneten Ligandenfeldaufspaltungen korrekt beurteilen zu können, wurde zusätzlich eine analoge Rechnung an $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x[\text{SiO}_4]:\text{Eu}^{2+}$ durchgeführt. $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x[\text{SiO}_4]:\text{Eu}^{2+}$ zeigt grüne bis gelbe Bandemission im Bereich 515 bis 575 nm;^[265] die genaue Lage des Emissionsmaximums hängt dabei von dem molaren Verhältnis Ba:Sr ab.

Einen Vergleich der Anregungs- und Emissionsspektren von $\text{Sr}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]:\text{Eu}^{2+}$ und $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x[\text{SiO}_4]:\text{Eu}^{2+}$ für $x = 1$ zeigt Abbildung 5-24. Aufgrund der Ähnlichkeit der Anregungsbanden im blauen Spektralbereich kann auf eine ähnliche chemische Umgebung geschlossen werden; sowohl das Ligandenfeld als auch der Kovalenzgrad der Bindungen von Eu^{2+} zu den koordinierenden Atomen sollten sich in den beiden Verbindungen ähneln.

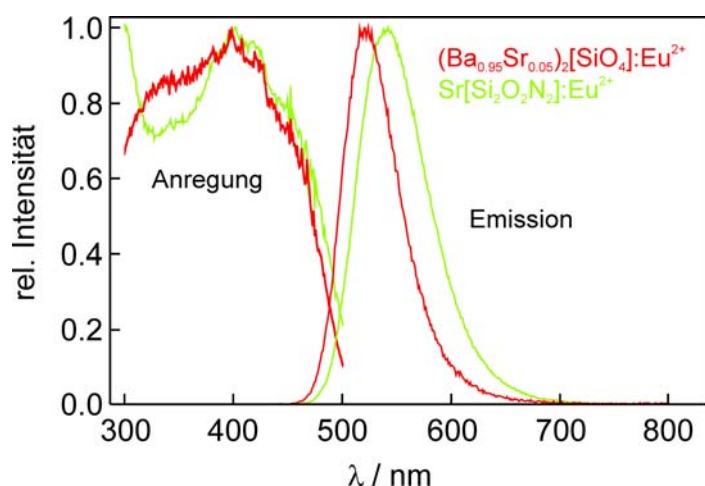


Abbildung 5-24: Anregungs- (links) und Emissionsspektren (rechts) von $\text{Sr}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]:\text{Eu}^{2+}$ (grün) und $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})_2[\text{SiO}_4]:\text{Eu}^{2+}$ (rot) ($\lambda_{\text{exc}} = 430 \text{ nm}$).

$\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x[\text{SiO}_4]$ kristallisiert isotyp zu $\beta\text{-K}_2[\text{SO}_4]$. Die Umgebungen der Erdalkali-Ionen in $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x[\text{SiO}_4]$ werden in Abbildung 5-25 gezeigt. Beide kristallographisch unterschiedlichen Metall-Lagen werden sieben bzw. zehnfach durch die O-Atome der Orthosilicat-Gruppen SiO_4 koordiniert.

Aus den im Anhang 11.3 abgebildeten Ergebnissen der EHTB-MO-Rechnungen geht hervor, dass die Ligandenfeldaufspaltung beider Lagen vergleichbar ist (5.0 eV in $\text{Ba}_2[\text{SiO}_4]:\text{Eu}^{2+}$ bzw. 6.9 eV in $(\text{Ba}_{0.05}\text{Sr}_{0.95})_2[\text{SiO}_4]:\text{Eu}^{2+}$). Die energetisch am niedrigsten liegende Anregungsbande in $(\text{Ba}_1\text{Sr}_{1-x})_2[\text{SiO}_4]:\text{Eu}^{2+}$ kann hingegen eher der Lage Eu2 zugeordnet werden, weil die Population der Bindungen zwischen Eu2 und den koordinierenden O-Atomen deutlich über der Summe für die Eu1-O-Bindungen liegt; deshalb wird nachfolgend lediglich Lage Eu2 mit den Ergebnissen des Schichtsilicats $\text{Sr}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]:\text{Eu}^{2+}$ verglichen.

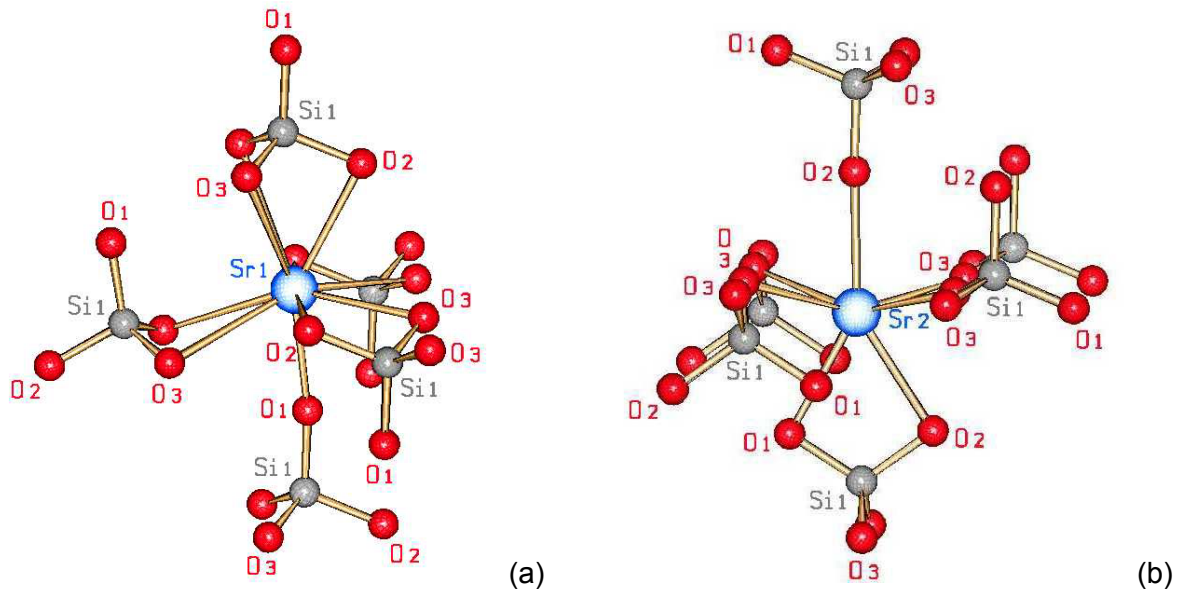


Abbildung 5-25: $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_2[\text{SiO}_4]:\text{Eu}^{2+}$ – Auswahl der Komplex-Anionen für die EHTB-MO-Rechnungen: (a) $[\text{M1}(\text{SiO}_4)_5]^{18-}$, (b) $[\text{M2}(\text{SiO}_4)_6]^{22-}$.

Durch Vergleich der Ergebnisse der EHTB-MO-Berechnungen an $\text{Sr}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]:\text{Eu}^{2+}$ und dem dotierten Orthosilicat $(\text{Ba}_1\text{Sr}_{1-x})_2[\text{SiO}_4]:\text{Eu}^{2+}$ (Tabelle 5-15) wird klar, dass die Ligandenfeldaufspaltung an den Eu^{2+} in den untersuchten Verbindungen vergleichbar ist. In $\text{Sr}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]:\text{Eu}^{2+}$ findet sich die höchste Bindungspopulation für die Lage Eu3 mit 0.577 e⁻; dieser Wert liegt im Bereich der für $(\text{Ba}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})_2[\text{SiO}_4]:\text{Eu}^{2+}$ bestimmten Werte. Die Ergebnisse der EHTB-MO-Rechnungen spiegeln die Ähnlichkeit der optischen Eigenschaften beider Verbindungen bei Raumtemperatur wieder.

Tabelle 5-15: Vergleich der Ergebnisse der EHTB-MO-Rechnungen und Anregungswellenlängen für $\text{Sr}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]:\text{Eu}^{2+}$, $(\text{Sr}_{0.95}\text{Ba}_{0.05})_2[\text{SiO}_4]$ und $\text{Ba}_2[\text{SiO}_4]$

Verbindung	Lage	Σ Population (Eu-O) / N_e	$\Delta E(\text{d-d}) / \text{eV}$	$\lambda_{\text{exc}} / \text{nm}$
$\text{Sr}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]:\text{Eu}^{2+}$	Eu1	0.538	6.40	~450
	Eu2	0.478	5.70	
	Eu3	0.577	6.19	
	Eu4	0.499	6.55	
$(\text{Ba}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})_2[\text{SiO}_4]:\text{Eu}^{2+}$	Eu2	0.613	6.92	460
$\text{Ba}_2[\text{SiO}_4]:\text{Eu}^{2+}$	Eu2	0.560	5.22	430

5.1.10 Schwingungsspektroskopische Charakterisierung

Bei den bislang untersuchten hochkondensierten Nitridosilicaten war eine Interpretation der Schwingungsspektren durch eine Vielzahl von Gitterschwingungen nicht möglich. Das in diesem Kapitel vorgestellte Oxonitridosilicat $\text{Eu}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ ist ein Schichtsilicat. Somit liegt keine kondensierte Raumnetzstruktur wie in hochkondensierten Nitridosilicaten vor (vgl. Kapitel 5.1.4.1). Die $[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ -Schichten in $\text{Eu}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ sind nicht kovalent miteinander verknüpft. Deshalb bietet sich ein Vergleich mit Oxo-Schichtsilicaten an. Si-N-Bindungen sind verglichen mit Si-O-Bindungen weicher und zudem in der Regel länger; daher erwartet man für analoge Bindungen kleinere Anregungsenergien und somit kleinere Wellenzahlen. Die Anregungsenergien der Schwingungen der terminalen Si-O sollten bei mit Oxosilicaten vergleichbaren Werten liegen. Die in Tabelle 5-16 aufgeführte Zuordnung der Bandenlagen wurde aufgrund dieser Annahmen getroffen.

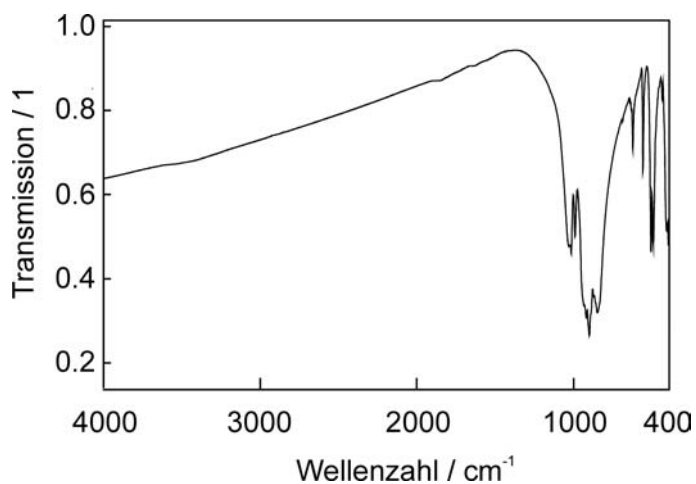


Abbildung 5-26: IR-Spektrum von $\text{Eu}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ im Überblick (4000 bis 400 cm^{-1} , KBr-Pressling).

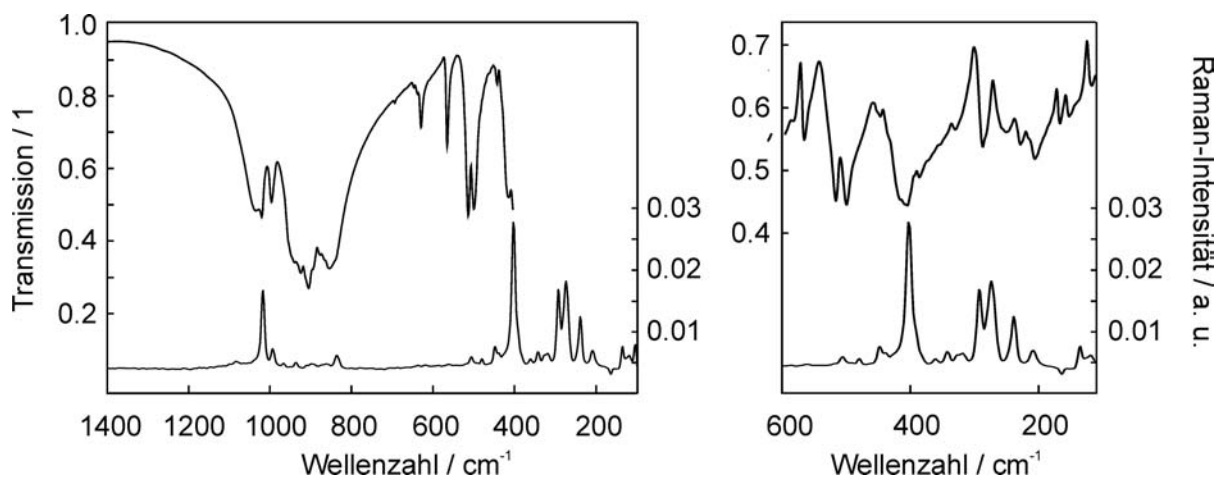


Abbildung 5-27: Ausschnitte aus den IR-Spektren von $\text{Eu}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ von 1400 bis 400 cm^{-1} , KBr-Pressling (links), und von 600 bis 100 cm^{-1} , Polyethylen-Pressling (rechts) werden dem Raman-Spektrum (jeweils unten) gegenüber gestellt.

Eine gute Übersicht für die Schwingungs-Spektren im fernen IR-Bereich (unterhalb von 600 cm^{-1}) von Oxo-Schichtsilicaten wurde von *Ishii et al.*^[266] erarbeitet; die Bandenlagen in Schichtsilicaten folgen gemäß älteren Untersuchungen in der Reihenfolge abnehmender Wellenzahlen $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si}) \approx \nu(\text{Si-O}) > \nu_{\text{s}}(\text{Si-O-Si}) > \delta(\text{Si-O}) \approx \nu(\text{M-O})$ mit $M = \text{Na}, \text{K}$.^[267] Die Schwingungsspektren der kürzlich untersuchten Schichtsilicate Kanemit, einem Schichtsilicat der Zusammensetzung $\text{NaH}[\text{Si}_2\text{O}_5] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$,^[268] Magadiit $(\text{Na}_2[\text{Si}_{14}\text{O}_{29}] \cdot 9 \text{H}_2\text{O})$ ^[260] oder Kenyait $(\text{Na}_2[\text{Si}_{20}\text{O}_{41}] \cdot 10 \text{H}_2\text{O})$ ^[269] weisen schon auf den ersten Blick ähnliche Bandenmuster wie $\text{Eu}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ auf.

Das IR-Spektrum von $\text{Eu}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ wurde im Bereich von 4000 bis 400 cm^{-1} an einem KBr-Pressling, und im Bereich von 600 bis 100 cm^{-1} an einem Polyethylen-Pressling gemessen. Die in den Abbildungen 5—26 und 5—27 gezeigten Schwingungsspektren von $\text{Eu}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ lassen sich in vier Gruppen von Schwingungsbanden einteilen. Charakteristisch für die Schwingungsspektren von Oxoschichtsilicaten sind die Schwingungen $\nu(\text{Si-O})$ der terminalen O-Atome in Q^3 -Tetraedern, die in Oxosilicaten bei 990 bis 1100 cm^{-1} liegen. Besonderes Merkmal ist eine starke Bande im Raman-Spektrum; diese tritt auch in $\text{Eu}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ auf (1018 cm^{-1}) und liegt im gleichen Bereich. Die antisymmetrischen Streckschwingungen Si-O-Si innerhalb einer Schicht liegen in Silicaten zwischen 1200 und 950 cm^{-1} , in $\text{Eu}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ werden die entsprechenden Banden der $\nu_{\text{as}}(\text{Si-N-Si})$ zwischen 994 und 850 cm^{-1} gefunden; diese Banden sind entsprechend der Erwartung deutlich zu kleineren Wellenzahlen verschoben. Gleiches gilt für die symmetrischen Streckschwingungen $\nu_{\text{s}}(\text{Si-N-Si})$, die zwischen 689 und 560 cm^{-1} zugeordnet werden (Oxosilicate: 950 bis 700 cm^{-1}). Bei niedrigeren Wellenzahlen beobachtet man Gitterschwingungen $\delta(\text{SiN})$ sowie Eu-O -Schwingungen $\nu(\text{Eu-O})$. Eine Zusammenfassung der Zuordnungen der Schwingungsbanden in $\text{Eu}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ gibt Tabelle 5-16.

Tabelle 5-16: Zuordnung der in $\text{Eu}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ beobachteten Schwingungsfrequenzen (ν_{s} = sehr stark, ν_{as} = stark, ν_{w} = schwach)

Bandenlage $\bar{\nu} / \text{cm}^{-1}$ (IR)	Zuordnung	Bandenlage $\bar{\nu} / \text{cm}^{-1}$ (Raman)
1045 – 1023 (s)	$\nu(\text{Si-O})$	1018 (ss)
994 – 850 (ν_{s})	$\nu_{\text{as}}(\text{Si-N-Si})$	993 – 836 (ν_{w})
689 – 560 (s)	$\nu_{\text{s}}(\text{Si-N-Si})$	–
< 500 (ν_{w})	$\delta(\text{SiN}) / \nu(\text{Eu-O})$	507 (ν_{w}) – 84 (s) (404 (ν_{s}))

5.1.11 Magnetische Untersuchungen

Nachdem in $\text{Eu}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]$ Ferromagnetismus unterhalb von 13 K gefunden worden war (Kapitel 4.1.5.1), und die Eu-Eu Abstände in $\text{Eu}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]$ (341.7(1) pm) mit denen in $\text{Eu}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ (356.4(2) und 357.3(2) pm) vergleichbar sind, erschien es durchaus denkbar, bei tieferer Temperatur auf magnetische Ordnungsphänomene zu stoßen. Zusätzlich können magnetische Messungen Hinweise darauf liefern, dass ein angenommener Anteil magnetisch aktiver Ionen an der Zusammensetzung einer Verbindung nicht korrekt ist.

Abbildung 5-28 zeigt die Temperaturabhängigkeit der inversen magnetischen Suszeptibilität von $\text{Eu}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ bei einer magnetischen Flussdichte von 0.1 T. Oberhalb von 20 K wurde Curie-Weiss-Verhalten gemäß Gleichung 4-2 gefunden mit einem experimentell ermittelten magnetischen Moment von $7.80(5) \mu_{\text{B}}/\text{Eu}$; dieses Moment liegt nahe bei dem Wert freier Eu^{2+} -Ionen von $7.94 \mu_{\text{B}}$. Aus der Extrapolation der Auftragung von χ^{-1} gegen T auf $\chi^{-1} = 0$ ergibt sich die paramagnetische Curie-Temperatur (Weiss-Konstante) zu $\Theta = 2.2(2) \text{ K}$.

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta}$$

Gleichung 5-4

- χ magnetische Suszeptibilität
- C Curie-Konstante
- Θ Curie-Temperatur (Weiss-Konstante)

Der Knick in der Auftragung der inversen magnetischen Suszeptibilität bei etwa 4 K deutet antiferromagnetische Ordnung an. Die sich aus der in Abbildung 5-29 gezeigten Auftragung von χ gegen T ergebende Néel-Temperatur, unterhalb derer sich die Spins der Eu^{2+} -Ionen antiparallel ausrichten, liegt bei $4.5(2) \text{ K}$.

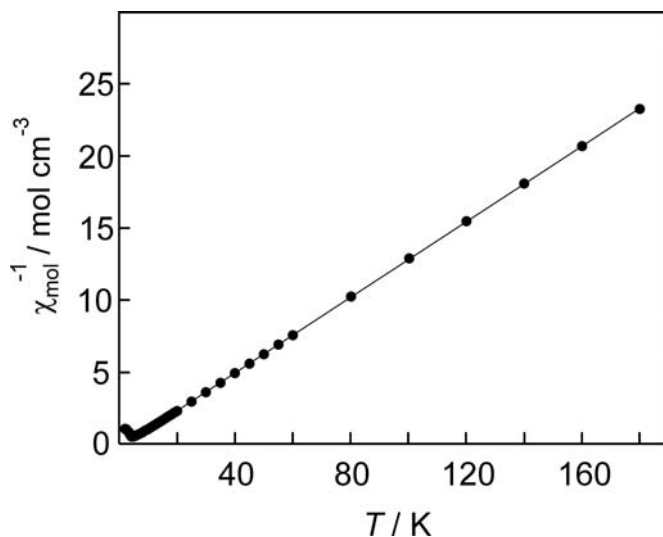


Abbildung 5-28: Magnetische Messungen an $\text{Eu}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$; Auftragung der inversen magnetischen Suszeptibilität gegen die Temperatur im Bereich von 2 bis 180 K.

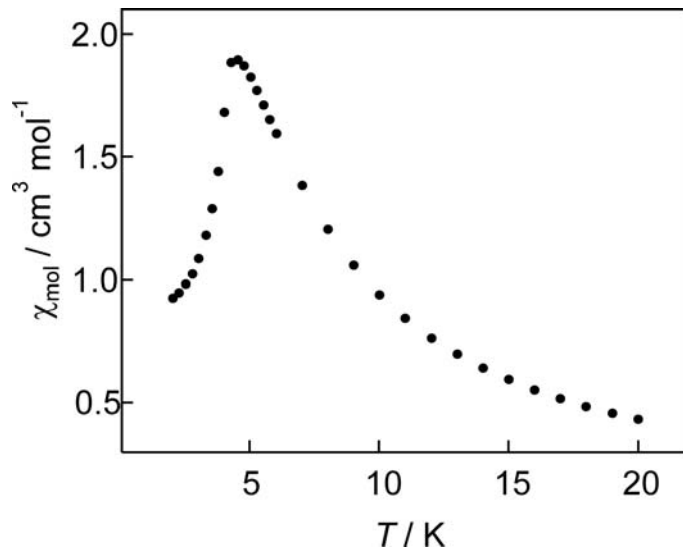


Abbildung 5-29: Magnetische Messungen an $\text{Eu}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$; Auftragung der magnetischen Suszeptibilität gegen die Temperatur im Bereich von 2 bis 20 K.

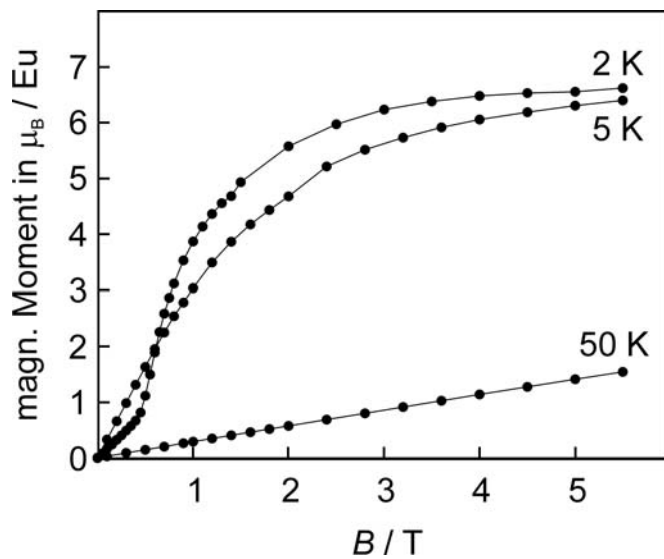


Abbildung 5-30: Magnetische Messungen an $\text{Eu}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$; Auftragung des magnetischen Moments pro Eu gegen die magnetische Feldstärke im Bereich von 0 bis 5 T bei 2, 5 bzw. 50 K.

Abbildung 5-30 veranschaulicht das Magnetisierungsverhalten von $\text{Eu}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ bei 2, 5 bzw. 50 K. Bei 50 K beobachtet man den für einen Paramagneten typischen linearen Anstieg der Magnetisierung. Schon bei 5 K verläuft die Kurve deutlich steiler, und die zuvor antiparallel orientierten Spins richten sich parallel aus. Die Magnetisierungskurve zeigt keine Auffälligkeiten und nähert sich bei 5,5 T mit $6.40(2) \mu_B / \text{Eu}$ fast der Sättigungsmagnetisierung von $7 \mu_B / \text{Eu}^{2+}$.^[69] Bei 2 K lässt sich ein metamagnetischer Übergang beobachten; das kritische Feld liegt bei $0.50(5) \text{ T}$. Die maximale Magnetisierung bei 2 K und 5,5 T liegt bei $6.62(5) \mu_B / \text{Eu}$. Somit ergibt sich eine fast vollständige parallele Ausrichtung der Spins bei tiefen Temperaturen. Die Hysterese der Magnetisierungskurven bei tiefen Temperaturen ist sehr klein; das paramagnetische Moment sowie die Sättigungsmagnetisierungen bei tiefen Temperaturen sind mit denen für ferromagnetisches $\text{Eu}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]$ experimentell bestimmten vergleichbar (Kapitel 4.1.5.1).

5.1.12 ^{151}Eu -Mößbauer-Spektroskopie

Zur eindeutigen Klärung des Valenzzustandes von Eu in $\text{Eu}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ wurde das in Abbildung 5-31 aufgeführte ^{151}Eu -Mößbauer-Spektrum aufgenommen. Die Daten wurden mittels eines *Levenberg-Marquard*-Algorithmus angepasst; hieraus ergaben sich die Parameter der Isomeriewerschiebung δ , der elektrischen Kern-Quadrupol-Aufspaltung ΔE_Q , die Linienbreite, Asymmetrie sowie die interne magnetische Flussdichte am Eu-Kern. Die vier kristallographisch unterschiedlichen Eu-Lagen konnten in den Mößbauer-Untersuchungen nicht unterschieden werden. Offensichtlich zeigen diese sehr ähnliche Mößbauer-Signale und man beobachtet somit eine Überlagerung aller Signale. Für das bei 78 K gemessene Mößbauer-Spektrum wurde eine chemische Isomeriewerschiebung $\delta = -12.3(1) \text{ mm s}^{-1}$ mit einer Quadrupol-Aufspaltung von $\Delta E_Q = -2.3(1) \text{ mm s}^{-1}$ ermittelt; die Linienbreite lag bei $\Gamma = 3.0(2) \text{ mm s}^{-1}$ und die Asymmetrie bei $\eta = 0.46(3)$.

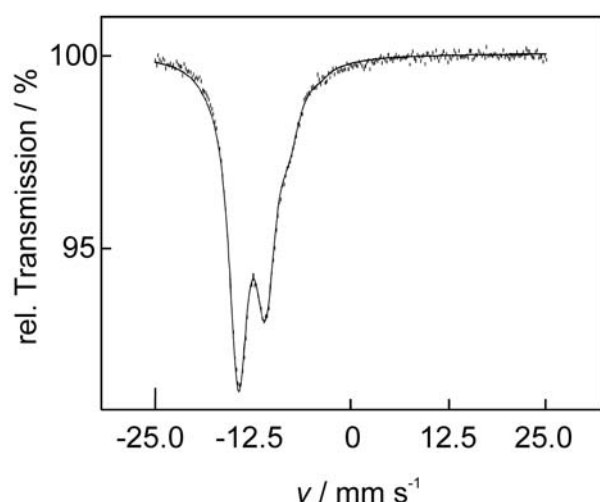


Abbildung 5-31: ^{151}Eu -Mößbauer-Spektrum von $\text{Eu}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ bei 78 K (Quelle: $^{151}\text{Sm}:\text{EuF}_3$).

Gemäß der gemessenen chemischen Isomeriewerschiebung liegen in $\text{Eu}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ ausschließlich Eu^{2+} -Ionen vor. Signale bei $\delta \approx 0 \text{ mm s}^{-1}$, die auf Eu^{3+} -Ionen hindeuten würden, konnten nicht detektiert werden. In $\text{Eu}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]$ wurde eine etwas größere Isomeriewerschiebung von $-11.82(5) \text{ mm s}^{-1}$ gefunden (Kapitel 4.1.5.2) und deutet auf eine höhere Ionizität der Eu^{2+} -Ionen in $\text{Eu}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ hin. Während die Eu^{2+} in $\text{Eu}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ fast ausschließlich durch O-Atome koordiniert werden, finden sich in der Umgebung der Eu^{2+} -Ionen in $\text{Eu}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]$ nur N-Atome (Kapitel 4.1.4). Eu-N-Bindungen sind gemäß Tabelle 7—1 (S. 243) kovalenter als Eu-O-Bindungen (Ionenbindungsanteil auf der Basis der Elektronegativitäten nach *Allen*^[270] bzw. Pauling: Eu-N: 62 %, Eu-O: 79 %); somit stehen die Mößbauer-Daten in Einklang mit der aus den Strukturdaten zu erwartenden unterschiedlichen Ionizität der Eu^{2+} -Ionen in $\text{Eu}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ und $\text{Eu}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]$. Ähnliche

Isomerieverschiebungen wurden kürzlich für die Europiumthiogermanate und -selenogermanate Eu_2GeS_4 ($-12.44(8) \text{ mm s}^{-1}$), Eu_2GeSe_4 ($-12.43(4) \text{ mm s}^{-1}$) und $\text{Eu}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$ ($-12.69(5) \text{ mm s}^{-1}$) gemessen.^[271,272] Die beobachtete Asymmetrie des Mößbauer-Signals ergibt sich wahrscheinlich durch die Überlagerung der vier leicht unterschiedlichen Mößbauer-Signale. Die niedrige Lagesymmetrie der Eu-Lagen (1) spiegelt sich in der großen Quadrupol-Aufspaltung wieder.

Eine weitere Messung wurde knapp unter der Néel-Temperatur von $\text{Eu}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ bei 4.2 K durchgeführt. Das gemessene Signal war gegenüber dem bei 78 K gemessenen etwas verbreitert; diese Linienverbreiterung konnte durch ein kleines magnetisches Hyperfeinfeld von 1.5(5) T an den Eu-Kernen angepasst werden. Bei noch tieferen Temperaturen ist ein größeres Hyperfeinfeld zu erwarten, allerdings sind die hierzu erforderlichen Temperaturen außerhalb der Möglichkeiten der vorhandenen Geräte.

5.1.13 Untersuchungen zur chemischen Stabilität

$\text{Eu}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ ist luftstabil und wird von üblichen Säuren (HCl, H_2SO_4 , Königswasser) und Basen nicht angegriffen. Anscheinend schirmen die nach oben und unten aus der Schicht hervorragenden Sauerstoffatome die ohnehin sehr dichte Si-N-Schicht gegen chemische Angriffe sehr gut ab. Wasser oder andere Säuren und Basen haben überhaupt nicht die Chance, in die Nähe der Stickstoffatome zu gelangen. Wir beobachten somit eine kinetische Hemmung.

Quellversuche in H_2O waren nicht erfolgreich. Es konnten keine signifikanten Änderungen im Pulverdiffraktogramm beobachtet werden; schwingungsspektroskopisch ließen sich charakteristische OH-Banden nicht nachweisen.

5.2 Das Oxonitridosilicatoxid $Gd_3[SiON_3]O$

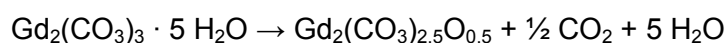
5.2.1 Einleitung

In der Vergangenheit wurde Strontiumcarbonat erfolgreich eingesetzt, um Sauerstoff definiert in Sialon-Netzwerke einzuführen.^[237,273] Bei dem in diesem Kapitel vorgestellten Oxonitridosilicatoxid $Gd_3[SiON_3]O$ wurde nun Gadoliniumcarbonat als Sauerstoffquelle genutzt.

Die Kristallstruktur des kürzlich von *Köllisch* in unserer Arbeitsgruppe erstmalig synthetisierten und charakterisierten Oxonitridosilicatoxids $Ce_4[Si_4O_4N_6]O$ besteht aus komplexen $[Ce_4O]^{10+}$, die von einer hyperbolisch gewellten Schicht $[Si_4O_4N_6]^{10-}$ umhüllt werden.^[83] Verbindungen, die tetraedrische komplexe Kationen $[M_4O]^{n+}$ mit Sauerstoff als Zentralatom enthalten, wurden schon häufig gefunden,^[274] und auch Strukturen mit sauerstoff-zentrierten Oktaedern $[M_6O]^{n+}$ sind wohlbekannt. Als Beispiele seien genannt $[M_6O]^{4+}$ ($M = K, Cs, Rb$) in M_3AuO ^[275], $[OCa_6]^{10+}$ in $Ca_5[WN_4]O_2$,^[276] $[OBa_6]^{10+}$ in $Ba_3[SiO_4]O$,^[277,278] $Ba_{11}KX_7O_2$ ($X = P, As$),^[279] $Ba_3In_2Zn_5O_{11}$,^[280] $Ba_6Lu_4Zn_{10}O_{22}$,^[281] und im anti-Perowskit-Typ kristallisierenden Ba_3XO ($X = Ge, Si$).^[282] $[OV_6]$ Oktaeder, die durch μ^4 - Te^{2-} bzw. μ^3 - Se^{2-} stabilisiert werden, wurden in $KV_3Te_3O_{0.42}$ ^[283] und $V_6Se_8O(PMe_3)_6$ ^[284] gefunden. Das in diesem Kapitel beschriebene Sion enthält formal betrachtet sehr hoch geladene $[Gd_6O]^{16+}$ -Oktaeder, die zu einem $[Gd_3O]^{7+}$ -Netzwerk kondensiert sind.

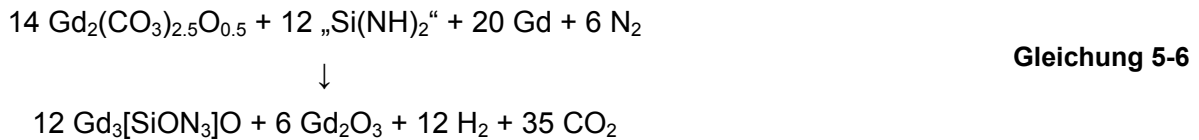
5.2.2 Synthese

Unter Stickstoff wurde $Gd_2(CO_3)_3 \cdot n H_2O$ im Strömungsrohrföfen 4 h gemäß Gleichung 5-5 bei 500 °C entwässert, wobei auch partiell CO_2 abgespalten wurde. Eine DTA/TG-Analyse ergab einen Massenverlust von 20.2 % entsprechend $n = 5$ und etwa $\frac{1}{2} CO_2$, was der Erwartung entspricht.^[285]



Gleichung 5-5

Anschließend wurden 244 mg (0.496 mmol) des erhaltenen $\text{Gd}_2(\text{CO}_3)_{2.5}\text{O}_{0.5}$, 240.9 mg (1.532 mmol) Gadolinium und 58.1 mg Siliciumdiimid innig miteinander vermengt und in einem Wolfram-Tiegel im Hochfrequenzofen zur Reaktion gebracht. Die Umsetzung erfolgte unter Stickstoff gemäß Gleichung 5-6. Der Tiegel wurde innerhalb von 5 min auf 1000 °C erwärmt, und nach weiteren 25 min wurde innerhalb von 12 h auf 1400 °C erhitzt und 8 h auf dieser Temperatur gehalten. Anschließend wurde innerhalb von 5 h auf 600 °C abgekühlt, bevor das Produkt auf Raumtemperatur abgeschreckt wurde. $\text{Gd}_3[\text{SiON}_3]\text{O}$ wurde als grobkristallines, gelbes Produkt erhalten.



In den EDX-Analysen unterschiedlicher Proben konnten lediglich Gd, Si, O und N nachgewiesen werden. Gemäß diesen Analysen ergab sich ein molares Verhältnis Gd:Si von 3:1. Hinweise auf Verunreinigungen ergaben sich nicht. Die Elementaranalyse (Mikroanalytisches Labor Pascher, Remagen) stimmt mit den theoretisch erwarteten Werten (in Klammern) einigermaßen überein: Gd 80.3 Gew.-% (82.2), Si 4.8 (4.9), O 5.8 (5.6) und N 9.1 (7.3).

5.2.3 Röntgenstrukturanalyse

5.2.3.1 Einkristallstrukturanalyse bei 293 K

Zur Strukturbestimmung wurde unter einem Polarisationsmikroskop ein geeigneter Einkristall der Größe $0.083 \times 0.074 \times 0.069 \text{ mm}^3$ von $\text{Gd}_3[\text{SiON}_3]\text{O}$ ausgewählt und unter Argon (Glove-Box) in ein Markröhrchen übergeführt. Dieses wurde anschließend luftdicht verschlossen. Die Sammlung der Intensitätsdaten erfolgte an einem Vierkreis-Diffraktometer Stadi4 (Fa. Stoe, Darmstadt). Aus den beobachteten Bedingungen für das systematische Auftreten von Beugungsreflexen ($h+k+l = 2n$, $hk0$ mit $h+k = 2n$, $0kl$ mit $k,l = 2n$, hhl mit $l = 2n$ und $00l$ mit $l = 2n$) ergaben sich die möglichen Raumgruppen $I4/mcm$, $I4cm$ und $\bar{I}4c2$. Eine sinnvolle Strukturlösung war nur in der erstgenannten Raumgruppe $I4/mcm$ (Nr. 140) möglich. Insgesamt wurden 1168 Reflexintensitäten vermessen. Von den 93 symmetrieunabhängigen Reflexen wurden 84 als beobachtet eingestuft ($F_o^2 \geq 2\sigma(F_o^2)$, $R_{\text{int}} = 0.0672$). Alle wichtigen

Daten zur Datensammlung können Tabelle 5—17 entnommen werden. Die Lagen der Gd-Atome konnten durch Direkte Methoden bestimmt werden; die Lagen des Siliciumatoms und der Sauerstoff- und Stickstoffatome konnten nachfolgend durch Differenz-Fourier-Synthesen gefunden und verfeinert werden. Die abschließende Verfeinerung des Strukturmodells unter Verwendung anisotroper Auslenkungsparameter konvergierte gegen $R1 = 0.0215$ und $wR2 = 0.0324$. Die verfeinerten Ortsparameter werden in Tabelle 5—18, anisotrope Auslenkungsparameter werden in Tabelle 5—19, und ausgewählte interatomare Abstände und Winkel werden in Tabelle 5—23 aufgeführt.

Tabelle 5—17: Parameter der Kristallstrukturbestimmung von Gd₃[SiON₃]O bei 293 K

Summenformel	Gd ₃ [SiON ₃]O	
Molmasse	573.87 g/mol	
Kristallsystem	tetragonal	
Raumgruppe	<i>I4/mcm</i> (Nr. 140)	
Diffraktometer	STOE Stadi 4	
Kristallgröße	0.083 x 0.074 x 0.069 mm ³	
Farbe des Kristalls	gelb	
Gitterparameter	<i>a</i> = 650.4(2) pm <i>c</i> = 1079.2(7) pm	
Elementarzellvolumen	<i>V</i> = 456.5(4)·10 ⁶ pm ³	
Anzahl der Formeleinheiten / Zelle	4	
Röntgenographische Dichte	8.355 g/cm ³	
F(000)	972	
Absorptionskoeffizient μ	43.25 mm ⁻¹	
Messbereich	3.8° < 2 θ < 44.9°	
Indexbereich	<i>h</i> = -6 → 6 <i>k</i> = -6 → 6 <i>l</i> = -11 → 11	alle Oktanten
Strahlung	Mo-K α , λ = 71.073 pm	
Monochromator	Graphit	
Messtemperatur	293(1) K	
gemessene Reflexintensitäten	1168	
symmetrieunabhängige Reflexe	93	
davon beobachtet ($F_o^2 > 2 \sigma(F_o^2)$)	84	
Korrekturen	Lorentz, Polarisation, Extinktion	
Absorptionskorrektur	numerisch (Basis: ψ -Scans), $R_{int} = 0.0672$, $R_{\sigma} = 0.0204$	
min. / max. Transmissionsfaktor	0.0849 / 0.1287	
Extinktionskoeffizient χ	0.0019(2)	
Zahl der verfeinerten Parameter	18	
min. / max. Restelektronendichte / e·10 ⁻⁶ pm ⁻³	-0.702 / 0.991	
GooF	1.229	
R-Werte (alle Daten) und Wichtungsschema	$R1 = 0.0215$; $wR2 = 0.0324$ $w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (0.0141 P)^2$; $P = (F_o^2 + 2 F_c^2)/3$	

Tabelle 5—18: Verfeinerte Ortsparameter und isotrope äquivalente Auslenkungsparameter $U_{\text{eq}} / \text{pm}^2$ der Atome in Gd₃[SiON₃]O (Standardabweichungen in Klammern); U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensors U_{ij} ; die Wyckoff-Positionen sind angegeben

Atom	Wyckoff-Symbol	f. o. f.	x	y	z	U_{eq}
Gd(1)	4a		0	0	¼	188(6)
Gd(2)	8h		0.67611(9)	0.17611(9)	0	81(5)
Si(1)	4b		0	½	¼	85(16)
N(1)	16l	0.75	0.1415(14)	0.6415(14)	0.1478(9)	283(27)
O(1)	16l	0.25	0.1415(14)	0.6415(14)	0.1478(9)	283(27)
O(2)	4c		0	0	0	529(81)

Tabelle 5—19: Anisotrope Auslenkungsparameter / pm^2 der Atome in Gd₃[SiON₃]O bei 293 K (Standardabweichungen in Klammern)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Gd(1)	217(7)	217(7)	130(9)	0	0	0
Gd(2)	83(5)	83(5)	75(6)	0	0	-4(4)
Si(1)	90(26)	90(26)	77(41)	0	0	0
N(1)	352(40)	352(40)	146(51)	31(43)	31(43)	-132(72)
O(1)	352(40)	352(40)	146(51)	31(43)	31(43)	-132(72)
O(2)	173(77)	173(77)	1241(257)	0	0	0

5.2.3.2 Kristallstrukturanalyse bei 123 K

Die Sammlung der Intensitätsdaten erfolgte an einem Vierkreis-Diffraktometer Stadi4 (Fa. Stoe, Darmstadt) an einem Einkristall der Größe $0.211 \times 0.149 \times 0.080 \text{ mm}^3$ von Gd₃[SiON₃]O. Aus den beobachteten Bedingungen für das systematische Auftreten von Beugungsreflexen ($h+k+l = 2n$, $hk0$ mit $h+k = 2n$, $0kl$ mit $k,l = 2n$, hhl mit $l = 2n$ und $00l$ mit $l = 2n$) ergaben sich die möglichen Raumgruppen $I4/mcm$, $I4cm$ und $\bar{I}4c2$. Eine sinnvolle Strukturlösung war wiederum nur in der erstgenannten Raumgruppe $I4/mcm$ (Nr. 140) möglich. Insgesamt wurden 6127 Reflexintensitäten vermessen. Von den 405 symmetrieunabhängigen Reflexen wurden 360 als beobachtet eingestuft ($F_o^2 \geq 2\sigma(F_o^2)$),

$R_{\text{int}} = 0.1275$). Alle wichtigen Daten zur Datensammlung können Tabelle 5—20 entnommen werden. Die Lagen der Gadolinium-Atome konnten durch Direkte Methoden bestimmt werden; die Lagen des Silicium- und der Sauerstoff- und Stickstoffatome konnten nachfolgend durch Differenz-Fourier-Synthesen gefunden und verfeinert werden. Die abschließende Verfeinerung des Strukturmodells unter Verwendung anisotroper Auslenkungsparameter konvergierte gegen $R1 = 0.0411$ und $wR2 = 0.0769$. Die verfeinerten Ortsparameter werden in Tabelle 5—21, anisotrope Auslenkungsparameter werden in Tabelle 5—22, und ausgewählte interatomare Abstände und Winkel werden in Tabelle 5—23 aufgeführt.

Tabelle 5—20: Parameter der Kristallstrukturbestimmung von Gd₃[SiON₃]O bei 123 K

Summenformel	Gd ₃ [SiON ₃]O	
Molmasse	573.87 g/mol	
Kristallsystem	tetragonal	
Raumgruppe	<i>I4/mcm</i> (Nr. 140)	
Diffraktometer	STOE Stadi 4	
Kristallgröße	0.211 x 0.149 x 0.080 mm ³	
Farbe des Kristalls	gelb	
Gitterparameter	a = 649.1(2) pm c = 1078.8(6) pm	
Elementarzellvolumen	V = 454.5(3)·10 ⁶ pm ³	
Anzahl der Formeleinheiten / Zelle	4	
Röntgenographische Dichte	8.387 g/cm ³	
F(000)	972	
Absorptionskoeffizient μ	43.25 mm ⁻¹	
Messbereich	3.8° < 2 θ < 79.9°	
Indexbereich	<i>h</i> = -11 → 11 <i>k</i> = -11 → 11 <i>l</i> = -19 → 19	alle Oktanten
Strahlung	Mo-K α , λ = 71.073 pm	
Monochromator	Graphit	
Messtemperatur	123(1) K	
gemessene Reflexintensitäten	6127	
symmetrieunabhängige Reflexe	405	
davon beobachtet ($F_o^2 > 2 \sigma(F_o^2)$)	360	
Korrekturen	Lorentz, Polarisation, Extinktion	
Absorptionskorrektur	numerisch (Basis: ψ -Scans), R _{int} = 0.1275, R _{σ} = 0.0349	
min. / max. Transmissionsfaktor	0.0317 / 0.0769	
Extinktionskoeffizient χ	0.0157(9)	
Zahl der verfeinerten Parameter	19	
min. / max. Restelektronendichte / e·10 ⁻⁶ pm ⁻³	-2.78 / 2.62	
Goof	1.250	
R-Werte (alle Daten) und Wichtungsschema	R1 = 0.0411; wR2 = 0.0769 w ¹ = $\sigma^2 F_o^2 + (0.0202 P)^2 + 20.1403 P$; P = $(F_o^2 + 2 F_c^2)/3$	

Tabelle 5—21: Verfeinerte Ortsparameter und isotrope äquivalente Auslenkungsparameter U_{eq} / pm² der Atome in Gd₃[SiON₃]O bei 123 K (Standardabweichungen in Klammern); U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensors U_{ij} ; die Wyckoff-Positionen sind angegeben

Atom	Wyckoff-Symbol	f. o. f.	x	y	z	U_{eq}
Gd(1)	4a		0	0	¼	165(3)
Gd(2)	8h		0.67590(6)	0.17590(6)	0	75(2)
Si(1)	4b		0	½	¼	83(7)
N(1)	16l	0.75	0.1426(11)	0.6426(11)	0.1479(8)	250(20)
O(1)	16l	0.25	0.1426(11)	0.6426(11)	0.1479(8)	250(20)
O(2)	8f	0.5	0	0	0.026(2)	166(34)

Tabelle 5—22: Anisotrope Auslenkungsparameter / pm² der Atome in Gd₃[SiON₃]O bei 293 K (Standardabweichungen in Klammern)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Gd(1)	187(3)	187(3)	120(4)	0	0	0
Gd(2)	75(2)	75(2)	74(3)	0	0	-1(2)
Si(1)	90(11)	90(11)	68(15)	0	0	0
N(1)	318(31)	318(31)	113(26)	25(20)	25(20)	-193(41)
O(1)	318(31)	318(31)	113(26)	25(20)	25(20)	-193(41)
O(2)	156(44)	156(44)	185(93)	0	0	0

Tabelle 5—23: Ausgewählte interatomare Abstände / pm und Winkel / ° in Gd₃[SiON₃]O (Standardabweichungen in Klammern). Die hochgestellten Zahlen in eckigen Klammern geben die Zahl der direkt an O– bzw. N–Atome gebundenen Si–Tetraederzentren an

		Messung bei 293 K / pm	Messung bei 123 K / pm
Gd(1)	- O(2) ^[0] (2x)	269.8(2)	241(2), 298(2)
	- O(1) ^[1] /N(1) ^[1] (8x)	273.9(7)	273.0(6)
Gd(2)	- O(1) ^[1] /N(1) ^[1] (2x)	231(1)	230.6(9)
	- O(2) ^[0] (2x)	239.8(1)	241.0(3)
	- O(1) ^[1] /N(1) ^[1] (4x)	261.9(9)	262.0(8)
	- Gd(2)		322.9(1)
	- Gd(1)		360.6(1)
Si(1)	- O(1) ^[1] /N(1) ^[1] (4x)	171(1)	171.1(9)
O(1)/N(1)	- Si(1) ^[4]	171(1)	171.1(9)
	- Gd(2) ^[8]	231(1)	230.6(9)
	- Gd(2) ^[8] (2x)	261.9(9)	262.0(8)
	- Gd(1) ^[10] (2x)	273.9(7)	273.0(6)
O(2)	- O(2) ^[0]	–	56(4)
	- Gd(2) ^[8] (4x)	239.8(1)	241.0(3)
	- Gd(1) ^[10]	269.8(2)	241(2)
	- Gd(1) ^[10]	269.8(2)	298(2)
O^[1]/N^[1] – Si – O^[1]/N^[1]		99.3(4) – 114.7(4)	99.8(6) – 114.5(4)
Gd(2) – O(2) – Gd(1)		90°	96.7(1)°

5.2.3.3 Präzessionsaufnahmen

Zur Überprüfung der Gittermetrik und der Lauegruppe wurde ein kompletter Satz Präzessionsaufnahmen angefertigt. Diese werden in den folgenden Abbildungen 5—32 bis

5—35 gezeigt. Die aus diesen Aufnahmen ermittelten Gitterparameter stehen mit $a = 650(2)$ bzw. $c = 1076(3)$ pm (Fehler ergeben sich aus der Messgenauigkeit) in guter Übereinstimmung mit den Daten der Einkristallstrukturanalyse (Tabelle 5-1). Die Präzessionsaufnahmen bestätigen die Laue-Gruppe $4/mmm$ sowie die Innenzentrierung.

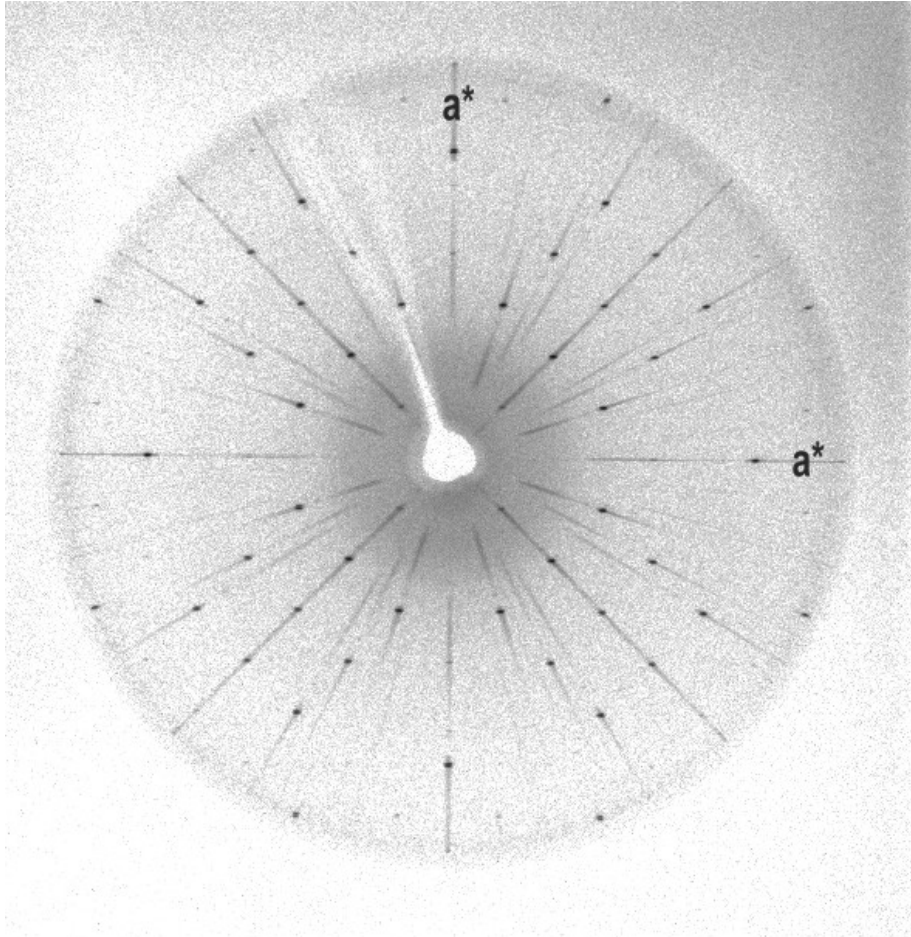


Abbildung 5—32: Präzessionsaufnahmen von $\text{Gd}_3[\text{SiON}_3]\text{O}$ (Mo- $K\alpha$ -Strahlung). Nullte Schicht der a^*a^* -Ebene im reziproken Raum; die Schichtaufnahme ist in Originalgröße ($12.4 \times 12.4 \text{ cm}^2$) abgebildet.

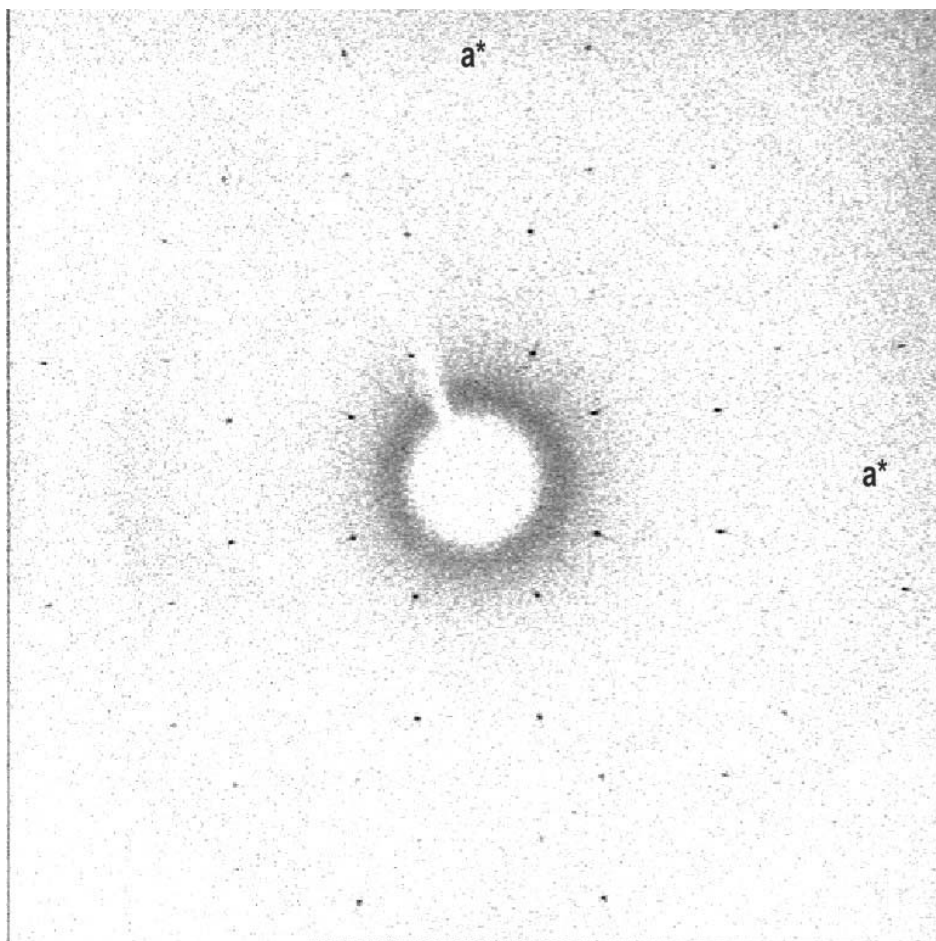


Abbildung 5—33: Präzessionsaufnahmen von $Gd_3[SiON_3]O$ (Mo- $K\alpha$ -Strahlung). Erste Schicht der a^*a^* -Ebene im reziproken Raum; die Schichtaufnahme ist in Originalgröße ($12.4 \times 12.4 \text{ cm}^2$) abgebildet.

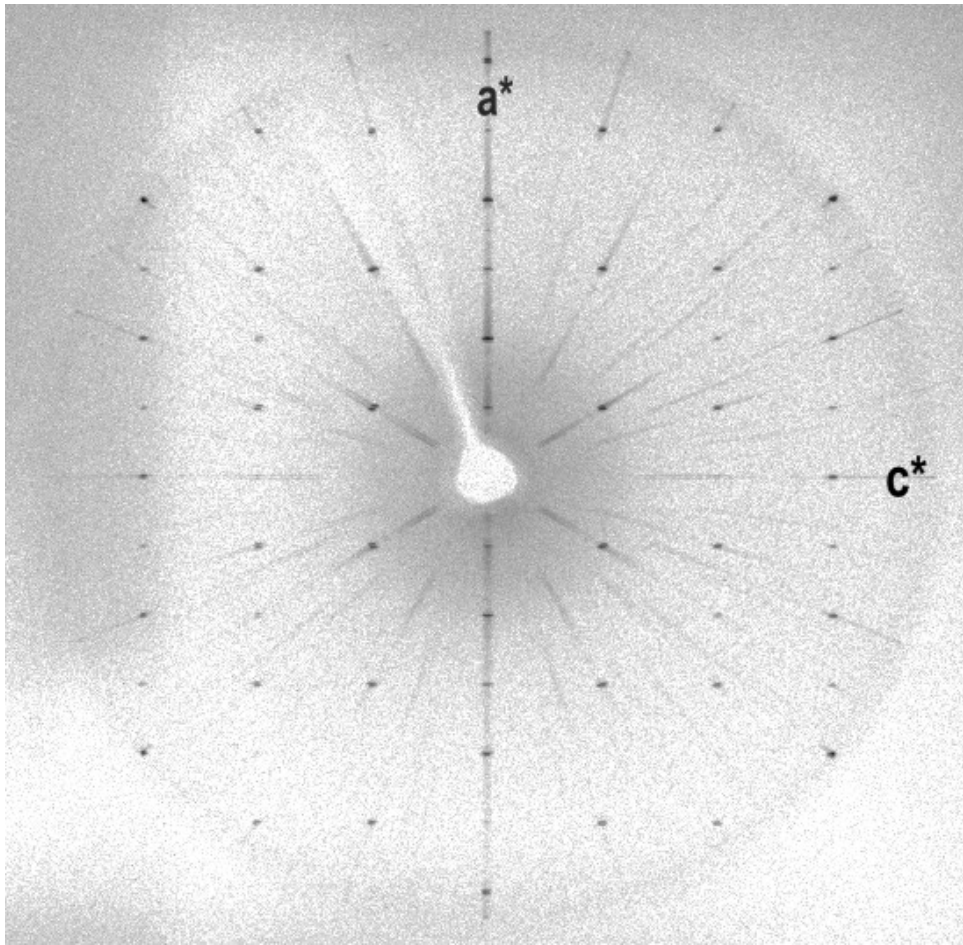


Abbildung 5—34: Präzessionsaufnahmen von $\text{Gd}_3[\text{SiON}_3]\text{O}$ ($\text{Mo-K}\alpha$ -Strahlung). Nullte Schicht der a^*c^* -Ebene im reziproken Raum; die Schichtaufnahme ist in Originalgröße ($12.4 \times 12.4 \text{ cm}^2$) abgebildet.

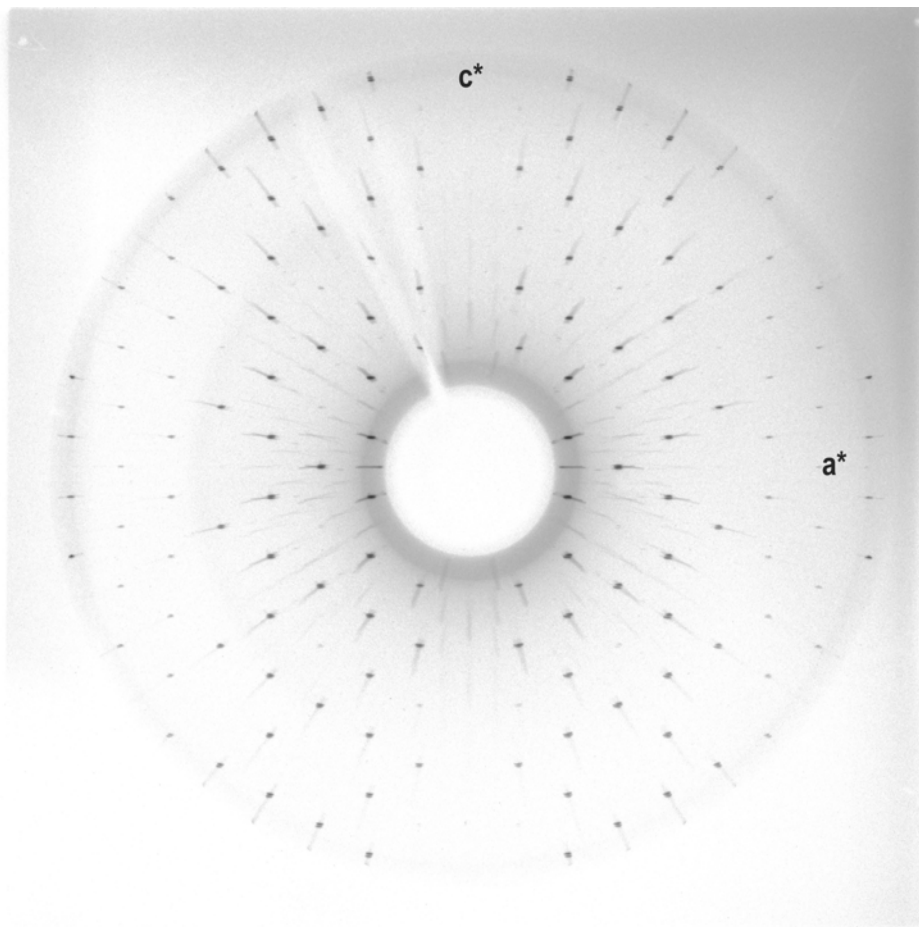


Abbildung 5—35: Präzessionsaufnahmen von $\text{Gd}_3[\text{SiON}_3]\text{O}$ ($\text{Mo-K}\alpha$ -Strahlung). Erste Schicht der a^*c^* -Ebene im reziproken Raum; die Schichtaufnahme ist in Originalgröße ($12.4 \times 12.4 \text{ cm}^2$) abgebildet.

5.2.4 Rietveld-Verfeinerung

Zur Überprüfung der Reinheit des kristallinen Produkts wurde das Pulverdiffraktogramm von $\text{Gd}_3[\text{SiON}_3]\text{O}$ indiziert und anschließend einer Rietveld-Verfeinerung auf Basis der Strukturdaten der Einkristallstrukturanalyse bei 293 K unterworfen. Neben den Gitterparametern wurden 17 Profilparameter verfeinert. Die Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung mit dem Programm GSAS^[63] finden sich in Tabelle 5—24. Abbildung 5—36 zeigt das entsprechende mit dieser Rietveld-Verfeinerung angepasste Pulverdiffraktogramm. Die verfeinerten Gitterparameter stehen in guter Übereinstimmung mit den aus Einkristalldaten ermittelten Gitterparametern. Die Nebenphase Gd_2O_3 wurde in der Verfeinerung nicht mehr berücksichtigt, weil der verfeinerte Phasenanteil bei etwa 1 Gew.-% lag.

Tabelle 5—24: Gitterparameter von $\text{Gd}_3[\text{SiON}_3]\text{O}$ bei 293 K sowie Gütefaktoren der Rietveld-Verfeinerung

$\text{Gd}_3[\text{SiON}_3]\text{O}$	Raumgruppe	<i>I4/mcm</i> (Nr. 140)
	Gitterparameter	$a = 650.784(7)$ pm $c = 1080.22(2)$ pm $V = 457.50(1) \cdot 10^6$ pm ³
	Gütefaktoren	$R_p = 0.057$ $wR_p = 0.074$ $R_F = 0.056$ $R_F^2 = 0.075$ $\chi^2 = 0.8300$
	Profilparameter	17
	Zahl der Reflexe	198 ($2\theta_{\max} = 60.0^\circ$, Mo-K α)

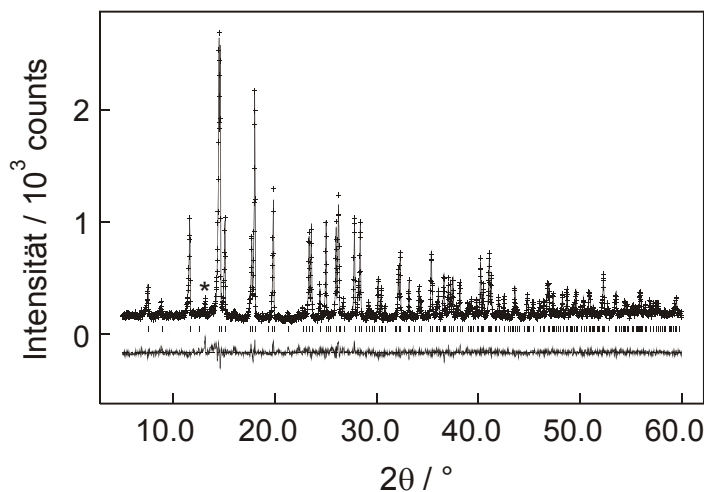


Abbildung 5—36: Beobachtetes (Kreuze) und berechnetes (Linie) Röntgenpulverdiffraktogramm sowie Differenzprofil der Rietveld-Verfeinerung von $\text{Gd}_3[\text{SiON}_3]\text{O}$ (Mo-K α -Strahlung). Die Reihe vertikaler Striche gibt die möglichen Reflexpositionen der verfeinerten Phase an; der Stern kennzeichnet den stärksten Reflex des Nebenprodukts Gd_2O_3 .

5.2.5 Beschreibung der Kristallstruktur

5.2.5.1 Die Kristallstruktur bei 293 K

Die Kristallstruktur von $\text{Gd}_3[\text{SiON}_3]\text{O}$ ist bei 293 K isotyp zu $\text{Ba}_3[\text{SiO}_4]\text{O}$ ^[277,278] und $\text{Cs}_3[\text{CoCl}_4]\text{Cl}$ ^[286] und leitet sich vom Perowskit $\text{Sr}[\text{TiO}_3]$ ab. $\text{Sr}[\text{TiO}_3]$ kristallisiert im kubischen Perowskit-Typ, während die Struktur des eigentlichen Perowskits $\text{Ca}[\text{TiO}_3]$ in Wirklichkeit leicht verzerrt ist;^[287] deshalb wird im Rahmen der folgenden Diskussion die unverzerrte Struktur der Strontiumverbindung $\text{Sr}[\text{TiO}_3]$ zugrunde gelegt. $\text{Gd}_3[\text{SiON}_3]\text{O}$ leitet sich von $\text{Sr}[\text{TiO}_3]$ durch hierarchische Substitution gemäß $\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{O}^{2-}$, $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Gd}^{3+}$, $\text{Sr}^{2+} \rightarrow [\text{SiON}_3]^{7-}$ ab. Die sich hieraus ergebenden OGd_6 -Oktaeder sind entlang $[001]$ um $\xi = 16.47(1)^\circ$ verdreht und etwas gedehnt (Abbildung 5—37). Zusammengefasst besteht die Kristallstruktur von $\text{Gd}_3[\text{SiON}_3]\text{O}$ aus einem kationischen Netzwerk allseits eckenverknüpfter, leicht verzerrter OGd_6 -Oktaeder gemäß $[\text{OGd}_3]^{7+}$. In den verbleibenden großen Hohlräumen befinden sich nichtkondensierte $[\text{SiON}_3]^{7-}$ -Tetraeder. Abbildung 5—37 zeigt die Struktur von $\text{Gd}_3[\text{SiON}_3]\text{O}$ entlang $[001]$ im Vergleich zu der von Perowskit, wenn man eine tetragonal innenzentrierte Aufstellung der Elementarzelle zugrunde legt. In Abbildung 5—38 werden beide Strukturen entlang $[100]$ gezeigt.

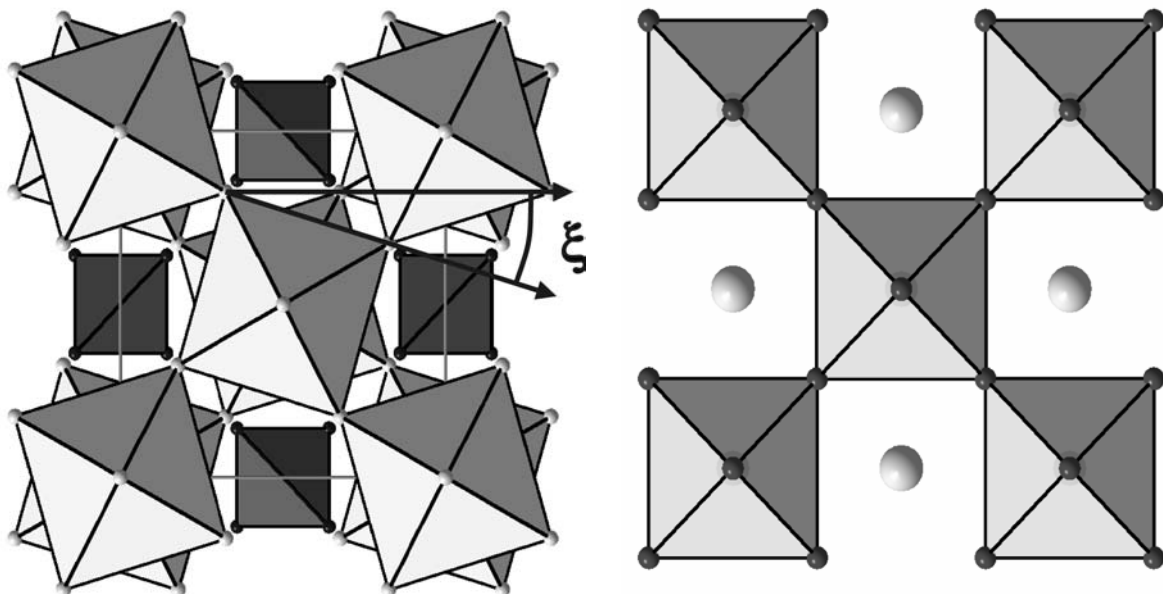


Abbildung 5—37: Struktur von $\text{Gd}_3[\text{SiON}_3]\text{O}$ (293 K) betrachtet entlang $[001]$ (links) im Vergleich zur Perowskit-Struktur (rechts, in einer tetragonal innenzentrierte Aufstellung); in $\text{Gd}_3[\text{SiON}_3]\text{O}$ werden die verzerrten OGd_6 -Oktaeder (hellgrau) und die SiON_3 -Tetraeder (dunkelgrau) als geschlossene Polyeder dargestellt, zusätzlich wird der Verdrehungswinkel ξ angegeben; im Perowskit werden die TiO_6 -Oktaeder als geschlossene Polyeder dargestellt, die hellgrauen Kugeln repräsentieren Sr^{2+} .

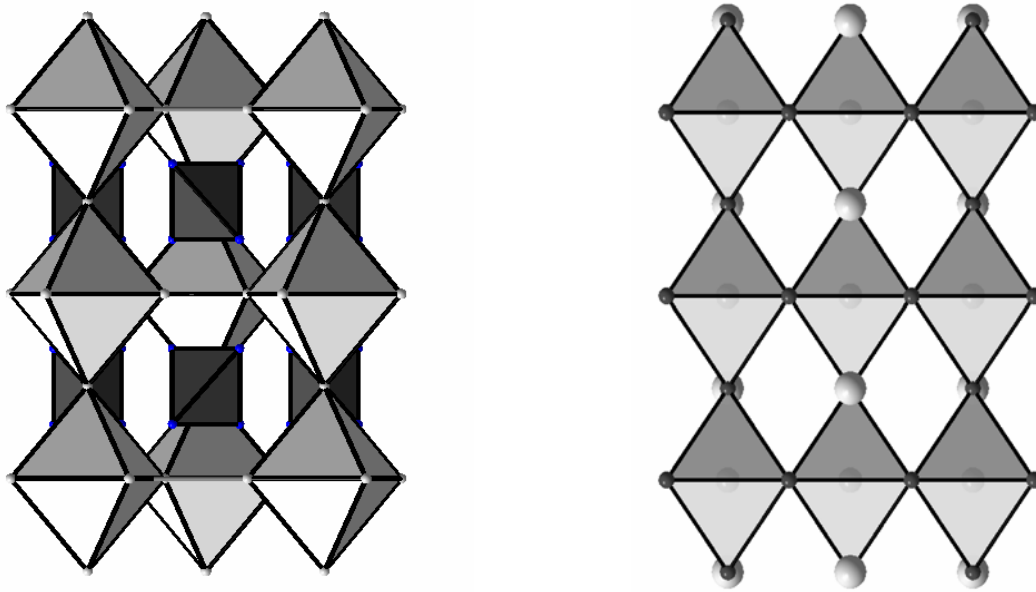


Abbildung 5—38: Struktur von $Gd_3[SiON_3]O$ bei 293 K betrachtet entlang $[100]$ (links) im Vergleich zur Perowskit-Struktur (rechts, tetragonal innen-zentrierte Aufstellung); in $Gd_3[SiON_3]O$ werden die verzerrten OGd_6 -Oktaeder (hellgrau) und die $SiON_3$ -Tetraeder (dunkelgrau) als geschlossene Polyeder dargestellt; im Perowskit werden die TiO_6 -Oktaeder als geschlossene Polyeder dargestellt, die hellgrauen Kugeln repräsentieren Sr^{2+} .

Die aus der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse ermittelte O/N-Verteilung in $Gd_3[SiON_3]O$ wurde durch gitterenergetische Rechnungen nach dem MAPLE-Konzept (vgl. Kapitel 5.2.6) bestätigt. Die Lage $4c$ ist ausschließlich von Sauerstoff besetzt, während die Lage $16f$ statistisch von Sauerstoff und Stickstoff im Verhältnis 1:3 besetzt ist und somit im statistischen Mittel in der Kristallstruktur $SiON_3$ -Tetraeder vorliegen. Die genaue Häufigkeitsverteilung der sich ergebenden Tetraeder $SiO_{4-x}N_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4$) lässt sich mit dem vorliegenden Datenmaterial nicht ermitteln. Im Falle einer völlig statistischen Verteilung von Sauerstoff und Stickstoff ergibt sich gemäß Gleichung 5-7 die in Tabelle 5—25 gezeigte Wahrscheinlichkeitsverteilung. Die Ladung der somit denkbaren Tetraeder liegt zwischen -4 und -8 .

$$w_x = \left(\frac{1}{4}\right)^x \cdot \left(\frac{3}{4}\right)^{4-x} \cdot \binom{4}{x}$$

Gleichung 5-7

w relative Häufigkeit
 x Zahl der Stickstoffatome in einem $SiO_{4-x}N_x$ -Tetraeder

Eine völlig statistische Verteilung erscheint aufgrund des sehr großen Ladungsunterschieds nicht sehr wahrscheinlich; die Ergebnisse der in Kapitel 5.2.8 gezeigten schwingungsspektroskopischen Untersuchungen deuten allerdings auf das Vorliegen unterschiedlicher

$\text{SiO}_{4-x}\text{N}_x$ -Tetraeder hin. Die Ortsparameter und die thermischen Auslenkungsparameter von O(1) und N(1) wurden gemeinsam verfeinert. Es gab keinerlei Hinweise auf eine Ausordnung bzw. Vorzugsorientierung dieser $\text{SiO}_{4-x}\text{N}_x$ -Tetraeder.

Tabelle 5—25: Relative Häufigkeitsverteilung von $\text{SiO}_{4-x}\text{N}_x$ -Tetraedern in $\text{Gd}_3[\text{SiON}_3]\text{O}$ unter Annahme einer statistischen O/N-Verteilung auf der Lage 16*t*; angegeben sind die Zahl *x* der N-Atome im Tetraeder sowie die sich daraus ergebenden Tetraeder, deren Häufigkeit und lokale Symmetrie

<i>x</i>	Tetraeder	Häufigkeit <i>w</i>	lokale Symmetrie
4	SiN_4	0.316	T_d
3	SiON_3	0.422	C_{3v}
2	SiO_2N_2	0.211	C_{2v}
1	SiO_3N	0.047	C_{3v}
0	SiO_4	0.004	T_d

Die Abstände Si-X (*X* = O, N) liegen mit 171(1) pm im typischen Bereich von in Oxonitridosilicaten gefundenen Si-N- und Si-O-Bindungslängen. Die bestimmten Winkel N-Si-N liegen mit 99.3(4) und 114.7(4) ° im typischen Bereich in Oxonitridosilicaten gefundener N-Si-N-Winkel. Abbildung 5—39 zeigt das nicht-kondensierte $\text{SiO}_{4-x}\text{N}_x$ -Tetraeder.

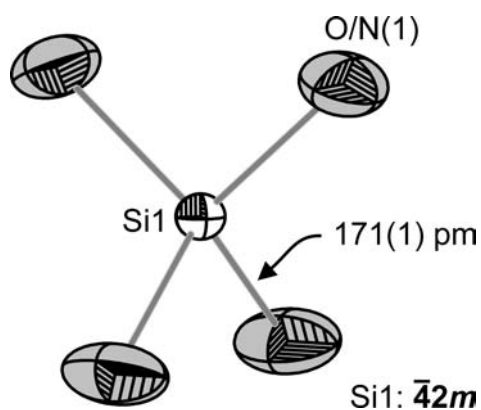


Abbildung 5—39: $\text{SiO}_{4-x}\text{N}_x$ -Tetraeder; die Schwingungsellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 75%; die Lagesymmetrie von Si1 ist angegeben.

In $\text{Gd}_3[\text{SiON}_3]\text{O}$ liegen die Gd-Atome auf zwei unterschiedlichen kristallographischen Lagen vor; Gd1 wird zehnfach durch O2 (2*x*) und O1/N1 (8*x*) und Gd2 achtfach von O2 (2*x*) und O1/N1 (6*x*) koordiniert. Die Koordinationsabstände liegen für Gd1-X (*X* = O, N) bei 269.8(2) bis 273.9(7) pm und für Gd2-X (*X* = O, N) bei 231(1) bis 261.9(9) pm. Verglichen mit der Summe der Ionenradien (Gd-O: 234 pm und Gd-N: 265 pm^[288]) bzw. in Gd_2O_3 bestimmten Gd-O-Abständen^[289] von 226.2 bis 238.5 pm liegen die in $\text{Gd}_3[\text{SiON}_3]\text{O}$ gefundenen Abstände Gd-X (*X* = O, N) im typischen Bereich. Das verzerrt oktaedrisch von Gd koordinierte Sauerstoffatom O2 (O2-Gd: 239.8(1) pm (2*x*), 269.8(2) pm (4*x*)) weist einen

entlang [001] deutlich verlängerten Auslenkungsparameter auf. Deshalb wurde eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bei 123 K durchgeführt, um eine mögliche Splittage des Atoms O2 aufzulösen.

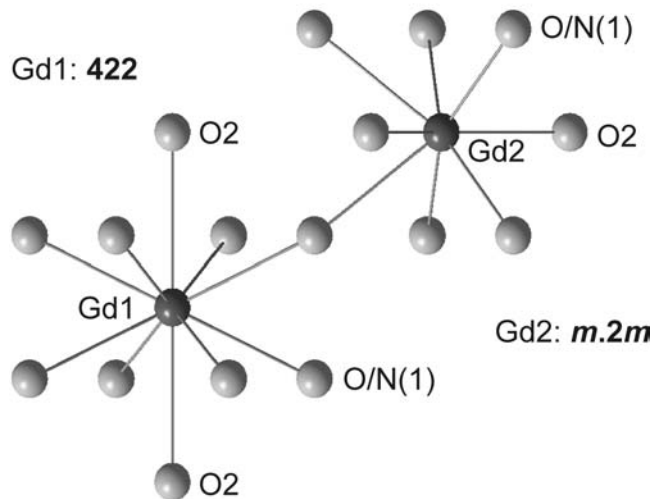


Abbildung 5—40: Koordination der beiden kristallographisch unterschiedlichen Gd-Atome; die Lage-symmetrien beider Positionen sind angegeben.

5.2.5.2 Unterschiede in der Kristallstruktur bei 123 K

$\text{Gd}_3[\text{SiON}_3]\text{O}$ leitet sich sowohl bei 123 K als auch bei 293 K von $\text{Sr}[\text{TiO}_3]$ durch hierarchische Substitution gemäß $\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{O}^{2-}$, $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Gd}^{3+}$, $\text{Sr}^{2+} \rightarrow [\text{SiON}_3]^{7-}$ ab. Die sich hieraus ergebenden OGd_6 -Oktaeder sind entlang [001] um $\xi = 16.51(1)^\circ$ verdreht (vgl. Abbildung 5—37). Der entscheidende Unterschied der beiden Kristallstrukturen bei 293 und 123 K besteht darin, dass das in der quadratischen Gd_6 -Bipyramide positionierte Sauerstoffatom O2 bei tiefer Temperatur auf einer Splittage verfeinert und somit um aus dem Zentrum der Bipyramide heraus gerückt wird. Hierdurch ändert sich dessen Wyckoff-Position (293 K: Lage 4c bzw. 123 K: Lage 8f). Die freie Verfeinerung des Besetzungsfaktors liefert eine Besetzung von 0.500(2). Der Versuch, die Struktur in der Raumgruppe $I4cm$ (Nr. 108) unter Vermeidung der Splittage zu verfeinern, schlug fehl. Für O2 ergibt sich nunmehr eine quadratisch pyramidale Umgebung mit fünf nahezu identischen O2-Gd-Abständen von 241.0(8) pm (4x) und 241(2) pm. Der Winkel Gd1-O2-Gd2 weitet sich durch das Wegrücken von der zentralen Position von 90° (293 K) auf $96.7(1)^\circ$ auf. In Abbildung 5—41 wird die Splittlage von O2 bei 123 K der verfeinerten Umgebung von O2 bei 293 K gegenübergestellt.

Durch die Splittlage von O2 verkleinert sich einer der beiden Gd1-O2-Abstände auf 241(1) pm, während der andere auf 298(2) pm zunimmt, sodass letzterer kaum noch einen Beitrag zur Koordination mehr liefern dürfte, was die in Kapitel 5.2.6 durchgeführten MAPLE-

Berechnungen bestätigen. Bei tiefer Temperatur wird Gd1 deshalb nur noch neunfach durch O2 und O1/N1 (8x) und Gd2 wie bei 293 K achtfach von O2 (2x) und O1/N1 (6x) koordiniert. Die Koordinationsabstände liegen hierbei für Gd1-X ($X = \text{O}, \text{N}$) mit 241(2) bis 273.0(6) pm und für Gd2-X ($X = \text{O}, \text{N}$) mit 230.6(9) bis 262.0(8) pm im typischen Bereich (Kapitel 5.2.5.1).

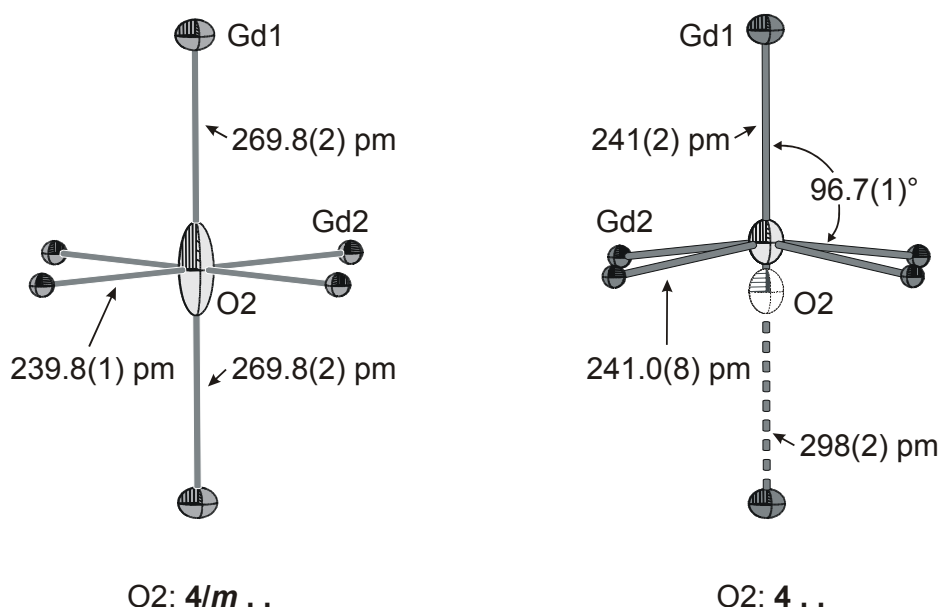


Abbildung 5—41: Koordination von O2 bei 293 K (links) und 123 K (rechts); die Schwingungsellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 95%; die Lagesymmetrie von O2 ist jeweils angegeben.

Die Abstände Si-X ($X = \text{O}, \text{N}$) unterscheiden sich mit 171.1(9) pm nicht von den in der bei 293 K durchgeführten Einkristallstrukturanalyse gefundenen Si-N-Bindungslängen. Die ermittelten Winkel N-Si-N liegen mit 99.8(6) und 114.5(4)° ebenfalls nahe denen bei 293 K angegebenen.

5.2.5.3 Kristallographische Klassifizierung

Verbindungen kristallisieren im Perowskit-Typ, wenn wie in $\text{Sr}[\text{TiO}_3]$ eines der Kationen (Sr^{2+}) ähnlich groß wie das Oxidationion ist. In $\text{Gd}_3[\text{SiON}_3]\text{O}$ müssten somit gemäß der hierarchischen Substitution die Gd^{3+} in ihrer Größe den SiON_3 -Tetraedern ähneln. Letztere sind jedoch deutlich größer. Die Struktur kann aber dennoch unter Zuhilfenahme einer Symmetriereduktion verstanden werden. Dieser Symmetrieabbau umfasst eine Ausdehnung der Elementarzelle entlang [001] mit anschließender Verdrillung der Oktaederstränge um [001]. Die Verdrillung der Oktaederstränge sowie ihre Elongation entlang [001] unterscheiden

sich in der Reihe isotyper Verbindungen $Gd_3[SiON_3]O$, $Ba_3[SiO_4]O$ und $Cs_3[CoCl_4]Cl$ gemäß Tabelle 5—26. Während in $Cs_3[CoCl_4]Cl$ die Verdrehung mit 19.34° am stärksten und in $Ba_3[SiO_4]O$ mit 14.96° deutlich kleiner ausfällt, liegt die Verdrehung in $Gd_3[SiON_3]O$ mit $16.47(1)^\circ$ bei 293 K und $16.51(1)^\circ$ bei 123 K zwischen den beiden Extremwerten. Betrachtet man hingegen die relative Verzerrung der jeweiligen Oktaeder, zeigt $Gd_3[SiON_3]O$ mit einer mittleren Abweichung der O2-Gd-Abstände vom Mittelwert von 5.3 % die stärkste Elongation. Die Elongation der entsprechenden Oktaeder liegt in $Ba_3[SiO_4]O$ bei 2.2 % und in $Cs_3[CoCl_4]Cl$ bei 2.4 %. $Gd_3[SiON_3]O$ weist außerdem von allen gezeigten isotypen Verbindungen mit einem a/c -Verhältnis von 0.603(1) bei 293 K bzw. 0.602(1) bei 123 K die bei weitem größte Abweichung des relativen Achsenverhältnisses von tetragonal innenzentriert aufgestelltem Perowskit ($\sqrt{2}/2$) auf (a/c -Verhältnisse in $Ba_3[SiO_4]O$: 0.651 bzw. $Cs_3[CoCl_4]Cl$: 0.635). Das erklärt auch die bei den anderen isotypen Verbindungen nicht beschriebene und in $Gd_3[SiON_3]O$ bei tiefer Temperatur beobachtete Splitlage von O2 entlang [001]. Die Verzerrung der OGd_6 -Oktaeder ist in $Gd_3[SiON_3]O$ offenbar so groß, dass O2 vom Zentrum der quadratischen Bipyramide weg rückt und näher an Gd1 heranrückt. Die Koordinationszahl von O2 erniedrigt sich hierdurch von sechs auf fünf.

Tabelle 5—26: Vergleich der isotypen Verbindungen $Gd_3[SiON_3]O$ (bei 293 bzw. 123 K), $Ba_3[SiO_4]O$ und $Cs_3[CoCl_4]Cl$ mit Perowskit (in einer innenzentrierten tetragonalen Aufstellung); angegeben sind die relativen Achsenverhältnisse, der Verdrillungswinkel ξ sowie die relative Verzerrung der jeweiligen Oktaeder

Verbindung	a / c	Winkel $\xi / ^\circ$	Verzerrung des XM_6 -Oktaeders	
$Gd_3[SiON_3]O$ (293 K)	0.603(1)	16.47(1)	5.3 %	($X = O, M = Gd$)
$Gd_3[SiON_3]O$ (123 K)	0.602(1)	16.51(1)	kein Oktaeder	
$Ba_3[SiO_4]O$	0.651	14.96	2.2 %	($X = O, M = Ba$)
$Cs_3[CoCl_4]Cl$	0.635	19.34	2.4 %	($X = Cl, M = Cs$)
$Sr[TiO_3]$ (innenzentriert tetragonale Aufstellung)	$\frac{\sqrt{2}}{2} \approx 0.7$	0	keine	($X = Ti, M = O$)

Abbildung 5—42 zeigt den Gang der Symmetriereduktion von Perowskit bis $Gd_3[SiON_3]O$. Der Symmetrieabbau ausgehend von Perowskit (Raumgruppe $Pm\bar{3}m$, Nr. 221) führt über einen klassengleichen Übergang vom Index 2 (k2) zur Raumgruppe $Fm\bar{3}c$ (Nr. 226). Als Beispiel für eine in dieser Raumgruppe kristallisierende ähnliche Phase sei $Sr_2Fe_2O_5$ (5/6 der O-Position sind statistisch besetzt)^[290] genannt. Der sich anschließende translationsgleiche Übergang vom Index 3 (t3) führt zur Raumgruppe von $Gd_3[SiON_3]O$, nämlich $I4/mcm$ (Nr. 140).

Raumgruppe	Wyckoff-Positionen	Gitterparameter / Zellvektoren
$Pm\bar{3}m$ (Nr. 221) $Z = 1$	$1b$ (Sr/Si1) $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $1a$ (Ti/O) 0 0 0 $3d$ (O/Gd) $\frac{1}{2}$ 0 0 Ursprung verlegt um $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$	$\vec{a} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \wedge \vec{b} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \wedge \vec{c} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$
k2 ↓		
$Fm\bar{3}c$ (Nr. 226) $Z = 8$	$8a$ (Sr/Si1) $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ $8b$ (Ti/O) 0 0 0 $24c$ (O/Gd) $\frac{1}{4}$ 0 0	$\vec{a}^* = \begin{pmatrix} 2 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \wedge \vec{b}^* = \begin{pmatrix} 0 \\ 2 \\ 0 \end{pmatrix} \wedge \vec{c}^* = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 2 \end{pmatrix}$
t3 ↓		
$F\frac{4_z}{m}1\frac{2}{n}$ (unkonventionelle Aufstellung)	$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}_{Fm\bar{3}c} \xrightarrow{P^{-1}} \begin{pmatrix} x-y \\ x+y \\ z \end{pmatrix}_{I4/mcm}$	$P = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}; P^{-1} = \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
↓		
$I4/mcm$ (Nr. 140) $Z = 4$	$4b$ (Sr/Si1) 0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{4}$ $4c$ (Ti/O) 0 0 0 $4a$ (O/Gd1) 0 0 $\frac{1}{4}$ $8h$ (O/Gd2) x $x+\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ (mit $x = 0.17611$)	$a'' = \sqrt{2} \cdot a = 552.3 \text{ pm}$ $c'' = 2 \cdot a = 781.0 \text{ pm}$ $\vec{a}'' = \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix} \wedge \vec{b}'' = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \wedge \vec{c}'' = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 2 \end{pmatrix}$

Abbildung 5—42: Symmetrieabbau ausgehend von Perowskit bis $\text{Gd}_3[\text{SiON}_3]\text{O}$. Die wichtigsten Transformationsmatrizen sind angegeben.

Zur Begründung der Torsion der OGd_6 -Oktaeder lassen sich zum einen elektrostatische, und zum anderen sterische Ursachen diskutieren. Im Perowskit sind die positiv geladenen Sr^{2+} von insgesamt zwölf negativ geladenen O^{2-} -Ionen umgeben. Im Gegensatz dazu wären in einer unverzerrten Struktur von $\text{Gd}_3[\text{SiON}_3]\text{O}$ nach der hierarchischen Substitution die Si^{4+} -Ionen von zwölf gleichfalls positiv geladenen Gd^{3+} -Ionen in der zweiten Koordinationssphäre umgeben; somit ergäbe sich eine recht starke elektrostatische Abstoßung, obwohl die Si^{4+} -Ionen durch die umgebenden O^{2-} und N^{3-} abgeschirmt werden. Die Verdrehung der OGd_6 -Oktaeder verringert die Zahl der Si-Kontakte zu den Gd^{3+} -Ionen von zwölf (in der unverzerrten Perowskit-Struktur) auf acht. Vier dieser zwölf Abstände vergrößern sich ausgehend von 325.2(1) pm deutlich auf 401.9(1) pm; es verbleiben lediglich acht Gd-Atome in der zweiten Koordinationssphäre mit Abständen von 314.7(2) pm (4 x Si1–Gd2) bzw. 325.2(1) pm (4 x Si1–Gd1). Ähnliches wurde in Ba_3MO ($M = \text{Ge}, \text{Si}$) beobachtet.^[282] Darüber

hinaus verkürzen sich aufgrund der Torsion die Abstände O2-Gd2 auf 239.8(1) pm (vgl. O2-Gd1 : 269.8(2) pm) und liegen somit im Bereich typischer Gd-O -Abstände (226.2 – 238.5 pm in Gd_2O_3 ^[289]). In der hypothetischen unverzerrten Struktur wären sämtliche Abstände Gd-O2 gleich groß. Zusätzlich werden durch den Symmetrieabbau ausgehend vom Perowskit die Hohlräume im Gd_3O -Netzwerk, in denen sich die SiON_3 -Tetraeder befinden, verkleinert.

Zur Abschätzung dieses sterischen Effekts wurde die relative Volumenkontraktion des Hohlraums im Gd_3O -Netzwerk ausgehend von der unverzerrten Variante zum realen Strukturmodell von $\text{Gd}_3[\text{SiON}_3]\text{O}$ berechnet. Die Details zur Berechnung dieser Hohlräume finden sich in Kapitel 11.4. Aufgrund dieser Betrachtung ergibt sich die Größe des Hohlraums in der unverzerrten Struktur zu $51.77(6) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$. In der realen Struktur von $\text{Gd}_3[\text{SiON}_3]\text{O}$ beträgt dieses Volumen $47.17(5) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$. Dies entspricht einer Volumenkontraktion um 9%.

Die MAPLE-Rechnungen (vgl. Kapitel 5.2.6) ergeben partielle molare Volumina der in einer Struktur vorhandenen Ionen. Aus der Summe der Volumina von Si^{4+} , O^{2-} und 3 N^{3-} lässt sich näherungsweise das Volumen der SiON_3 -Tetraeder ermitteln; dieses liegt bei $33.3 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ und passt erwartungsgemäß in den gefundenen Hohlraum hinein. Das Gd_3O -Netzwerk schmiegt sich somit an die tetraedrischen SiON_3 -Einheiten an. In $\text{Ce}_4[\text{Si}_4\text{O}_4\text{N}_6]\text{O}$ umhüllt eine hyperbolisch gewellte Schicht kondensierter SiON_3 -Tetraeder die formale sehr hochgeladenen komplexen $[\text{Ce}_4\text{O}]^{10+}$ -Ionen; diese ungewöhnliche Struktur wird in diesem Fall auf die hohe positive Ladung der $[\text{Ce}_4\text{O}]^{10+}$ -Ionen zurück geführt.^[83]

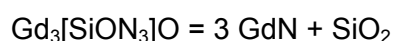
Welche der beiden Triebkräfte, die sterische oder elektrostatische, letztlich größeres Gewicht besitzt, kann nicht sicher geklärt werden; allerdings fällt die oben diskutierte Volumenkontraktion des Hohlraums mit 9% recht gering aus, was für dominierende elektrostatische Wechselwirkungen spricht. Durch die Verdrillung der Oktaederstränge verringert sich die Zahl der Si-Gd -Kontakte von zwölf auf acht und die Abstände O2-Gd2 verkleinern sich.

5.2.6 Gitterenergetische Rechnungen nach dem MAPLE-Konzept

Zur Kontrolle der Zuordnung von Sauerstoff und Stickstoff auf kristallographische Lagen eignen sich MAPLE-Berechnungen,^[201–203] die allein die elektrostatischen Wechselwirkungen in einem Ionenkristall berücksichtigen. Hierbei wird für jedes Ion ein partieller MAPLE-Wert ermittelt. Für jede Ionensorte liegen diese Werte in charakteristischen empirisch ermittelten Bereichen. Die hier angegebenen Bereiche für N^{3-} , Si^{4+} und Ln^{3+} wurden von *Köllisch* aus zahlreichen Daten von Nitridosilicaten, Sionen und Sialonen bestimmt.^[204] Den

dominierenden Einfluss haben dabei die Ladung und der Abstand zu benachbarten Ionen und die Koordinationszahl.

Tabelle 5—27 zeigt die partiellen MAPLE-Werte aller in Gd₃[SiON₃]O vorkommenden Ionen. Die berechneten Werte liegen in den jeweiligen Erwartungsbereichen. Für die mit O²⁻ und N³⁻ im molaren Verhältnis 1:3 besetzte Lage wurde eine gemittelte Ladung von -2.75 angenommen; zur Beurteilung der partiellen MAPLE-Werte wurde deshalb ein gemittelter Bereich herangezogen. Die Aussage, ob das gesamte Strukturmodell elektrostatisch konsistent ist, entnimmt man dem Gesamt-MAPLE-Wert, der sich additiv aus den MAPLE-Werten bereits bekannter und wohldefinierter und gut charakterisierter Verbindungen ergeben muss. Hier dienen gemäß Gleichung 5-8 GdN und SiO₂ als Grundlage (kristallographische Daten: GdN: Lit. [291] bzw. SiO₂: Lit. [292]).



Gleichung 5-8

Tabelle 5—27: Madelunganteil an der Gitterenergie in Gd₃[SiON₃]O; angegeben sind die ermittelten partiellen MAPLE-Werte in kJ mol⁻¹ für alle Ionen sowie die typischen Wertebereiche für alle Ionen; anschließend wird der Gesamt-MAPLE-Wert von Gd₃[SiON₃]O mit der Summe der MAPLE-Werte bekannter Verbindungen verglichen (Δ = Abweichung)

	Gd(1) ³⁺	Gd(2) ³⁺	Si(1) ⁴⁺	[N/O(1)] ^{2.75-}	O(2) ²⁻
293 K	4350	4287	9838	4124	1993
123 K	4462	4150	9988	4103	1967 (2x)
Typische partielle MAPLE-Werte (in kJ mol ⁻¹): Gd ³⁺ : 3900 – 4550; Si ⁴⁺ : 9000 – 10200; N ³⁻ : 5000 – 6000; O ²⁻ : 2000 – 2800; (O _{1/4} N _{3/4}) ^{-2.75} : 4000 – 5200					
MAPLE(3 GdN + SiO ₂) / kJ mol ⁻¹			MAPLE(Gd ₃ [SiON ₃]O) / kJ mol ⁻¹		
41598			41721	$\Delta = 0.3 \%$	(293 K)
			41440	$\Delta = 0.4 \%$	(123 K)

Für die Abschätzung der Größe des Hohlraums im Gd₃O-Netzwerk in Kapitel 5.2.5.3 ist die Größe der in diesen Hohlräumen positionierten SiON₃-Tetraeder wichtig. Aus den von MAPLE berechneten Volumeninkrementen ergibt sich für diese ein Volumen von 33.3·10⁶ pm³.

Tabelle 5—28 zeigt die mit CHARDI^[212] bzw. die nach dem Bindungslängen-Bindungsstärken-Konzept^[209,210] berechneten Ladungsverteilungen in Gd₃[SiON₃]O. Die Berechnungen nach dem CHARDI-Konzept bestätigen meist gut die in der Röntgenstrukturanalyse von Nitrido- bzw. Oxonitridosilicaten angenommenen formalen Ionenladungen,

während das Bindungslängen-Bindungsstärken-Konzept oft von den Ladungen abweichende Valenzsummen liefert. Auch für $Gd_3[SiON_3]O$ ergeben die Berechnungen eine gute Übereinstimmung der nach CHARDI ermittelten Werte mit den aus der Strukturanalyse folgenden formalen Ionenladungen.

Tabelle 5—28: Ladungsverteilungen nach dem CHARDI- (ΣQ) bzw. Valenzsummen nach dem Bindungslängen-Bindungsstärken-Konzept (BLBS, ΣV) in $Gd_3[SiON_3]O$ (293 K und 123 K)

	Gd(1)	Gd(2)	Si(1)	N/O(1)	O(2)
<i>293 K</i>					
ΣQ (CHARDI)	+2.88	+3.00	+4.23	-2.60	-2.60
ΣV (BLBS)	+3.27	+2.29	+3.96	-3.01	-2.19
<i>123 K</i>					
ΣQ (CHARDI)	+2.99	+2.91	+4.19	-2.65	-2.50
ΣV (BLBS)	+3.42	+2.39	+4.21	-2.90	-2.23

Die nach dem Bindungslängen-Bindungsstärken-Konzept bestimmten Valenzen reagieren sehr sensibel auf den der Berechnung zugrunde liegenden empirischen Bindungswalenzparameter R_{ij} gemäß Gleichung 3-3 (S. 46). Deshalb wurden im Falle von $Gd_3[SiON_3]O$ entsprechend ihrer jeweiligen Koordination durch O/N gemittelte Bindungswalenzparameter verwendet. Aus dem statistischen molaren Verhältnis O1/N1 von 1:3 folgt, dass Gd(1) von O^{2-} und N^{3-} im Verhältnis 2:3 koordiniert wird. Somit ergibt sich für Gd(1) aus den Bindungswalenzparametern für Gd-N (222 pm) und Gd-O (206.5 pm)^[210] ein gemittelter von 215 pm. Entsprechend errechnet sich der gemittelte Bindungswalenzparameter für Gd(2), das O^{2-} und N^{3-} im Verhältnis 1:1 in seiner Koordinationssphäre findet, zu 214 pm und für Si(1) im $SiON_3$ -Tetraeder ausgehend von Si-O (162.4 pm) und Si-N (177 pm)^[210] zu 173 pm.

Der Zusammenhang zwischen Bindungsstärke und Bindungslänge ist umstritten^[293] und – wie hier gezeigt – nicht direkt zu sehen. Ein schwerwiegender Nachteil dieses Konzeptes besteht darin, dass den mit der Koordinationszahl zunehmenden Abständen von Zentralatom zu koordinierenden Atomen nicht ausreichend Rechnung getragen wird und die den Tabellen entnommenen Bindungswalenzparameter teilweise auf einer sehr beschränkten Datengrundlage stehen. Die Gd-Atome sind in $Gd_3[SiON_3]O$ acht- bis zehnfach koordiniert und besonders bei Gd(2) schwanken die Bindungslängen in einem sehr großen Bereich von 230 bis 262 pm.

5.2.7 UV-Vis-spektroskopische Untersuchungen

Das Gros der in der Literatur beschriebenen Gadoliniumverbindungen ist farblos, während $\text{Gd}_3[\text{SiON}_3]\text{O}$ gelb ist. Gd^{3+} ist isoelektronisch zu Eu^{2+} , und das in Abbildung 3-4 (S. 39) gezeigte Termschema ist schon lange bekannt (Grundzustand: $[\text{Xe}]4f^7, {}^8\text{S}_{7/2}$).^[174] Abbildung 5—43 zeigt das in Reflexion gemessene UV-Vis-Absorptionsspektrum von $\text{Gd}_3[\text{SiON}_3]\text{O}$. Man erkennt deutlich zwei breite Absorptionsbanden, deren eine im UV, und deren andere im blauen Spektralbereich des sichtbaren Lichts liegt. Demzufolge erscheint $\text{Gd}_3[\text{SiON}_3]\text{O}$ gelb. Breite Absorptionsbanden könnten ein Hinweis auf f-d-Übergänge sein; wir vermuteten daher ursprünglich f-d-Übergänge als Ursache der Absorptionen. Allerdings werden solche Übergänge bei Gd^{3+} bei viel kleineren Wellenlängen als bei Eu^{2+} beobachtet. In $\text{CaF}_2:\text{Gd}^{3+}$ liegt die f-d-Absorption z. B. bei 129 nm.^[294,295] Somit lassen sich die Absorptionen vermutlich nicht auf f-d-Übergänge sondern auf Defekte in der Kristallstruktur zurückführen. Die unterschiedliche chemischer Umgebung dieser Defekte führt zu zwei sich überlagernden breiten Absorptionsbanden, deren Maxima bei signifikant unterschiedlichen Wellenlängen liegen. f-f-Übergänge wären scharf, liegen bei Gd^{3+} aber auch bei deutlich kürzeren Wellenlängen.^[296]

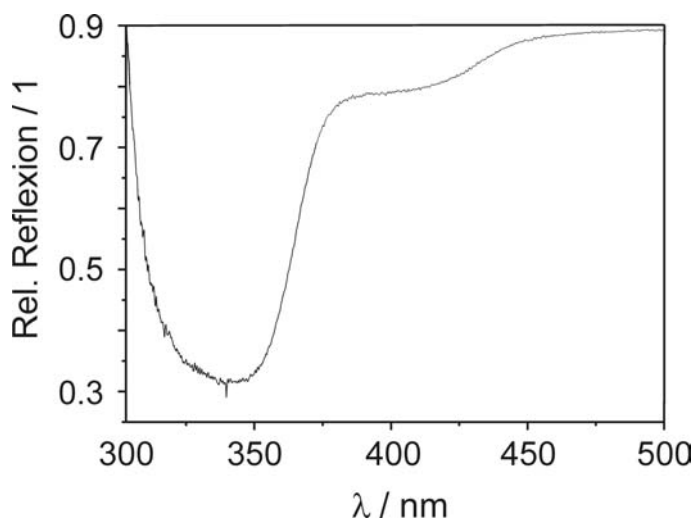


Abbildung 5—43: UV-Vis-Reflexionspektrum von $\text{Gd}_3[\text{SiON}_3]\text{O}$ im Bereich von 300 bis 500 nm.

5.2.8 Schwingungsspektroskopische Charakterisierung

Die Schwingungen isolierter SiO_4 -Tetraeder in Orthosilicaten wie Olivin oder Zirkon werden zwischen 1000 und 400 cm^{-1} beobachtet.^[297,298] Dabei liegen die den Valenzschwingungen zugeordneten Banden oberhalb 860 cm^{-1} und die Banden der Deformationsschwingungen unter 620 cm^{-1} . Die Si–N-Bindung ist schwächer als eine Si–O-Bindung (335 gegenüber 444 kJ mol^{-1}).^[299] Dementsprechend finden wir die Schwingungen der SiON_3 -Tetraeder in $\text{Gd}_3[\text{SiON}_3]\text{O}$ bei tendenziell kleineren Wellenzahlen (Abbildung 5—44). Leider werden nur breite unaufgelöste Banden bei 885 bzw. 693 cm^{-1} beobachtet und eine detaillierte Zuordnung ist daher nicht möglich. Unterhalb von 600 cm^{-1} müssen zusätzliche Banden des OGd_3 -Netzwerkes berücksichtigt werden; dadurch wird das IR-Spektrum sehr komplex. Das Raman-Spektrum zeigt breite schwache Banden bei etwa 875 und 740 cm^{-1} sowie zwei scharfe Banden bei 583 bzw. 533 cm^{-1} .

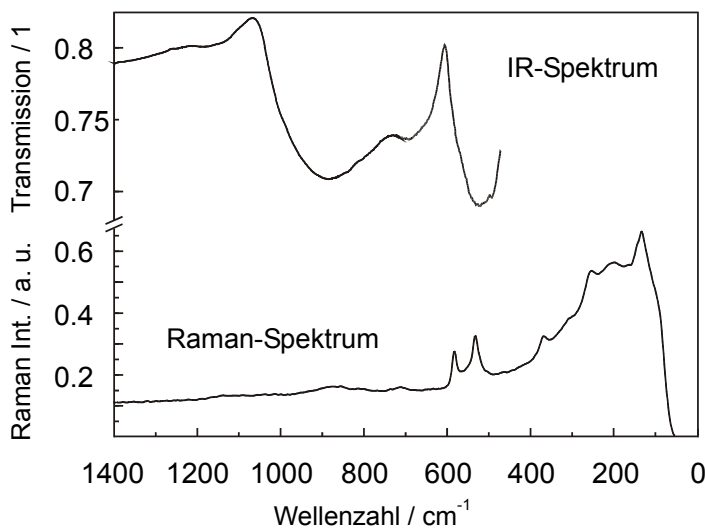


Abbildung 5—44: IR- (oben) und Ramanspektrum (unten) von $\text{Gd}_3[\text{SiON}_3]\text{O}$ unterhalb von 1400 cm^{-1} .

Die Breite der Banden bestätigt die statistische Verteilung von Sauerstoff und Stickstoff auf Lage 16*l*. Hieraus ergibt sich eine statistische Verteilung von $\text{SiO}_{4-x}\text{N}_x$ -Tetraedern ($x = 0, 1, 2, 3, 4$) gemäß Tabelle 5—25. Durch das Vorliegen sehr ähnlicher Tetraeder mit nur wenig voneinander abweichenden Schwingungsfrequenzen ergeben sich breite unaufgelöste Banden.

5.2.9 Magnetische Eigenschaften

Die Temperaturabhängigkeit der inversen magnetischen Suszeptibilität von $\text{Gd}_3[\text{SiON}_3]\text{O}$ wird in Abbildung 5—45 gezeigt. Über den gesamten Temperaturbereich findet man Curie-Weiss-Verhalten $\chi = C/(T-\theta)$ mit einem experimentellen magnetischen Moment von $7.68(5) \mu_{\text{B}}/\text{Gd}$; dieser Wert liegt nahe bei dem des freien Ions^[69] von $7.94 \mu_{\text{B}}/\text{Gd}^{3+}$ und bestätigt somit die Zusammensetzung von $\text{Gd}_3[\text{SiON}_3]\text{O}$. Die paramagnetische Curie-Temperatur (Weiss-Konstante) von $\theta = -7 \text{ K}$ wurde durch lineare Extrapolation von $1/\chi$ in Abhängigkeit von T auf $1/\chi = 0$ erhalten. Die kleine Weiss-Konstante weist auf schwache antiferromagnetische Wechselwirkungen der magnetischen Momente der Gadoliniumatome bei sehr tiefen Temperaturen hin. Die in Abbildung 5—46 gezeigten zfc- und fc-Messungen bei einem sehr kleinem Feld von 0.002 T liefern keine Hinweise auf eine magnetische Ordnung bis 2 K .

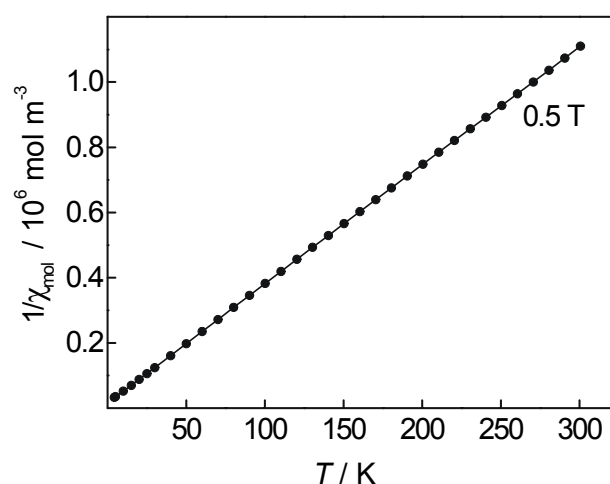


Abbildung 5—45: Magnetische Messungen an $\text{Gd}_3[\text{SiON}_3]\text{O}$; Auftragung der inversen magnetischen Suszeptibilität gegen die Temperatur im Bereich von 2 bis 300 K gemessen bei 0.5 T .

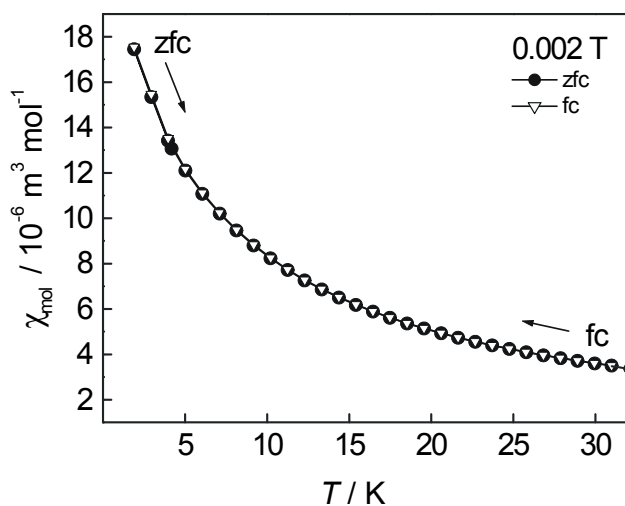


Abbildung 5—46: Magnetische Messungen an $\text{Gd}_3[\text{SiON}_3]\text{O}$; Auftragung der magnetischen Suszeptibilität im zfc- und fc-Modus gegen die Temperatur im Bereich von 2 bis 30 K gemessen bei 0.002 T .

5.2.10 Untersuchungen zur chemischen Stabilität

Niedrigkondensierte Nitridosilicate neigen zur Hydrolyse an Luft. $\text{Gd}_3[\text{SiON}_3]\text{O}$ entfärbt sich langsam beim längeren Stehenlassen an feuchter Luft. Bei Zugabe von Wasser bzw. schwachen Säuren und Basen wird $\text{Gd}_3[\text{SiON}_3]\text{O}$ sofort hydrolysiert.

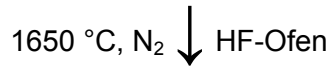
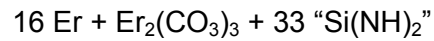
5.3 Das Oxonitridosilicat $\text{Er}_6[\text{Si}_{11}\text{N}_{20}]\text{O}$

5.3.1 Einleitung

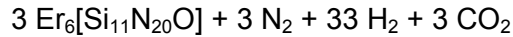
Auf der Suche nach Nitridosilicaten der Zusammensetzung $\text{Ln}_3[\text{Si}_6\text{N}_{11}]$ ($\text{Ln} = \text{Lanthanoid}$)^[111] erhielten *Jeitschko* und *Woike* Sione der allgemeinen Formel $\text{Ln}_{(6+x/3)}[\text{Si}_{11}\text{N}_{20+x}]\text{O}_{1-x}$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Gd} - \text{Lu}$);^[133] die Autoren beschreiben ausführlich die Strukturlösung und Verfeinerung der Verbindungen $\text{Er}_6[\text{Si}_{11}\text{N}_{20}]\text{O}$ und $\text{Er}_{6.254(3)}[\text{Si}_{11}\text{N}_{20.762(9)}]\text{O}_{0.238(9)}$, wobei keine vollständige anisotrope Verfeinerung aller thermischen Auslenkungsparameter der Atome gelang. Im Rahmen der systematischen Untersuchungen der Materialeigenschaften von Nitridosilicaten und Sionen in dieser Arbeit wurde zunächst besonderes Augenmerk auf die kristallographischen Besonderheiten von $\text{Er}_6[\text{Si}_{11}\text{N}_{20}]\text{O}$ gelegt, bevor die magnetischen und optischen Eigenschaften untersucht wurden. Parallel zu diesen Arbeiten synthetisierte *Köllisch* in unserer Arbeitsgruppe ein strukturanaloges Sialon der Zusammensetzung $\text{Nd}_7[\text{Si}_8\text{Al}_3\text{N}_{20}]\text{O}$,^[300] das sehr ähnliche strukturelle Eigenheiten zeigt und zum Vergleich herangezogen werden wird. Weitere Vertreter dieses Strukturtyps wurden in unserer Gruppe von *Huppertz* mit $\text{Yb}_{6.081}[\text{Si}_{11}\text{N}_{20.234}]\text{O}_{0.757}$ und von *Orth* mit $\text{Dy}_{0.33}\text{Sm}_6[\text{Si}_{11}\text{N}_{20}]\text{N}$ dargestellt.^[300]

5.3.2 Synthese

Zur Darstellung von $\text{Er}_6[\text{Si}_{11}\text{N}_{20}]\text{O}$ wurden in der Glovebox 71.4 mg (0.427 mmol) Erbium, 18.0 mg (0.0356 mmol) $\text{Er}_2(\text{CO}_3)_3$ und 99.2 mg (1.71 mmol) Siliciumdiimid innig miteinander vermengt und in einen Wolframtiegel übergeführt. Die Synthese erfolgte im Hochfrequenzofen unter Stickstoffatmosphäre. Das Gemenge wurde zunächst in 5 min auf 900 °C erwärmt, dort 30 min gehalten, bevor in 4 h weiter auf 1650 °C erhitzt wurde. Diese Temperatur wurde 30 h gehalten, bevor innerhalb von 10 h auf 900 °C abgekühlt und anschließend auf Raumtemperatur abgeschreckt wurde. $\text{Er}_6[\text{Si}_{11}\text{N}_{20}]\text{O}$ wurde als grob kristallines, rosafarbenes Produkt gemäß Gleichung 5-9 phasenrein erhalten.



Gleichung 5-9



Die EDX-Analyse ergab mit einem gefundenen molaren Verhältnis Er:Si:(O/N) von 6:11.2(1):21(2) eine im Rahmen der Messgenauigkeit der Methode gute Übereinstimmung der erwarteten mit den tatsächlich gefundenen molaren Verhältnissen. Die Zusammensetzung wurde zusätzlich durch magnetische Messungen (Kapitel 5.3.9) abgesichert.

5.3.3 Kristallstrukturanalyse und Rietveld-Verfeinerung der Gitterkonstanten

Zur Strukturbestimmung wurde unter einem Polarisationsmikroskop ein geeigneter Einkristall von $\text{Er}_6[\text{Si}_{11}\text{N}_{20}\text{O}]$ ausgewählt. Die Sammlung der Intensitätsdaten erfolgte an einem Vierkreisdiffraktometer Stadi4 (Fa. Stoe, Darmstadt) an einem Einkristall der Größe $0.15 \times 0.07 \times 0.03 \text{ mm}^3$. Aus den beobachteten Bedingungen für das systematische Auftreten von Beugungsreflexen ($hh\bar{2}hl$ mit $l = 2n$, $00l$ mit $l = 2n$) ergaben sich die Raumgruppen $P31c$ (Nr. 159) und $\bar{P}31c$ (Nr. 163). Eine sinnvolle Strukturlösung war nur in der nichtzentrosymmetrischen Raumgruppe $P31c$ (Nr. 159) möglich. Insgesamt wurden 13085 Reflexintensitäten vermessen. Von den 3647 symmetrieunabhängigen Reflexen wurden 2824 als beobachtet eingestuft ($F_o^2 \geq 2\sigma(F_o^2)$, $R_{\text{int}} = 0.0927$). Alle wichtigen Daten der Einkristallstrukturbestimmung können Tabelle 5—29 entnommen werden. Die Lagen der Er-Atome konnten durch Direkte Methoden bestimmt werden; die Lagen der übrigen Si-, N- und O-Atome konnten nachfolgend durch Differenz-Fourier-Synthesen gefunden und verfeinert werden. Die Position des Ursprungs konnte nach der Methode von *Flack* und *Schwarzenbach* eindeutig festgelegt werden.^[240] Die Richtung der polaren Achse konnte mit Hilfe der Friedel-Paare über den Flack-Parameter bestimmt werden; der Flack-Parameter lag bei $-0.02(2)$. Die abschließende Verfeinerung des Strukturmodells unter Verwendung anisotroper Auslenkungsparameter konvergierte gegen $R1 = 0.0757$ und $wR2 = 0.0897$. Die verfeinerten Ortsparameter werden in Tabelle 5—30, anisotrope Auslenkungsparameter werden in Tabelle 5—31, und ausgewählte interatomare Abstände und Winkel werden in Tabelle 5—32 aufgeführt.

Tabelle 5—29: Parameter der Kristallstrukturbestimmung von Er₆[Si₁₁N₂₀]O

Formel	Er ₆ [Si ₁₁ N ₂₀]O	
Molmasse / g mol ⁻¹	1608.75	
Kristallsystem	trigonal	
Raumgruppe	P31c (Nr. 159);	
Diffraktometer	Stoe-Stadi4-Vierkreisdiffraktometer	
Kristallgröße / mm ³	0.15 × 0.07 × 0.03	
Strahlung λ / pm	71.073 (Mo-K _α)	
Messtemperatur T / K	293(2)	
Gitterparameter	a = 978.8(4) pm c = 1058.8(6) pm	
Elementarzellvolumen / 10 ⁶ pm ³	878.8(7)	
Zahl der Formeleinheiten Z	2	
Röntgenographische Dichte ρ / g cm ⁻³	6.081	
F(000)	1420	
Absorptionskoeffizient μ / mm ⁻¹	29.15	
Messbereich	4.8° ≤ 2θ ≤ 80.0 °	
Indexbereich	h = -17 → 17 k = -17 → 17 l = -19 → 19	alle Oktanten
gemessene Reflexintensitäten	13085	
symmetrieunabhängige Reflexe	3647	
davon beobachtete Reflexe	2824 mit $F_o^2 \geq 2\sigma(F_o^2)$	
Korrekturen	Lorentz, Polarisation, Extinktion	
Absorptionskorrektur	numerisch (ψ-Scans), R _{int} = 0.0927, R _σ = 0.0749	
min. / max. Transmissionsfaktor	0.5101 / 0.6347	
Extinktionskoeffizient χ	0.00031(9)	
Zahl der verfeinerten Parameter	122	
Flack-Parameter	-0.02(2)	
min. / max. Restelektronendichte / e·10 ⁻⁶ pm ⁻³	-2.05 / 1.93	
Goof	1.081	
R-Werte (alle Daten) und Wichtungsschema	R1 = 0.0757, wR2 = 0.0897 mit $w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (0.0302 P)^2 + 0 P$; P = (F _o ² + 2 F _c ²)/3	

Tabelle 5—30: Verfeinerte Ortsparameter und isotrope äquivalente Auslenkungsparameter $U_{\text{eq}} / \text{pm}^2$ der Atome in Er₆[Si₁₁N₂₀]O (Standardabweichungen in Klammern); U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensors U_{ij} ; die Wyckoff-Symbole sind angegeben

Atom	Wyckoff-Symbol	f. o. f.	x	y	z	U_{eq}
Er(1)	6c		0.86653(6)	0.74028(5)	0.57180(3)	96.0(6)
Er(2)	6c	0.9944(9)	0.79562(6)	0.58731(5)	0.89866(4)	96.0(6)
Er(3)	2b	0.017(3)	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	0.121(2)	96.0(6)
Si(1)	2a		0	0	0.8304(6)	91(8)
Si(2)	6c		0.4442(3)	0.8719(3)	0.9059(3)	80(4)
Si(3)	6c		0.6592(3)	0.8174(3)	0.7560(3)	78(5)
Si(4)	6c		0.5253(3)	0.9874(3)	0.6435(3)	85(5)
Si(5A)	2b	0.857(9)	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	0.6416(6)	76(9)
Si(5B)	2b	0.143(9)	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	0.715(2)	76(9)
N(1)	6c		0.827(1)	0.507(1)	0.6838(8)	96(13)
N(2)	6c		0.839(1)	0.825(1)	0.7761(8)	94(13)
N(3)	2a		0	0	0.999(2)	111(26)
N(4)	2b		$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	0.461(2)	123(26)
N(5)	6c		0.634(1)	0.913(1)	0.8862(8)	95(13)
N(6)	6c		0.6360(9)	0.8926(9)	0.6140(7)	70(12)
N(7)	6c		0.518(1)	0.617(1)	0.7627(7)	95(13)
N(8)	6c		0.990(1)	0.421(1)	0.5116(7)	91(13)
O(1A)	2b	0.857(9)	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	0.992(2)	159(40)
O(1B)	2b	0.143(9)	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	0.887(7)	159(40)

Tabelle 5—31: Anisotrope Auslenkungsparameter / pm² der Atome in Er₆[Si₁₁N₂₀]O (Standardabweichungen in Klammern); der anisotrope Auslenkungsparameter hat die Form $\exp\{-2\pi^2(U_{11} h^2 a^{*2} + \dots + 2 U_{13} h l a^* c^*)\}$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{12}	U_{13}
Er(1)	94(2)	96(1)	102.6(8)	-2(1)	51(1)	3.0(8)
Er(2)	94(2)	96(1)	102.6(8)	-2(1)	51(1)	3.0(8)
Er(3)	94(2)	96(1)	102.6(8)	-2(1)	51(1)	3.0(8)
Si(1)	89(11)	89(11)	90(20)	0	44(5)	0
Si(2)	64(11)	75(9)	92(10)	-4(10)	28(9)	-8(8)
Si(3)	56(9)	58(10)	111(12)	10(9)	22(8)	-9(9)
Si(4)	91(11)	76(10)	90(1)	2(8)	42(9)	0(8)
Si(5A)	80(14)	80(14)	70(20)	0	40(7)	0
Si(5B)	80(14)	80(14)	70(20)	0	40(7)	0
N(1)	40(30)	60(30)	120(30)	20(20)	-20(20)	40(20)
N(2)	90(30)	80(30)	130(30)	-30(30)	50(30)	-80(30)
N(3)	110(30)	110(30)	110(70)	0	55(17)	0
N(4)	120(40)	120(40)	120(60)	0	62(18)	0
N(5)	90(30)	100(30)	100(30)	10(20)	60(30)	0(20)
N(6)	100(30)	80(30)	40(20)	20(20)	50(20)	20(20)
N(7)	160(30)	120(30)	30(20)	-10(20)	80(30)	30(20)
N(8)	100(30)	150(30)	50(30)	-30(20)	90(30)	-10(20)
O(1A)	160(40)	160(40)	160(110)	0	78(18)	0
O(1B)	160(40)	160(40)	160(110)	0	78(18)	0

Tabelle 5—32: Ausgewählte interatomare Abstände /pm und Winkel /° in Er₆[Si₁₁N₂₀]O (Standardabweichungen in Klammern). Die hochgestellten Zahlen in eckigen Klammern geben die Zahl der direkt an N- bzw. O-Atome gebundenen Si-Tetraederzentren an

Er(1)	- N(3) ^[1]	233.0(6)	Si(1)	- N(2) ^[2] (3x)	174.7(9)
	- N(5) ^[2]	236.9(9)		- N(3) ^[1]	179(2)
	- N(2) ^[2]	237.9(9)			
	- N(6) ^[2]	238.5(8)	Si(2)	- N(8) ^[2]	170.6(9)
	- N(1) ^[2]	242.7(9)		- N(7) ^[3]	170.7(9)
	- N(8) ^[2]	252.9(9)		- N(5) ^[2]	170.8(9)
	- Er(2)	355.0(2)		- N(4) ^[4]	183.9(7)
	- Er(2)	359.0(2)			
			Si(3)	- N(2) ^[2]	173.6(9)
Er(2)	- O(1B) ^[1] (3x)	215.7(5)		- N(6) ^[2]	173.8(8)
	- O(1A) ^[0] (3x)	216.7(3)		- N(5) ^[2]	174.8(9)
	- N(6) ^[2]	242.4(8)		- N(7) ^[3]	174.9(9)
	- N(1) ^[2]	247.6(9)			
	- N(5) ^[2]	248.0(9)	Si(4)	- N(1) ^[2]	174.1(9)
	- N(8) ^[2]	248.4(9)		- N(7) ^[3]	174.9(9)
	- N(2) ^[2]	250.7(9)		- N(8) ^[2]	175.1(8)
	- Er(3)	319(1)		- N(6) ^[2]	177.2(9)
	- Er(1)	355.0(2)			
	- Er(1)	359.0(2)	Si(5A)	- Si(5B)	78(2)
				- N(1) ^[2] (3x)	169.6(9)
Er(3)	- O(1A) ^[0]	210(3)		- N(4) ^[4]	190(2)
	- N(7) ^[3] (3x)	264(2)			
	- N(6) ^[2] (3x)	266.7(8)	Si(5B)	- Si(5A)	78(2)
	- O(1B) ^[1]	247(2)		- N(1) ^[2] (3x)	167.0(9)
				- O(1B) ^[1]	182(8)
O(1A) ^[0]	- O(1B) ^[1]	37(4)			
	- Er(3)	210(3)	Si - N ^[4] - Si		108.8(5) - 110.2(5)
	- Er(2) (3x)	216.7(3)	Si - N ^[3] - Si		114.1(5) - 128.4(5)
			Si - N ^[2] - Si		107.8(5) - 118.7(5)
N(4)	- Si(2) (3x)	183.9(6)	N - Si - N		98.6(4) - 116.1(5)
	- Si(5A)	190(2)	O(1B) - Si(5B) - N(1)		101.6(7)
Er - O ^[0] - Er		96.5(5) - 118.7(2)			
Er - O ^[1] - Er		119.17(5) (3x)	Winkelsumme N ^[3]		360(3)

5.3.4 Rietveld-Verfeinerung von $\text{Er}_6[\text{Si}_{11}\text{N}_{20}]\text{O}$

Zur Überprüfung der Reinheit des kristallinen Produkts wurde das Pulverdiffraktogramm der von $\text{Er}_6[\text{Si}_{11}\text{N}_{20}]\text{O}$ indiziert und anschließend einer Rietveld-Verfeinerung unterworfen. Neben den Gitterparametern wurden 17 Profilparameter verfeinert. Die Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung mit dem Programm GSAS^[63] finden sich in Tabelle 5—33. Abbildung 5—47 zeigt das entsprechende mit dieser Rietveld-Verfeinerung angepasste Pulverdiffraktogramm. Die verfeinerten Gitterparameter stehen in guter Übereinstimmung mit den aus Einkristalldaten ermittelten Gitterparametern.

Tabelle 5—33: Gitterparameter von $\text{Er}_6[\text{Si}_{11}\text{N}_{20}]\text{O}$ sowie Gütefaktoren der Rietveld-Verfeinerung

$\text{Er}_6[\text{Si}_{11}\text{N}_{20}]\text{O}$	Raumgruppe	<i>P</i> 31c (Nr. 159)
	Gitterparameter	$a = 977.821(8)$ pm $c = 1062.17(2)$ pm $V = 879.52(2) \cdot 10^6$ pm ³
	Diffraktometer	Stoe Stadi P
	Gütefaktoren	$R_p = 0.043$ $wR_p = 0.054$ $R_F = 0.054$ $R_F^2 = 0.085$ $\chi^2 = 0.9656$
	Profilparameter	17
	Zahl der Reflexe	868 ($2\theta_{max} = 60.0^\circ$, Mo-K α)

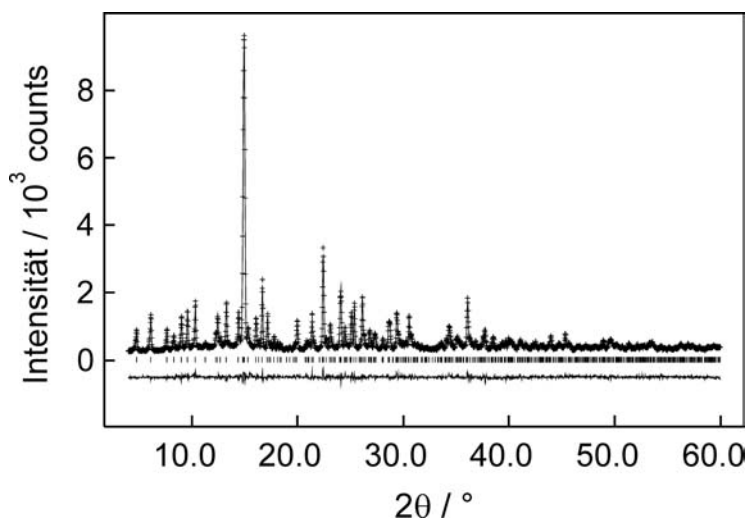


Abbildung 5—47: Beobachtetes (Kreuze) und berechnetes (Linie) Röntgenpulverdiffraktogramm sowie Differenzprofil der Rietveld-Verfeinerung von $\text{Er}_6[\text{Si}_{11}\text{N}_{20}]\text{O}$ (Mo-K α -Strahlung). Die Reihe vertikaler Striche gibt die möglichen Reflexpositionen der verfeinerten Phase an.

5.3.5 Beschreibung der Kristallstruktur und Diskussion der Fehlordnung

Die Kristallstruktur von $\text{Er}_6[\text{Si}_{11}\text{N}_{20}]\text{O}$ besteht aus einem dreidimensionalen Netzwerk über Ecken kondensierter SiN_4 - und SiN_3O -Tetraeder. In den Hohlräumen dieses Netzwerks befinden sich die Er- und weitere O-Atome. Die Beschreibung des Si-N-Netzwerks folgt dem weiter unten beschriebenen Modell A des für $\text{Er}_6[\text{Si}_{11}\text{N}_{20}]\text{O}$ verfeinerten Fehlordnungsmodells.

Jeweils sechs SiN_4 -Tetraeder sind senkrecht zu $[001]$ zu Sechser-Ringen kondensiert (dunkle Sechser-Ringe in Abbildung 5—48); diese werden über weitere SiN_4 - und SiN_3O -Tetraeder (helle Tetraeder in Abbildung 5—48) unter Ausbildung weiterer Sechser-Ringe zu zwei um 120° gegeneinander verdrehten Schichten A (Abbildung 5—48) und B (Abbildung 5—49) senkrecht $[001]$ verknüpft. Je nach Anordnung der Tetraederspitzen relativ zur Schichtebene unterscheiden sich die Dreier-Ring-Schichten in Nitridosilicaten, Sionen und Sialonen. *Liebau* schlug eine Nomenklatur für Schichten in Oxosilicaten vor, indem er die Orientierung Δ (abgeleitet von *directedness*) der terminalen Tetraederspitzen nach \mathbb{U} (für *up* = oben) und \mathbb{D} (für *down* = unten) unterschied.^[249]

Die hell eingezeichneten SiN_4 - und SiN_3O -Tetraeder sind demnach als \mathbb{U} -Tetraeder, die dunkel eingezeichneten SiN_4 -Tetraeder als \mathbb{D} -Tetraeder zu bezeichnen. Offensichtlich überwiegt die Zahl der \mathbb{D} -Tetraeder klar; dies führt zu einer polaren Struktur und erklärt das Fehlen eines Inversionszentrums in der Struktur.

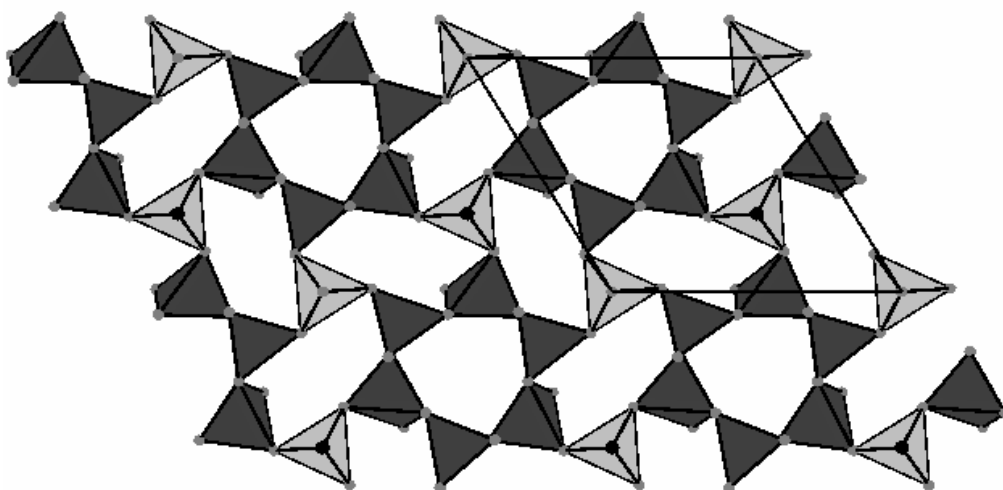


Abbildung 5—48: Kristallstruktur von $\text{Er}_6[\text{Si}_{11}\text{N}_{20}]\text{O}$; Schicht A bestehend aus Sechser-Ringen kondensierter SiX_4 -Tetraeder ($X = \text{O}, \text{N}$) senkrecht $[001]$; die SiX_4 -Tetraeder sind als geschlossene Polyeder gezeichnet, graue Kugeln repräsentieren N-Atome, die schwarzen Kugeln O-Atome; Blick entlang $[001]$.

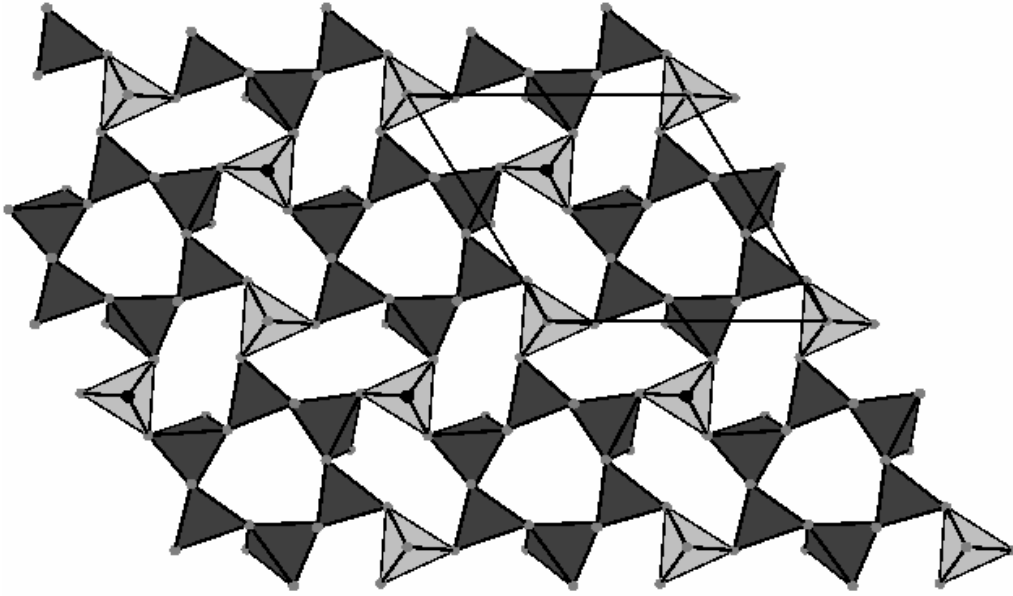


Abbildung 5—49: Kristallstruktur von $\text{Er}_6[\text{Si}_{11}\text{N}_{20}]\text{O}$; Schicht B bestehend aus Sechser-Ringen kondensierter SiX_4 -Tetraeder ($X = \text{O}, \text{N}$) senkrecht $[001]$; die SiX_4 -Tetraeder sind als geschlossene Polyeder gezeichnet, graue Kugeln repräsentieren N-Atome, die schwarzen Kugeln O-Atome; Blick entlang $[001]$.

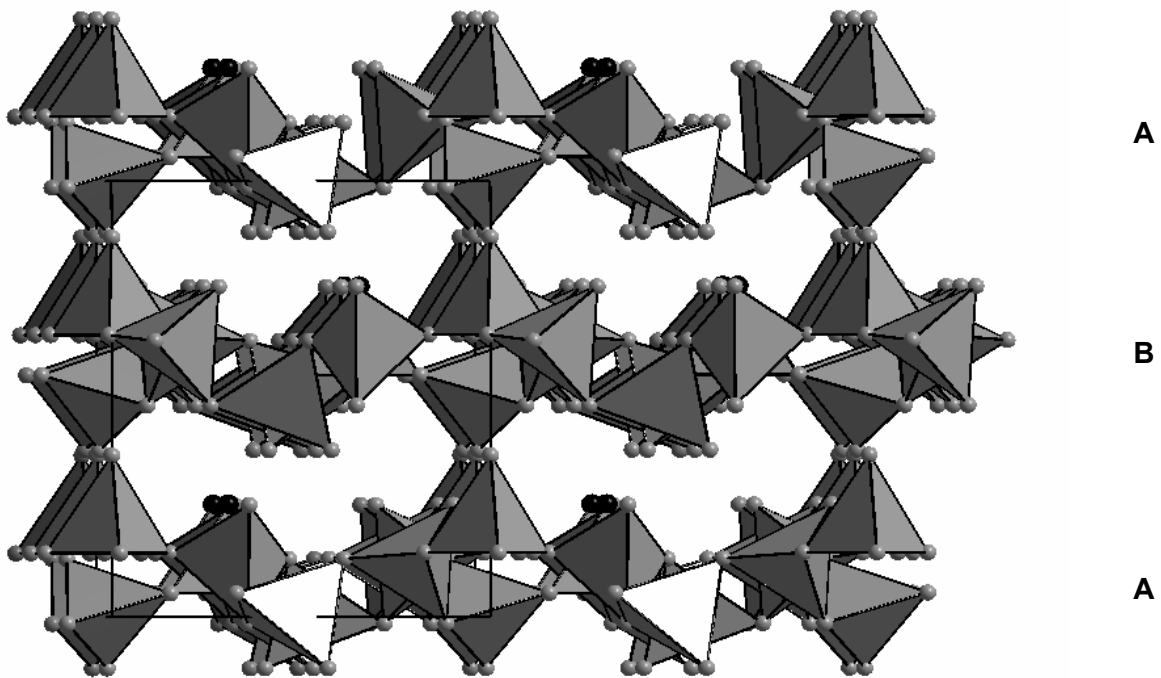


Abbildung 5—50: Kristallstruktur von $\text{Er}_6[\text{Si}_{11}\text{N}_{20}]\text{O}$; Schichtenfolge der Sechser-Ring-Schichten entlang $[001]$; die SiX_4 -Tetraeder ($X = \text{O}, \text{N}$) sind als geschlossene Polyeder gezeichnet, graue Kugeln repräsentieren N-Atome, die schwarzen Kugeln O-Atome; Blick entlang $[001]$.

Abbildung 5—50 veranschaulicht, wie die Schichten A und B gemäß einer Stapelfolge ABAB entlang [001] gestapelt werden. Entlang [001] werden diese Schichten über die in Abbildung 5—51 gezeigten sternförmigen $\text{N}[\text{SiN}_3]_4$ -Einheiten zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft (Abbildung 5—52). Dem zentralen N-Atom dieser sternförmigen $\text{N}[\text{SiN}_3]_4$ -Einheit kommt formal Ammoniumcharakter zu.

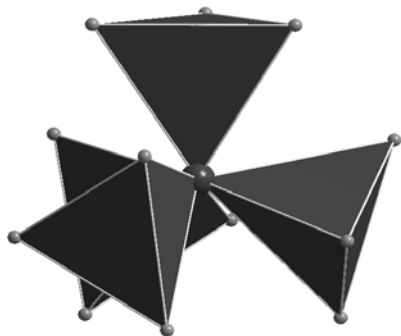


Abbildung 5—51: Sternförmige $\text{N}[\text{SiN}_3]_4$ -Einheit; die SiN_4 -Tetraeder sind als geschlossene Polyeder gezeichnet, graue Kugeln repräsentieren N-Atome, die dunkelgraue Kugel das zentrale N-Atom; Blick entlang [010].

Gemäß ${}^3\left[\left(\text{Si}_{11}^{[4]}\text{N}_1^{[1]}\text{N}_{15}^{[2]}\text{N}_3^{[3]}\text{N}_1^{[4]}\right)^{12-}\right]$ liegen in $\text{Er}_6[\text{Si}_{11}\text{N}_{20}]\text{O}$ alle bisher in Nitridosilicaten gefundenen topologischen Si-N-Si-Verbrückungsvarianten nebeneinander vor. Die Si-N-Bindungslängen liegen bei 179(2) pm für $\text{Si-N}^{[1]}$ -, zwischen 169.6(9) und 177.2(9) pm für $\text{Si-N}^{[2]}$ - bzw. zwischen 170.7(9) bzw. 174.9(9) pm für $\text{Si-N}^{[3]}$ -Bindungen und somit im für Nitridosilicate typischen Bereich. Die Bindungswinkel N-Si-N innerhalb der SiN_4 -Tetraeder betragen zwischen 98.6(4) und 116.1(5) °; die Winkel $\text{Si-N}^{[2]}$ -Si liegen zwischen 107.8(5) und 118.7(5) °, während die Winkel $\text{Si-N}^{[3]}$ -Si zwischen 114.1(5) und 128.4(5) ° liegen. An den $\text{N}^{[3]}$ ergibt sich eine Winkelsumme von 360(3) °.

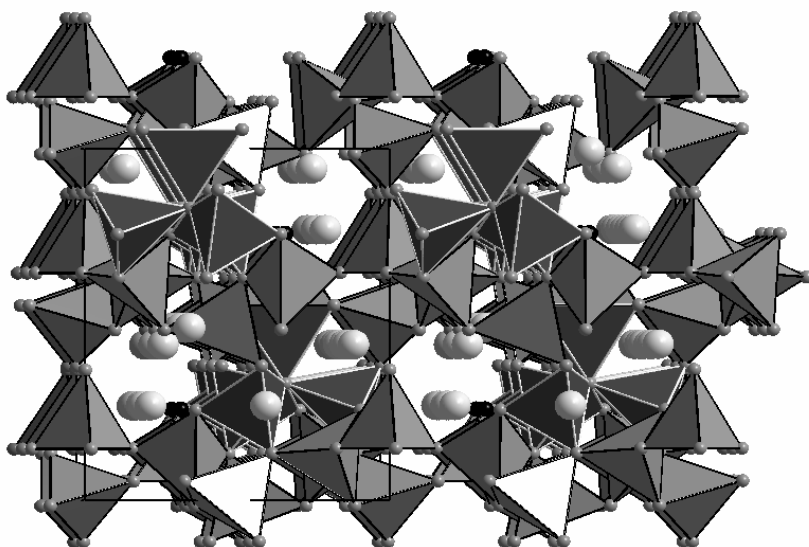


Abbildung 5—52: Kristallstruktur von $\text{Er}_6[\text{Si}_{11}\text{N}_{20}]\text{O}$; die SiX_4 -Tetraeder ($X = \text{O}, \text{N}$) sind als geschlossene Polyeder gezeichnet, graue Kugeln repräsentieren N-Atome, die schwarzen Kugeln O-Atome; in den Hohlräumen sind die Er-Atome (hellgrau) positioniert (Blick entlang [001]).

In den Hohlräumen des entstehenden Netzwerks sind gemäß Abbildung 5—52 die Er-Atome positioniert. Die insgesamt sechs Er-Atome verteilen sich hierbei auf drei kristallographische Lagen, wobei Lage Er1 voll besetzt, Er2 annähernd voll besetzt (Besetzungsfaktor: 0.9944(9)), und die dritte Er3 nur gering (Besetzungsfaktor: 0.017(3)) besetzt ist.

Abbildung 5—53 zeigt das für $\text{Er}_6[\text{Si}_{11}\text{N}_{20}]\text{O}$ verfeinerte Fehlordnungsmodell. Es wurden zwei Modelle mit den Kennzeichnungen A und B angenommen. Der Anteil von A an der verfeinerten Struktur des gemessenen Einkristalls liegt gemäß Tabelle 5—30 bei 85.7(9) %, der von Modell B entsprechend bei 14.3(9) %. Dies entspricht ziemlich genau einem Verhältnis von A:B = 6:1. Der Abstand der Splitlagen Si5A und Si5B liegt bei 78(2) pm bzw. der von O1A zu O1B bei 37(4) pm. Alle in diesem Kapitel angegebenen Besetzungsfaktoren wurden während der Strukturverfeinerung verfeinert. Die Besetzungen der Split-Positionen für Si5 und O1 wurden gemäß den beiden Szenarien aneinander gekoppelt, die Besetzung der Er-Atome wurde zunächst lediglich durch die Limitierung auf sechs Er gemäß $\text{Er}_6[\text{Si}_{11}\text{N}_{20}]\text{O}$ eingeschränkt und in den letzten Verfeinerungszyklen frei gegeben.

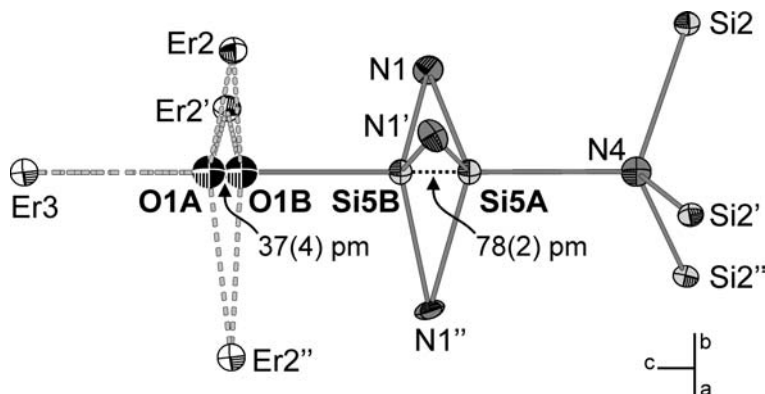


Abbildung 5—53: Fehlordnungsmodell in $\text{Er}_6[\text{Si}_{11}\text{N}_{20}]\text{O}$; gezeigt sind die Split-Positionen der Fehlordnungsmodelle A (O1A, Si5A) und B (O1B, Si5B) sowie die von der Fehlordnung betroffenen Atome in der näheren Umgebung; die Schwingungsellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

In Modell A (Besetzung der Lagen O1A und Si5A) werden die O-Atome O1A verzerrt tetraedrisch durch Er-Atome koordiniert. Die Koordinationsabstände Er-O liegen hier bei 210(3) bis 216.7(3) pm, ErOEr-Winkel betragen 96.5(5) bzw. 118.7(2) °. Er3 bildet die Spitze und drei Er2-Atome formen die Basis des Er_4 -Tetraeders. Lage Er2 ist annähernd voll besetzt (Besetzungsfaktor: 0.9944(9)), während die Lage Er3 nur schwach (Besetzungsfaktor: 0.017(3)) besetzt ist. Dies führt dazu, dass das zentrale O-Atom nicht im Schwerpunkt des Tetraeders, sondern zur Basis hin verschoben ist. O-zentrierte Tetraeder aus Metallatomen sind nicht selten, O-Atome scheinen diese vierfache Koordination im Festkörper zu bevorzugen.^[274]

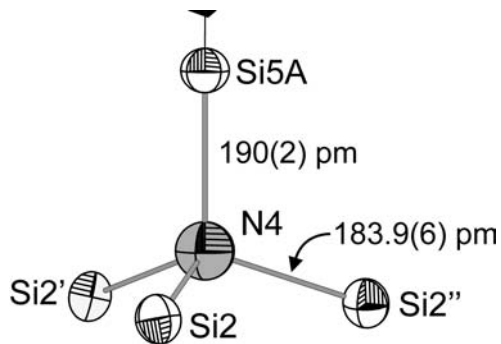


Abbildung 5—54: Zentrale NSi_4 -Einheit; die Schwingungsellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 95%. Die dreizählige Achse verläuft durch Si5A und N4.

In Modell A ist N4 gemäß Abbildung 5—55 tetraedrisch von vier Si-Atomen umgeben. Einen detaillierten Strukturausschnitt zeigt Abbildung 5—54. Die durchschnittliche Bindungslänge nimmt von $\text{Si-N}^{[2]}$ über $\text{Si-N}^{[3]}$ bis $\text{Si-N}^{[4]}$ in Tetraeder-Netzwerken zu. Die Abstände zu den benachbarten Si-Atomen betragen 183.9(6) bzw. 190(2) pm, die Bindungswinkel Si-N-Si innerhalb des NSi_4 -Tetraeders 108.8(5) bzw. 110.2(5) °; mit gemittelten 109.5(7) ° liegen die Winkel sehr nahe beim Tetraederwinkel von 109.5 °. In $\text{BaYb}[\text{Si}_4\text{N}_7]$ liegen die $\text{N}^{[4]}$ -Si-Abstände zwischen 188 und 197 pm.^[117]

Si5A wird tetraedrisch durch drei N1-Atome und das an vier Si-Atome gebundene N4 umgeben. Die Si-N-Bindungslängen liegen bei 169.6(9) bzw. 190(2) pm und somit im für Nitridosilicate typischen Bereich. Der deutlich längere Abstand zu N4 ist typisch für $\text{N}^{[4]}$ in Nitridosilicaten. Die Bindungswinkel Si-N-Si innerhalb dieses SiN_4 -Tetraeders betragen 108.8(5) bzw. 110.2(5) °.

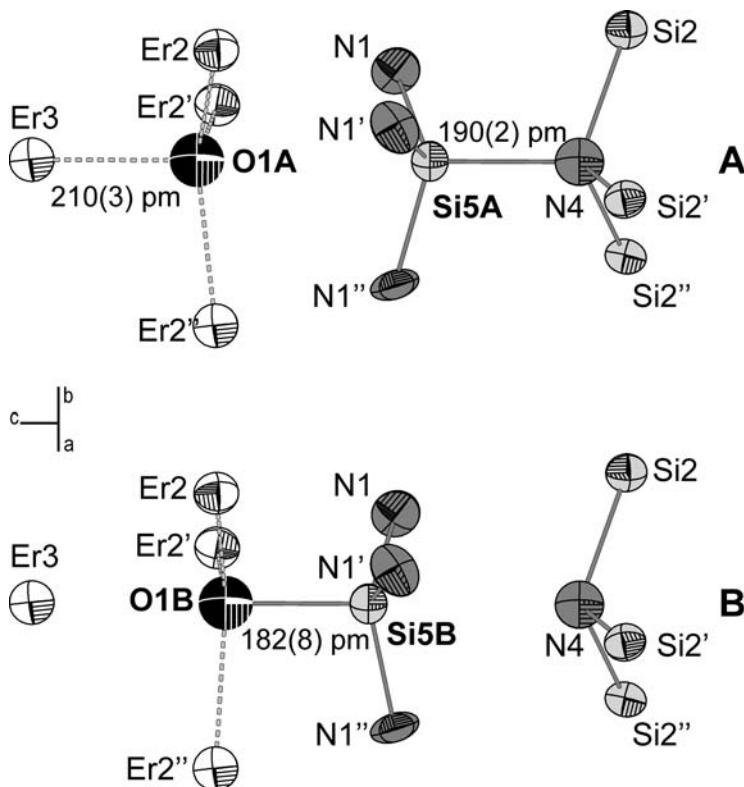


Abbildung 5—55: Fehlordnungsmodell in $\text{Er}_6[\text{Si}_{11}\text{N}_{20}]\text{O}$; gezeigt sind die Bindungssituationen in den Szenarien A und B; die Schwingungsellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 95 %.

Gemäß Abbildung 5—55 ist in Modell B (Besetzung der Lagen O1B und Si5B) O1B nahezu trigonal planar von Er2 umgeben (Winkelsumme an O1B: $357.5(2)^\circ$) und zusätzlich als terminales O-Atom eines SiON_3 -Tetraeders an Si5B gebunden. Die Koordinationsabstände Er-O liegen bei $215.7(5)$ pm, die Si-O-Bindung ist mit $182(8)$ pm recht lang. Aufgrund der recht geringen Elektronendichte der nur zu $14.3(9)\%$ besetzten Lage O1B ist die genaue Bestimmung der Position neben der Schweratomlage Er2 schwierig und weist somit einen recht großen Fehler auf. Sowohl die Si-N-Bindungslängen in diesem SiON_3 -Tetraeder mit $167.0(9)$ pm als auch die Winkel N-Si-N mit $116.1(5)^\circ$ liegen im für Nitridosilicate typischen Bereich; die Winkel O-Si-N betragen $101.6(7)^\circ$.

Zur Begründung des vorgeschlagenen Fehlordnungsmodells lässt sich anführen, dass das O-Atom in $\text{Er}_6[\text{Si}_{11}\text{N}_{20}]\text{O}$ durch die Teilbesetzung der Lagen Er2 und Er3 lediglich im statistischen Mittel als tetraedrisch koordiniert angesehen werden kann und somit koordinativ nicht abgesättigt ist. Durch die Spaltung des in der Nähe liegenden Si-Atoms Si5 kann die Koordinationssphäre von O1 vervollständigt werden. Das auf der anderen Seite liegende N-Atom N4 ist an drei Si-Atome gebunden und erfordert nicht zwingend einen weiteren Bindungspartner. Offensichtlich unterscheiden sich die Bindungssituationen A und B energetisch nur unwesentlich und lassen sich trotz langsamer Abkühlraten vermutlich aus kinetischen Gründen nicht komplett ausordnen. Mit weiter zunehmender Besetzung der Lage Er3 wäre eine bessere koordinative Absättigung von O1 und somit unter gleichen Reaktionsbedingungen ein zunehmender Anteil von Modell A am Fehlordnungsmodell zu erwarten.

Die in Modell A vorliegenden sehr hoch geladenen $[\text{Er}_4\text{O}]^{10+}$ -Tetraeder werden in der Strukturverfeinerung von *Jeitschko* und *Woike* nicht gefunden.^[133] Statt dessen verfeinerten sie die Lage O1 ohne Anwendung eines Split-Modells mit trigonal planar koordinierten O-Atomen. Bei dem Versuch, die Struktur von $\text{Er}_6[\text{Si}_{11}\text{N}_{20}]\text{O}$ unter Vermeidung einer kristallographischen Split-Position des O-Atoms zu verfeinern, konnten für die meisten Atome keine physikalisch sinnvollen anisotropen Auslenkungsparameter mehr verfeinert werden. Die von *Jeitschko* und *Woike* vorgestellte Strukturverfeinerung enthält dementsprechend nur isotrop verfeinerte Auslenkungsparameter.^[133] Vermutlich war die Qualität der vermessenen Einkristalle nicht ausreichend, um das in dieser Arbeit vorgestellte Fehlordnungsmodell eindeutig identifizieren zu können.

Hier ist es gelungen, auf der Basis eines plausiblen Fehlordnungsmodells eine stimmige Strukturlösung vorzulegen; die Probleme in den isotypen Verbindungen können somit erklärt und verstanden werden. Zudem konnten hier alle Atome unter Einbeziehung anisotroper Auslenkungsparameter verfeinert werden.

5.3.5.1 Vergleich mit Nd₇[Si₈Al₃N₂₀]O

Nd₇[Si₈Al₃N₂₀]O kristallisiert homöotyp zu Er₆[Si₁₁N₂₀]O; gemäß der Formulierung $Ln_{(6+x/3)}[Si_{(11-y)}Al_y N_{(20+x-y)}]O_{(1-x+y)}$ mit $Ln = Nd, Er, Yb, Dy$ und $0 \leq x \leq 3, 0 \leq y \leq 3$ repräsentieren Er₆[Si₁₁N₂₀]O ($x = y = 0$) und Nd₇[Si₈Al₃N₂₀]O ($x = y = 3$) die beiden Extrempunkte der möglichen Phasenbreite. Demnach sind in der Nd-Verbindung die drei Ln -Lagen vollständig besetzt, weil durch den formalen Ersatz eines Si- durch ein Al-Atom die Ladung des anionischen Netzwerks erhöht wurde. Dies hat Konsequenzen für das Fehlordnungsmodell. In Tabelle 5—34 werden die Ergebnisse dieser Arbeit denen von *Köllisch*^[300] gegenübergestellt.

Tabelle 5—34: Vergleich der Fehlordnungsmodelle in Er₆[Si₁₁N₂₀]O (diese Arbeit) und Nd₇[Si₈Al₃N₂₀]O; angegeben sind die Abstände und Winkel im Ln_4O -Tetraeder, der Abstand der verfeinerten Split-Lagen Si5A und Si5B sowie die relativen Anteile der Fehlordnungsmodelle

	Er ₆ [Si ₁₁ N ₂₀]O (diese Arbeit)	Nd ₇ [Si ₈ Al ₃ N ₂₀]O ^[300]
$d(Ln-O1A)$ mit $Ln = Er, Nd$ / pm	210(3) / 216.7(3)	224.7(7) / 234.2(1)
$\angle(Ln-O1A-Ln)$ mit $Ln = Er, Nd$ / °	96.5(5) / 118.7(2)	98.6(4) / 117.8(3)
Abstand(Si5A-Si5B) / pm	78(2)	137.6(2)
Anteil Modell A	0.857(9)	0.64(2)
Anteil Modell B	0.143(9)	0.36(2)

Mit zunehmender Besetzung der dritten Metall-Lage werden die Abstände der Split-Positionen der Si-Atome größer, die Abweichungen der Winkel und Abstände von denen eines idealen Tetraeders innerhalb der Ln_4O -Einheit mit $Ln = Er, Nd$ sind vergleichbar. *Köllisch* kam in seiner Strukturverfeinerung ohne die Splittung von O1 aus. Durch die vollständige Besetzung der dritten Metall-Lage ist O1 koordinativ abgesättigt und die Notwendigkeit einer Split-Position entfällt. Außerdem steigt der Anteil von Modell B am Strukturmodell auf 0.36(2). Dies erscheint vernünftig, weil O1 – wie erwähnt – in Nd₇[Si₈Al₃N₂₀]O koordinativ abgesättigt ist und nicht auf die zusätzliche Koordination durch ein Si-Atom „angewiesen“ ist.

Weitere Phasen in der eingangs erwähnten Phasenbreite sind die ebenfalls in unserer Arbeitsgruppe von *Huppertz* bzw. *Orth* dargestellten Verbindungen Yb_{6.08}[Si₁₁N₂₀]N_{0.23}O_{0.76} bzw. Dy_{0.33}Sm₆[Si₁₁N₂₀]N.^[300]

5.3.5.2 Koordination der Er^{3+} -Ionen

In $\text{Er}_6[\text{Si}_{11}\text{N}_{20}]\text{O}$ liegen die Er-Atome auf drei unterschiedlichen kristallographischen Lagen vor; Er1 wird verzerrt oktaedrisch durch N koordiniert (Abbildung 5—56). Gemäß Abbildung 5-69 wird Er2 sechsfach von N (5x) und O (1x) und Er3 siebenfach durch N (6x) bzw. O (1x) koordiniert. Die Koordinationsabstände liegen hierbei auf Basis der Summe der Ionenradien (Er-O: 229 pm bzw. Er-N: 260 pm^[288]) mit Er-O von 210(3) bis 216.7(3) pm und mit Er-N von 233.0(6) bis 266.7(8) pm im typischen Bereich. Einen erweiterten Überblick über die Umgebung der drei kristallographisch unterschiedlichen Er-Atome gibt Abbildung 5—58.

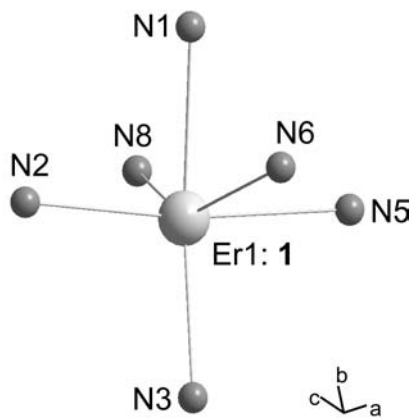


Abbildung 5—56: Koordination von Er1; die Lagesymmetrie ist angegeben.

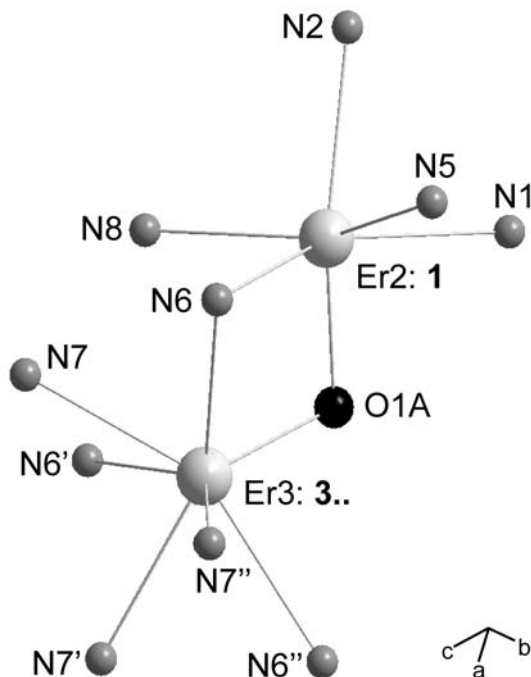


Abbildung 5—57: Koordination von Er2 und Er3; die Lagesymmetrien sind angegeben.

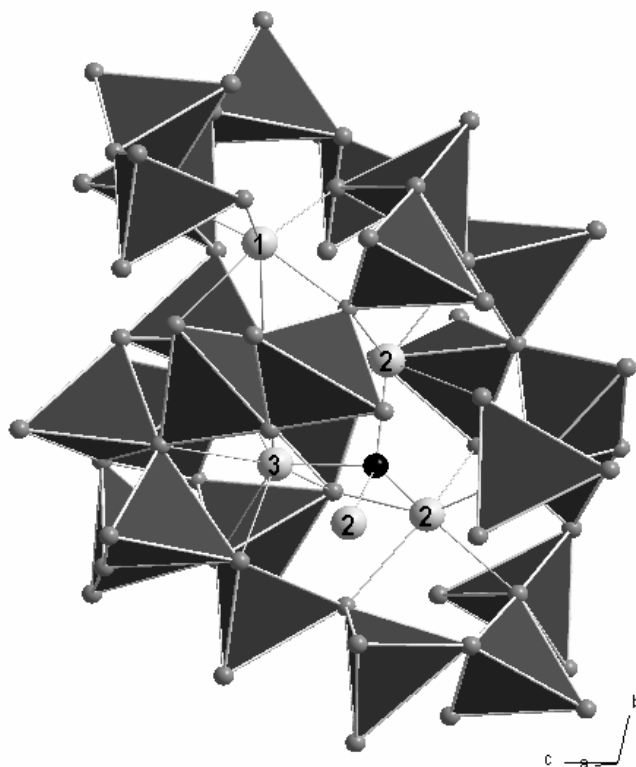


Abbildung 5—58: Erweiterte Koordinationssphäre der drei kristallographisch unterschiedlichen Er-Atome (hellgrau) in $\text{Er}_6[\text{Si}_{11}\text{N}_{20}]\text{O}$; die Zahlen bezeichnen die Lagen Er1, Er2 bzw. Er3; die SiN_4 -Tetraeder sind als geschlossene Polyeder dargestellt, das tetraedrisch durch Er koordinierte O-Atom schwarz; Blick entlang [010].

Aus Abbildung 5—57 wird ersichtlich, warum die Lage Er3 am stärksten unterbesetzt ist. Nur im in Abbildung 5—55 gezeigten Modell A wird Er3 in allen Raumrichtungen von N- bzw. O-Atomen koordiniert, in Modell B hingegen fehlt in Richtung [001] ein adäquater Bindungspartner. Die dann besetzte Lage O1B ist zum einen mit einem Abstand von 247.1(8) pm schon recht weit entfernt und zum anderen durch Si5B sowie drei Er-Atome Er2 koordinativ abgesättigt. Lage Er2 wird hingegen in beiden Szenarien sehr gut koordiniert. Es kommt hinzu, dass $\text{N}^{[3]}$ -Atome nur einen geringen Beitrag zur Koordination leisten können. Somit liegt die Koordinationszahl von Er3 unter Weglassung von $\text{N7}^{[3]}$ nur bei vier im Gegensatz zu Er1 und Er2, die auch dann sechsfach koordiniert sind. Folglich unterscheiden sich die Lagen hinsichtlich ihres Besetzungsfaktors deutlich.

5.3.5.3 Si_nN_n -Ringe und ihre Konformation in $\text{Er}_6[\text{Si}_{11}\text{N}_{20}]\text{O}$

Zur Charakterisierung und zum Vergleich kondensierter Raumnetzstrukturen eignen sich die von Klee eingeführten Kreisklassenspektren.^[85] Die in Tabelle 6—10 gezeigte topologische Analyse der Si_nX_n -Ringgrößenverteilung ($X = \text{O}, \text{N}$) für $\text{Er}_6[\text{Si}_{11}\text{N}_{20}]\text{O}$ zeigt, dass mit Ausnahme von Zweier-Ringen alle Ringgrößen ausgebildet werden. Dies ist für eine recht niedrig kondensierte Struktur im Sinne von Nitridosilicaten ungewöhnlich. In Tabelle 5—35

werden die Kreisklassenspektren weiterer Nitridosilicate ähnlichen Kondensationsgrades^[87] zum Vergleich aufgeführt. Die in Tabelle 5—35 gezeigten Anzahlen bestimmter Ringgrößen hängen noch von der Größe der Elementarzelle ab. Um die relativen Häufigkeiten der Ringgrößen seriös miteinander vergleichen zu können, wird in Tabelle 5—36 die Häufigkeit der Ringe pro 1000 Å³ (1000·10⁶ pm³) angegeben. Von den gezeigten Verbindungen weist lediglich K₃[Si₆N₅(NH)₆]^[115,116] schon bei kleinen Ringgrößen vergleichbare Häufigkeiten auf. Die Si-N-Netzwerke von BaEu(Ba_{0.5}Eu_{0.5})Yb[Si₆N₁₁]^[114] und Ln₃[Si₆N₁₁] (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm)^[110–113] ergeben erst bei größeren Ringen ähnliche Häufigkeiten.

Tabelle 5—35: Topologische Analyse der Ringgrößenverteilung (Kreisklassenspektrum)^[85] in Er₆[Si₁₁N₂₀]O (diese Arbeit), K₃[Si₆N₅(NH)₆]^[115,116], BaEu(Ba_{0.5}Eu_{0.5})Yb[Si₆N₁₁]^[114] und Ln₃[Si₆N₁₁] (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm)^[110–113]; κ Kondensationsgrad^[87]

Si _n X _n -Ringe; n =	κ	1	2	3	4	5	6	7	8
Er ₆ [Si ₁₁ N ₂₀]O	11/2c	–	0	18	6	36	58	90	132
K ₃ [Si ₆ N ₅ (NH) ₆]	6/1	–	0	24	12	24	56	48	72
BaEu(Ba _{0.5} Eu _{0.5})Yb[Si ₆ N ₁₁]	6/1	–	0	11	4	6	8	4	1
Ln ₃ [Si ₆ N ₁₁] (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm)	6/1	–	0	4	2	0	24	40	110

Tabelle 5—36: Topologische Analyse der Ringgrößenverteilung (Kreisklassenspektrum)^[85] in Er₆[Si₁₁N₂₀]O (diese Arbeit), K₃[Si₆N₅(NH)₆]^[115,116], BaEu(Ba_{0.5}Eu_{0.5})Yb[Si₆N₁₁]^[114] und Ln₃[Si₆N₁₁] (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm)^[110–113] bezogen auf 1000 Å³

Si _n X _n -Ringe; n =	1	2	3	4	5	6	7
Er ₆ [Si ₁₁ N ₂₀]O	–	0	20.4	6.8	41.0	66.0	102.4
K ₃ [Si ₆ N ₅ (NH) ₆]	–	0	19.1	9.6	19.1	44.6	38.2
BaEu(Ba _{0.5} Eu _{0.5})Yb[Si ₆ N ₁₁]	–	0	9.7	3.5	5.3	7.0	3.5
Ln ₃ [Si ₆ N ₁₁] (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm)	–	0	8.0	4.0	0	47.8	79.6

Eine denkbare Erklärung hierfür könnten die Ionenradien der in der Struktur vorkommenden Metall-Ionen (Er³⁺: 89 pm, K⁺: 138 pm, Ba²⁺: 136 pm, Eu²⁺: 117 pm, Yb³⁺: 86 pm, La³⁺: 114 pm, Ce³⁺: 107 pm, Pr³⁺: 106 pm, Nd³⁺: 104 pm, Sm³⁺: 100 pm)^[288] und mit diesen in Zusammenhang stehenden bevorzugten Koordinationszahlen liefern. Im Allgemeinen neigen aus geometrischen Gründen kleinere Ionen zu kleineren Koordinationszahlen. Je kleiner die bevorzugte Koordinationszahl eines Kations in einem anionischen Netzwerks gleichen Kondensationsgrades ist, desto enger muss sich das Netzwerk an das Kation anschmiegen; dies führt zu einem höheren Anteil kleiner Ringe in der Kristallstruktur. Mit Ausnahme von K₃[Si₆N₅(NH)₆] weisen folglich die die deutlich größeren Kationen enthaltenden Verbindungen

$\text{BaEu}(\text{Ba}_{0.5}\text{Eu}_{0.5})\text{Yb}[\text{Si}_6\text{N}_{11}]$ und $\text{Ln}_3[\text{Si}_6\text{N}_{11}]$ mit $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ geringere Häufigkeiten kleiner Ringe auf. Im Falle von $\text{K}_3[\text{Si}_6\text{N}_5(\text{NH})_6]$ scheint aber die Koordinationszahl größeren Einfluss zu haben. Für die K^+ in $\text{K}_3[\text{Si}_6\text{N}_5(\text{NH})_6]$ erscheint der Strukturtyp von $\text{BaEu}(\text{Ba}_{0.5}\text{Eu}_{0.5})\text{Yb}[\text{Si}_6\text{N}_{11}]$ wegen der hier vorhandenen sehr unterschiedlich großen Kationen-Positionen (Koordinationszahlen von 6 bis 14) ungünstig, und im Strukturtyp $\text{La}_3[\text{Si}_6\text{N}_{11}]$ (Koordinationszahl für La^{3+} : 8) finden sich offensichtlich zu wenige geeignete Hohlräume zur Koordination der in der Struktur vorhandenen Protonen. Um diese herum gruppieren sich in $\text{K}_3[\text{Si}_6\text{N}_5(\text{NH})_6]$ die meisten Dreier-Ringe.

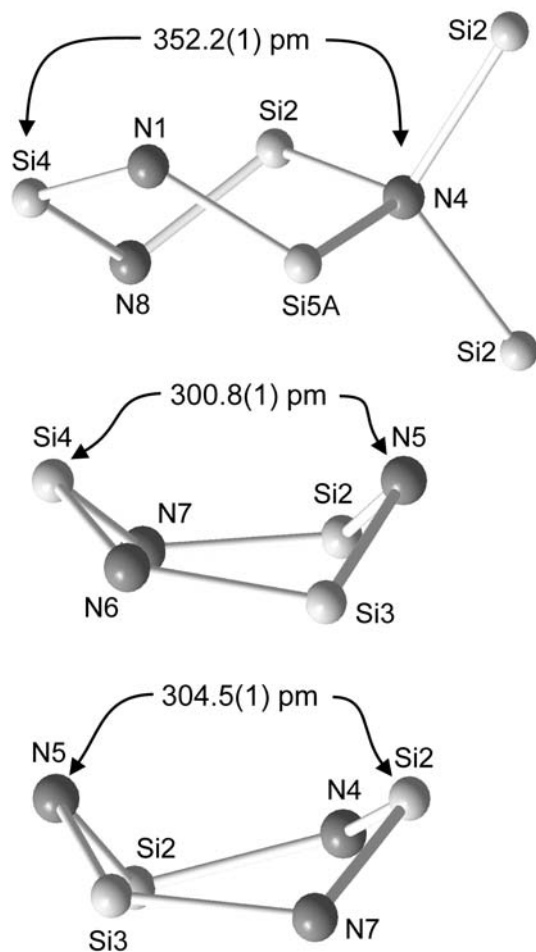


Abbildung 5—59: Si_3N_3 -Ringe in $\text{Er}_6[\text{Si}_{11}\text{N}_{20}]\text{O}$ (Si: hellgrau, N: dunkelgrau).

Gemäß Abbildung 4-39 werden in $\text{Er}_6[\text{Si}_{11}\text{N}_{20}]\text{O}$ drei kristallographisch unterschiedliche Dreier-Ringe gefunden. Diese werden durch die dreizählige Achse verdreifacht und schließlich noch einmal die Gleitspiegelebene verdoppelt, so dass jeder Ring insgesamt sechsfach in der Elementarzelle auftritt. Zwei dieser Si_3N_3 -Ringe liegen in Wannenkonformation und einer in Twistwannenkonformation vor. Die Abstände der gegenüberliegenden Wannenenenden liegen für die in Ringe in Wannenkonformation bei 300.8(1) bzw. 304.5(1) pm, während die Si-N-Abstände in der Twistwanne mit 352.2(1) pm

erheblich größer sind. Ringe in Sesselkonformation werden in $\text{Er}_6[\text{Si}_{11}\text{N}_{20}]\text{O}$ nicht beobachtet. $\text{Er}_6[\text{Si}_{11}\text{N}_{20}]\text{O}$ bestätigt somit, dass Sechsringe in ionogeneren Netzwerken eher die Wannens- bzw. Twistwannenkonformation bevorzugen, in rein kovalenten Netzwerkstrukturen (z. B. Diamant) liegen Sechsringe hingegen meist in der Sesselkonformation vor.

5.3.6 Gitterenergetische Rechnungen

Zur Kontrolle der Zuordnung von Sauerstoff und Stickstoff auf kristallographische Lagen eignen sich MAPLE-Berechnungen, die allein die elektrostatischen Wechselwirkungen in einem Ionenkristall berücksichtigen. Hierbei wird für jedes Ion ein partieller MAPLE-Wert ermittelt. Für jede Ionensorte liegen diese Werte in charakteristischen empirisch ermittelten Bereichen. Den in dieser Arbeit angegebenen Bereiche für O^{2-} und N^{3-} wurden von *Köllisch* aus zahlreichen Daten von Nitridosilicaten, Sionen und Sialonen bestimmt.^[204] Den dominierenden Einfluss haben dabei natürlich die Ladung und der Abstand zu benachbarten Ionen und untergeordnet zusätzlich die Koordinationszahl. Von besonderem Interesse ist in $\text{Er}_6[\text{Si}_{11}\text{N}_{20}]\text{O}$ die aus der Röntgenstrukturanalyse geschlossene Anordnung von O^{2-} und N^{3-} . Demnach liegen auf den terminalen Positionen des SiON_3 -Tetraeders bzw. auf der nur durch Er-Atome koordinierten Lage ausschließlich O-Atome, auf allen übrigen Positionen ausschließlich N-Atome vor. Für die Rechnung wurde Er(2) als vollbesetzt angenommen, Er(3) wurde weggelassen. Diese Näherung ist erforderlich, weil in MAPLE Unterbesetzungen nur bedingt gerechnet werden können und der relative Besetzungsfaktor von Er(2) mit 0.9944(9) sehr groß gegenüber dem von Er(3) von 0.017(3) ist (Tabelle 5—30).

Die ermittelten partiellen MAPLE-Werte bestätigen die O/N-Zuordnung sehr gut. Für das terminale $(\text{N}^{[1]})^{3-}$ wurden mit 4616 bzw. 4629 kJ/mol gut in den Toleranzbereich (4300 – 5000 kJ/mol) passende partielle MAPLE-Werte berechnet. Mit Werten in einem Bereich von 5304 – 5686 kJ/mol liegen die zweifach verbrückenden $(\text{N}^{[2]})^{3-}$ sehr gut im empirisch ermittelten Bereich von 4600 – 6000 kJ/mol für $(\text{N}^{[2]})^{3-}$. Für die dreifach verbrückenden $(\text{N}^{[3]})^{3-}$ werden Werte in einem Bereich von 5513 – 6095 kJ/mol gefunden, die sehr gut im empirisch ermittelten Bereich von 5000 – 6200 kJ/mol für $(\text{N}^{[3]})^{3-}$ liegen. Ebenso gut harmonisieren die partiellen MAPLE-Werte von O^{2-} , die mit 1937 kJ/mol in Modell A gut im Erwartungsbereich von 1900 – 2100 kJ/mol für $(\text{O}^{[0]})^{2-}$ bzw. in Modell B mit 2779 kJ/mol im Erwartungsbereich von 2000 – 2800 kJ/mol für $(\text{O}^{[1]})^{2-}$ liegen.

Den Einfluss der Koordinationszahl durch Si auf den partiellen MAPLE-Wert sieht man sehr schön am N-Atom N(4), das in Modell A vierfach und in Modell B dreifach an Si gebunden ist. Als $(\text{N}^{[4]})^{3-}$ errechnen sich 6573 kJ/mol bzw. für $(\text{N}^{[3]})^{3-}$ 5433 kJ/mol, die in den Erwartungsbereichen liegen.

Die partiellen MAPLE-Werte für Er³⁺, Si⁴⁺, N³⁻ und O²⁻ liegen gemäß Tabelle 5—37 in ihren jeweiligen Toleranzbereichen. Die Aussage, ob das gesamte Strukturmodell elektrostatisch konsistent ist, entnimmt man dem Gesamt-MAPLE-Wert, der sich additiv aus den MAPLE-Werten bereits bekannter und wohldefinierter und -charakterisierter Verbindungen ergeben muss. Hier dienen gemäß Gleichung 5-10 ErN, β-Si₃N₄ und SiO₂ als Grundlage (kristallographische Daten: ErN: Lit. [291], β-Si₃N₄: Lit. [253] bzw. SiO₂: Lit. [292]).



Gleichung 5-10

Tabelle 5—37: Madelunganteil an der Gitterenergie in Er₆[Si₁₁N₂₀]O; angegeben sind die ermittelten partiellen MAPLE-Werte in kJ mol⁻¹ für alle Ionen sowie die typischen Wertebereiche für alle Ionen; anschließend wird der Gesamt-MAPLE-Wert von Er₆[Si₁₁N₂₀]O mit der Summe der MAPLE-Werte bekannter Verbindungen verglichen (Δ = Abweichung)

	Er1 ³⁺	Er2 ³⁺	Si1 ⁴⁺	Si2 ⁴⁺	Si3 ⁴⁺	Si4 ⁴⁺	Si5A ⁴⁺	Si5B ⁴⁺		
Modell A	4555	4593	10154	9292	9790	9709	9634	—		
Modell B	4621	4283	10144	9667	9800	9758	—	9849		
	N1 ^{[3]3-}	N2 ^{[2]3-}	N3 ^{[1]3-}	N4 ^{[4]3-}	N5 ^{[2]3-}	N6 ^{[2]3-}	N7 ^{[3]3-}	N8 ^{[2]3-}	O1A ^{[0]2-}	O1B ^{[1]2-}
Modell A	5558	5312	4625	6573	5686	5304	6095	5527	1937	—
Modell B	5513	5329	4619	5433	5602	5358	6092	5430	—	2779
Typische partielle MAPLE-Werte (in kJ mol ⁻¹): Er ³⁺ : 3900 – 4600; Si ⁴⁺ : 9000 – 10200; N ^{[1]3-} : 4300 – 5000; N ^{[2]3-} : 4600 – 6000; N ^{[3]3-} : 5000 – 6200; N ^{[4]3-} : 5000 – 6500; O ^{[0]2-} : 1900 – 2100; O ^{[1]2-} : 2000 – 2800; O ^{[2]2-} : 2400 – 2900.										
½ MAPLE(12 ErN + 7 β-Si ₃ N ₄ + SiO ₂) / kJ mol ⁻¹						MAPLE(Er ₆ [Si ₁₁ N ₂₀]O) / kJ mol ⁻¹				
						Modell A	247189			
						Modell B	247245			
						durch Mittelung im Verhältnis 6:1 folgt				
248564						247197	Δ = 0.5 %			

Tabelle 5—38 zeigt die nach dem CHARDI-^[212] und dem Bindungslängen-Bindungsstärken-Konzept^[209,210] berechneten Ladungsverteilungen in Er₆[Si₁₁N₂₀]O für Modell A des Fehlordnungsmodells, Tabelle 5—39 zeigt die Ergebnisse für Modell B. Wie im Allgemeinen Teil beschrieben, bestätigen die Berechnungen nach dem CHARDI-Konzept meist gut die auf der Basis des verfeinerten Strukturmodells erwarteten formalen Ionenladungen in Nitrido-

bzw. Oxonitridosilicaten, während das Bindungslängen-Bindungsstärken-Konzept oft von den Ladungen abweichende Valenzsummen liefert.

Tabelle 5—38: Ladungsverteilungen nach dem CHARDI- (ΣQ) und Bindungswerten dem Bindungslängen-Bindungsstärken-Konzept (BLBS, ΣV) in $\text{Er}_6[\text{Si}_{11}\text{N}_{20}]\text{O}$ für das Fehlordnungmodell A

	$\text{Er}1^{3+}$	$\text{Er}2^{3+}$	$\text{Si}1^{4+}$	$\text{Si}2^{4+}$	$\text{Si}3^{4+}$	$\text{Si}4^{4+}$	$\text{Si}5\text{A}^{4+}$		
ΣQ (CHARDI)	+3.08	+2.78	+4.14	+4.14	+3.97	+3.99	+3.98		
ΣV (BLBS)	+3.15	+3.13	+4.11	+4.38	+4.30	+4.20	+4.36		
	$\text{N}1^{[3]3-}$	$\text{N}2^{[2]3-}$	$\text{N}3^{[1]3-}$	$\text{N}4^{[4]3-}$	$\text{N}5^{[2]3-}$	$\text{N}6^{[2]3-}$	$\text{N}7^{[3]3-}$	$\text{N}8^{[2]3-}$	$\text{O}1\text{A}^{[0]2-}$
ΣQ (CHARDI)	-3.11	-2.97	-2.66	-2.46	-3.06	-2.97	-3.10	-2.87	-2.67

Tabelle 5—39: Ladungsverteilungen nach dem CHARDI- (ΣQ) und dem Bindungslängen-Bindungsstärken-Konzept (BLBS, ΣV) in $\text{Er}_6[\text{Si}_{11}\text{N}_{20}]\text{O}$ für das Fehlordnungmodell B

	$\text{Er}1^{3+}$	$\text{Er}2^{3+}$	$\text{Si}1^{4+}$	$\text{Si}2^{4+}$	$\text{Si}3^{4+}$	$\text{Si}4^{4+}$	$\text{Si}5\text{B}^{4+}$		
ΣQ (CHARDI)	+3.09	+2.65	+4.15	+4.33	+3.98	+4.01	+3.69		
ΣV (BLBS)	+3.15	+3.16	+4.11	+4.38	+4.30	+4.20	+4.79		
	$\text{N}1^{[3]3-}$	$\text{N}2^{[2]3-}$	$\text{N}3^{[1]3-}$	$\text{N}4^{[3]3-}$	$\text{N}5^{[2]3-}$	$\text{N}6^{[2]3-}$	$\text{N}7^{[3]3-}$	$\text{N}8^{[2]3-}$	$\text{O}1\text{B}^{[1]2-}$
ΣQ (CHARDI)	-3.05	-2.97	-2.66	-1.99	-3.05	-2.96	-3.10	-2.87	-3.35

Auch für $\text{Er}_6[\text{Si}_{11}\text{N}_{20}]\text{O}$ ergeben die Berechnungen eine gute Übereinstimmung der nach CHARDI ermittelten Werte mit den auf der Basis des verfeinerten Strukturmodells zu erwartenden formalen Ionenladungen. Lediglich die bestimmte Ladung für das tetraedrisch von Si koordinierte N(4) ergibt sich ein ziemlich niedriger Wert, der sich durch die für diese Koordination typischen relativ großen Si-N-Abstände erklären lässt.

Die nach dem Bindungslängen-Bindungsstärken-Konzept bestimmten Valenzen reagieren sehr sensibel auf den der Berechnung zugrunde liegenden empirischen Bindungswertparameter R_{ij} gemäß Gleichung 3-3 (S. 46). Entsprechend liefern derartige Berechnungen immer dann vernünftige Werte, wenn das jeweilige Ion in der der Bestimmung des Bindungswertparameters zugrunde liegenden Umgebung vorliegt. Vierfach durch Si koordinierte N^{3-} sind ungewöhnlich, weisen deutlich größere Bindungslängen zu den koordinierenden Si^{4+} -Ionen auf und erhalten somit stets viel zu kleine Werte. Diejenigen Ionen in $\text{Er}_6[\text{Si}_{11}\text{N}_{20}]\text{O}$, deren Abstände zu den koordinierenden Ionen sehr nahe bei den

zugrunde liegenden Bindungswalenzparametern ($\text{Si}^{4+}\text{-N}^{3-}$: 177 pm, $\text{Er}^{3+}\text{-N}^{3-}$: 216 pm) liegen, erhalten realistische Valenzen.

Der Zusammenhang zwischen Bindungsstärke und Bindungslänge ist umstritten^[293] und wie hier nicht direkt zu sehen. Ein Nachteil dieses Konzeptes besteht darin, dass den mit der Koordinationszahl zunehmenden Abständen von Zentralatom zu koordinierenden Atomen nicht ausreichend Rechnung getragen wird. *Brese* und *O`Keeffe* geben selbst zu, dass bei einer Abweichung der beobachteten von der aufgrund des Bindungswalenzparameters erwarteten Bindungslänge um 5 pm die Valenz einen Fehler von 14 % aufweist.^[210]

5.3.7 UV-Vis-spektroskopische Untersuchungen

$\text{Er}_2[\text{Si}_4\text{N}_6\text{C}]$ ist ein rosafarbenes Pulver. Zur optischen Charakterisierung von $\text{Er}_2[\text{Si}_4\text{N}_6\text{C}]$ wurde ein Reflexions-Spektrum an einer Pulverprobe aufgenommen. Das Termschema von Er^{3+} (Elektronenkonfiguration $[\text{Xe}] 4f^{11}$, Grundzustandsterm: $^4I_{15/2}$) ist sehr gut untersucht.^[177] In seinen UV-Vis-Spektren werden ausschließlich f-f-Übergänge beobachtet.

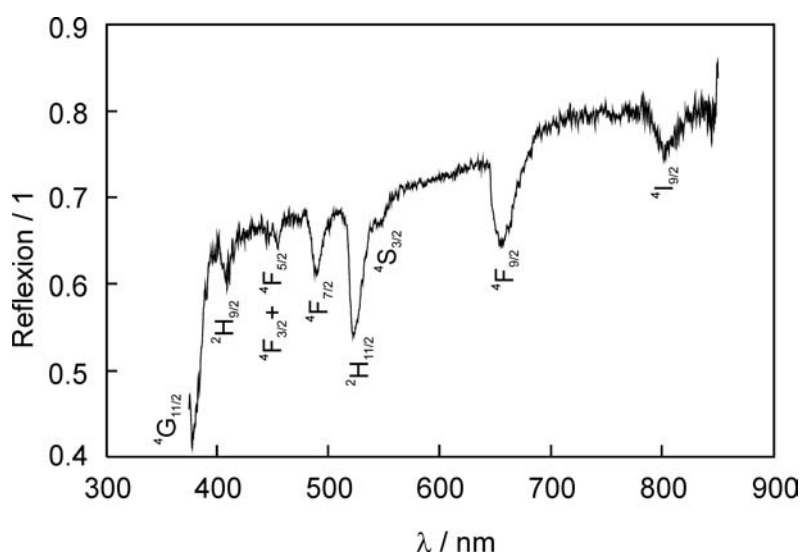


Abbildung 5—60: UV-Vis-Reflexionsspektrum von $\text{Er}_6[\text{Si}_{11}\text{N}_{20}]\text{O}$. Die vorgenommenen Zuordnungen der wichtigsten Übergänge sind angegeben.

Das Reflexionsspektrum sowie die gemäß dem in Kapitel 3.3.1 aufgeführten Termschema vorgenommenen Zuordnungen der intensivsten Absorptionen von $\text{Er}_6[\text{Si}_{11}\text{N}_{20}]\text{O}$ im Bereich von 375 bis 850 nm werden in Abbildung 5—60 gezeigt. In Tabelle 5—40 werden die im Rahmen dieser Arbeit bestimmten Absorptionsbandenlagen den Werten der von $\text{LaF}_3:\text{Er}^{3+}$ und $\text{Er}_2\text{O}_2\text{S}$ gegenübergestellt. Die energetische Lage der f-Niveaus in Lanthanoid-Ionen wird nur sehr schwach durch ein einwirkendes Ligandenfeld beeinflusst. Auch hier lassen sich keine signifikanten Abweichungen zu den Bandenlagen in den Vergleichsverbindungen beobachten. Die Abweichung der Bandenschwerpunkte um bis zu 300 cm^{-1} kann man zum

einen durch Ungenauigkeiten bei der Ermittlung der Schwerpunkte der Banden und zum anderen durch unterschiedliche Messtemperaturen erklären. In Spektren, die bei sehr tiefer Temperatur gemessen wurden, erfolgen sämtliche Absorptionen aus dem niedrigsten Unterniveau des Grundzustandes, während bei Raumtemperatur schon höhere Niveaus merklich besetzt sein können.^[301]

Tabelle 5—40: Die Lage der Schwerpunkte der Absorptionsbanden der stärksten Übergänge in $\text{Er}_6[\text{Si}_{11}\text{N}_{20}]\text{O}$ und in $\text{LaF}_3:\text{Er}^{3+}$ bzw. $\text{Er}_2\text{O}_2\text{S}$ zwischen 375 nm und 850 nm

Absorption	λ / nm	Energie / 10^3 cm^{-1} $\text{Er}_6[\text{Si}_{11}\text{N}_{20}]\text{O}$	Energie / 10^3 cm^{-1} $\text{LaF}_3:\text{Er}^{3+}$ ^[177]	Energie / 10^3 cm^{-1} $\text{Er}_2\text{O}_2\text{S}$ ^[302]
$^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{G}_{11/2}$	378	26.5	26.4	26.0
$^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^2\text{H}_{9/2}$	409	24.4	24.6	24.3
$^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{F}_{3/2}$	447	22.4	22.5	22.2
$^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{F}_{5/2}$	454	22.0	22.2	21.9
$^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{F}_{7/2}$	490	20.4	20.5	20.2
$^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^2\text{H}_{11/2}$	522	19.2	19.1	18.9
$^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{S}_{3/2}$	546	18.3	18.4	18.1
$^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$	655	15.3	15.3	15.0
$^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$	812	12.3	12.4	12.3

5.3.8 Schwingungsspektroskopische Charakterisierung

IR-Spektroskopische Untersuchungen an $\text{Er}_6[\text{Si}_{11}\text{N}_{20}]\text{O}$ wurden in einer KBr-Matrix im Wellenzahlenbereich zwischen 3500 und 400 cm^{-1} durchgeführt (Abbildung 5-61).

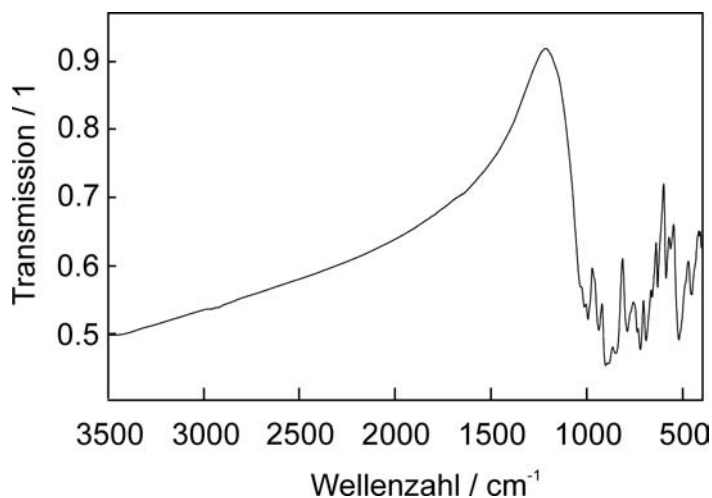


Abbildung 5-61: IR-Spektrum von $\text{Er}_6[\text{Si}_{11}\text{N}_{20}]\text{O}$ im Bereich von 3500 bis 400 cm^{-1} (KBr-Pressling).

Das IR-Spektrum zeigt einige grob aufgelöste Absorptionsbanden zwischen 400 und 1400 cm^{-1} . N-H-Valenzschwingungen, die Hinweise auf die Existenz von N-H-Gruppen liefern würden, konnten nicht detektiert werden. Diese lägen zwischen 3000 und 3500 cm^{-1} .

5.3.9 Magnetische Eigenschaften

Abbildung 5—62 zeigt die Auftragung der inversen magnetischen Suszeptibilität gegen die Temperatur; in Abbildung 5—63 wird ein Ausschnitt bei tiefen Temperaturen gezeigt. Oberhalb von 50 K findet man Curie-Weiss-Verhalten; das aus Abbildung 5—62 ermittelte experimentelle magnetische Moment μ_{exp} von $9.38(5) \mu_{\text{B}}/\text{Er}$ liegt nahe am Wert von $9.58 \mu_{\text{B}}/\text{Er}^{3+}$ für freie Er^{3+} Ionen^[69] und bestätigt somit die Zusammensetzung der Verbindung. Die paramagnetische Curie-Temperatur (Weiss-Konstante) wurde in Abbildung 5—63 durch lineare Extrapolation aus der Auftragung der inversen magnetischen Suszeptibilität χ^{-1} gegen die Temperatur T ausgehend von den Hochtemperaturdaten auf $\chi^{-1} = 0$ ermittelt und liegt in $\text{Er}_6[\text{Si}_{11}\text{N}_{20}]\text{O}$ bei $\Theta = -6.1(5) \text{ K}$. Der negative Wert deutet auf überwiegend antiferromagnetische Wechselwirkungen hin; allerdings liefern die in Abbildung 5—64 gezeigten Magnetisierungskurven weder bei niedrigem Feld noch bei tiefer Temperatur Hinweise auf magnetische Ordnung oberhalb von 2 K. Mit abnehmender Temperatur werden die Magnetisierungskurven steiler. Die Magnetisierung bei dem höchsten erreichbaren Feld von 5 T lag bei lediglich $4.75(5) \mu_{\text{B}}/\text{Er}$ und somit signifikant niedriger als die Sättigungsmagnetisierung von $9 \mu_{\text{B}}/\text{Er}$. Offenbar richtet sich bei sehr tiefer Temperatur ein kleiner Teil der Spins parallel aus. Der in den Magnetisierungskurven gemessene Knick ist auf messbedingte Fehler bzgl. Temperaturstabilität bzw. Stabilität des Magnetfeldes zurückzuführen.

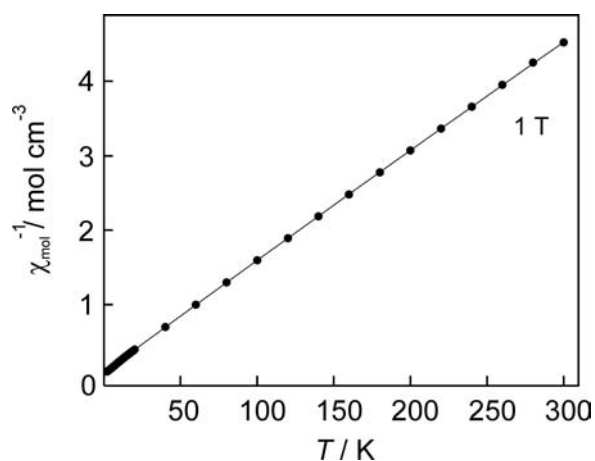


Abbildung 5—62: Magnetische Messungen an $\text{Er}_6[\text{Si}_{11}\text{N}_{20}]\text{O}$; Auftragung der inversen magnetischen Suszeptibilität gegen die Temperatur im Bereich von 2 bis 300 K.

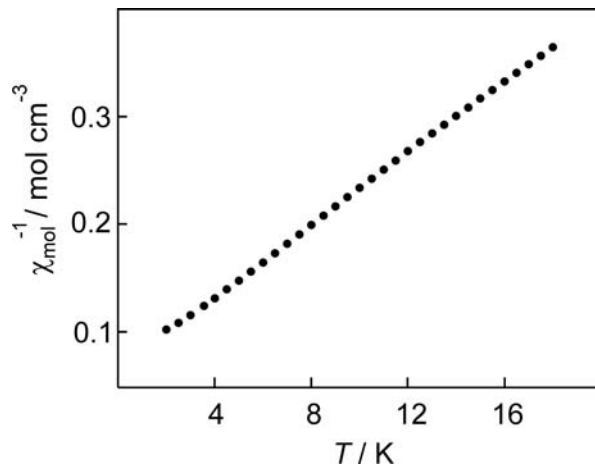


Abbildung 5—63: Magnetische Messungen an $\text{Er}_6[\text{Si}_{11}\text{N}_{20}]\text{O}$; Auftragung der inversen magnetischen Suszeptibilität gegen die Temperatur im Bereich von 2 bis 17 K.

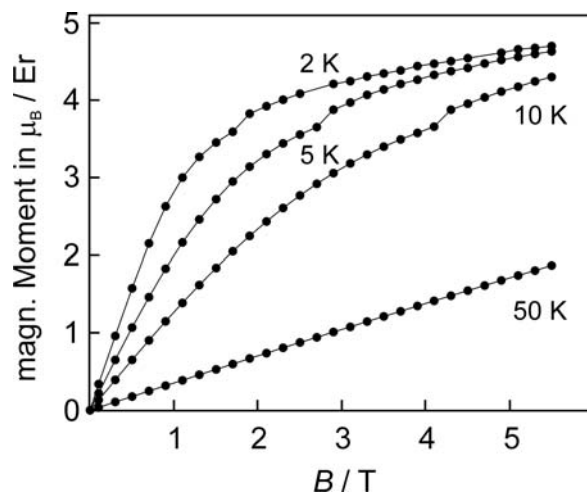


Abbildung 5—64: Magnetische Messungen an $\text{Er}_6[\text{Si}_{11}\text{N}_{20}]\text{O}$; Auftragung des magnetischen Moments pro Er gegen die magnetische Feldstärke im Bereich von 0 bis 5 T bei unterschiedlichen Temperaturen.

5.4 Magnetismus in $MYb[Si_4N_{7-\delta}O_\delta]$ mit $M = Sr, Ba, Eu$

5.4.1 Einleitung

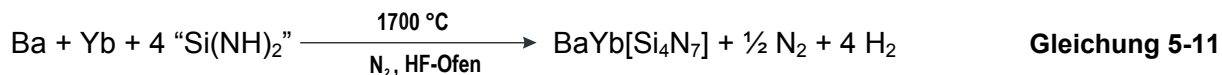
Die magnetischen Messungen an $Eu_2[Si_5N_8]$ führten zu der überraschenden Entdeckung, dass diese Verbindung bei tiefen Temperaturen ferromagnetisch wird (Kap. 4.1.5.1). Im Rahmen der systematischen Untersuchung der magnetischen Eigenschaften von Nitridosilicaten steht in diesem Kapitel die Untersuchung der genauen Valenzzustände der beteiligten Seltenerd-Elemente Europium und Ytterbium, die beide sowohl zwei- als auch dreiwertig vorliegen können, im Vordergrund. Die Phasen $MYb[Si_4N_7]$ ($M = Sr, Eu, Ba$) wurden in unserem Arbeitskreis von *Huppertz* dargestellt und anhand von Einkristalldaten charakterisiert.^[117–119] Die Zusammensetzung der Verbindungen wurde durch sorgfältige Elementaranalysen abgesichert. Der Valenzzustand von Yb und Eu in diesen Verbindungen wurde zuvor nicht mittels magnetischer Messungen näher untersucht. *Huppertz* ging in seiner Dissertation von rein dreiwertigem Ytterbium und zweiwertigem Europium aus. Sowohl Eu als auch Yb können als M^{2+} und als M^{3+} auftreten. Im Falle einer denkbaren Gemischavalenz von Yb könnte sich eine Phasenbreite des Typs $MYb[Si_4N_{7-\delta}O_\delta]$ mit $M = Sr, Ba, Eu$ ergeben; im folgenden Text wird bis zur Klärung dieser Fragestellung jedoch die Bezeichnung $MYb[Si_4N_7]$ mit $M = Sr, Ba, Eu$ weiterhin geführt. In einem ähnlichen Fall konnte kürzlich an der Verbindung $Ba_4Ln_7[Si_{12}N_{23}O][BN_3]$ mit $Ln = Pr, Nd, Sm$ ^[303] in unserem Arbeitskreis durch *Orth* erst durch magnetische Messungen die korrekte Zusammensetzung untermauert werden.

Ausgehend von magnetischen Messungen sollten im Rahmen dieser Arbeit zum einen die realen Valenzzustände der beteiligten Seltenerd-Elemente und die sich hieraus ergebende Zusammensetzung sowie das Tieftemperaturverhalten untersucht werden. Als außerordentlich hilfreich erwies sich auch in diesem Fall die ^{151}Eu -Mößbauerspektroskopie.

5.4.2 Synthese

Zur Herstellung von $BaYb[Si_4N_7]$ wurden in der Glove-Box 17.4 mg (0.127 mmol) Barium, 23.0 mg (0.133 mmol) Ytterbium sowie 30.4 mg (0.522 mmol) Siliciumdiimid innig miteinander vermengt und in einen Graphittiegel übergeführt. Die Synthese erfolgte im Hochfrequenzofen unter Stickstoffatmosphäre gemäß Gleichung 5-11. Das Gemenge wurde

zunächst in 5 min auf 1000 °C erwärmt, dort 25 min gehalten, bevor in 12 h weiter auf 1600 °C erhitzt wurde. Diese Temperatur wurde 3 h gehalten; anschließend wurde in 3 h auf 1000 °C abgekühlt, bevor auf Raumtemperatur abgeschreckt wurde. $BaYb[Si_4N_7]$ wurde als grobkristallines leicht gelbliches Produkt gemäß Gleichung 5-11 phasenrein erhalten.



Die Synthese der isotypen Verbindungen $SrYb[Si_4N_7]$ und $EuYb[Si_4N_7]$ erfolgte nach einer analogen Vorschrift; beide fielen in Form leicht gelblicher ($SrYb[Si_4N_7]$) bzw. grünlicher ($EuYb[Si_4N_7]$) kristalliner Produkt an. Die jeweiligen Einwaagen sowie die maximalen Synthesetemperaturen werden in Tabelle 5—41 aufgeführt.

Tabelle 5—41: Einwaagen und Reaktionsbedingungen der Synthesen von $SrYb[Si_4N_7]$ und $BaYb[Si_4N_7]$

<i>Verbindung</i>	<i>Einwaagen</i>	<i>Reaktionsbedingungen</i>
$SrYb[Si_4N_7]$	m(Sr) = 45.1 mg (0.515 mmol) m(Yb) = 91.1 mg (0.526 mmol) m(_s Si(NH) ₂) = 99.9 mg (1.72 mmol)	Synthese unter N ₂ im Hochfrequenzofen (W-Tiegel) bei einer Maximaltemperatur von 1575 °C
$EuYb[Si_4N_7]$	m(Eu) = 76.1 mg (0.500 mmol) m(Yb) = 86.6 mg (0.500 mmol) m(_s Si(NH) ₂) = 116.2 mg (2.00 mmol)	Synthese unter N ₂ im Hochfrequenzofen (W-Tiegel) bei einer Maximaltemperatur von 1500 °C

5.4.3 Rietveld-Verfeinerung von $MYb[Si_4N_7]$ mit $M = Sr, Eu, Ba$

Zur Überprüfung der Reinheit der kristallinen Produkte wurden die Pulverdiffraktogramme der isotypen Verbindungen $SrYb[Si_4N_7]$, $BaYb[Si_4N_7]$ und $EuYb[Si_4N_7]$ indiziert und anschließend einer Rietveld-Verfeinerung unterworfen; darüber hinaus sollte überprüft werden, ob die Lagen der Sr²⁺-, Ba²⁺-, Eu²⁺- bzw. Yb³⁺-Ionen voll besetzt sind. Neben der jeweils angegebenen Zahl an Profilparametern wurden die Gitterparameter verfeinert. Die Gitterparameter sowie die Ortsparameter der Atome der drei Verbindungen werden im Anhang in Kapitel 11.5 aufgeführt. Die Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen mit dem Programm GSAS^[63] finden sich in Tabelle 5—42; alle verfeinerten Gitterparameter stehen in Einklang mit den Literaturdaten. Allerdings fällt auf, dass die ermittelten Elementarzellen um 0.4 % ($BaYb[Si_4N_7]$) bzw. 0.8 % ($SrYb[Si_4N_7]$ und $EuYb[Si_4N_7]$) größer sind als die in der Literatur angegebenen. Die den Rietveld-Verfeinerungen zugrunde liegenden Pulverdiffraktogramme werden in den Abbildungen 5—65 bis 5—67 gezeigt.

Zur Überprüfung der Vollbesetzung der Metall-Lagen wurden die Besetzungsfaktoren jeweils einzeln freigegeben. Es ergaben sich innerhalb der Fehler keinerlei Hinweise auf eine Teilbesetzung dieser Lagen.

Tabelle 5—42: Gitterparameter der isotypen Verbindungen (Rietveld-Verfeinerungen) sowie Gütefaktoren der Rietveld-Verfeinerungen

SrYb[Si ₄ N ₇]	Raumgruppe	$P6_3mc$ (Nr. 186)
	Gitterparameter	$a = 599.73(2)$ pm $c = 978.14(3)$ pm
	Gütefaktoren	$V = 304.68(2) \cdot 10^6$ pm ³ $R_P = 0.029$ $wR_P = 0.037$ $R_F = 0.068$ $R_F^2 = 0.091$ $\chi^2 = 2.42$
	Profilparameter	17
	Zahl der Reflexe	201 ($2\theta_{max} = 60.0^\circ$, Mo-K α)
BaYb[Si ₄ N ₇]	Raumgruppe	$P6_3mc$ (Nr. 186)
	Gitterparameter	$a = 603.119(8)$ pm $c = 983.70(2)$ pm
	Gütefaktoren	$V = 309.884(9) \cdot 10^6$ pm ³ $R_P = 0.049$ $wR_P = 0.062$ $R_F = 0.031$ $R_F^2 = 0.049$ $\chi^2 = 0.78$
	Profilparameter	14
	Zahl der Reflexe	129 ($2\theta_{max} = 50.0^\circ$, Mo-K α)
EuYb[Si ₄ N ₇]	Raumgruppe	$P6_3mc$ (Nr. 186)
	Gitterparameter	$a = 599.408(6)$ pm $c = 977.18(2)$ pm
	Gütefaktoren	$V = 304.053(7) \cdot 10^6$ pm ³ $R_P = 0.053$ $wR_P = 0.065$ $R_F = 0.032$ $R_F^2 = 0.043$ $\chi^2 = 0.60$
	Profilparameter	14
	Zahl der Reflexe	201 ($2\theta_{max} = 60.0^\circ$, Mo-K α)

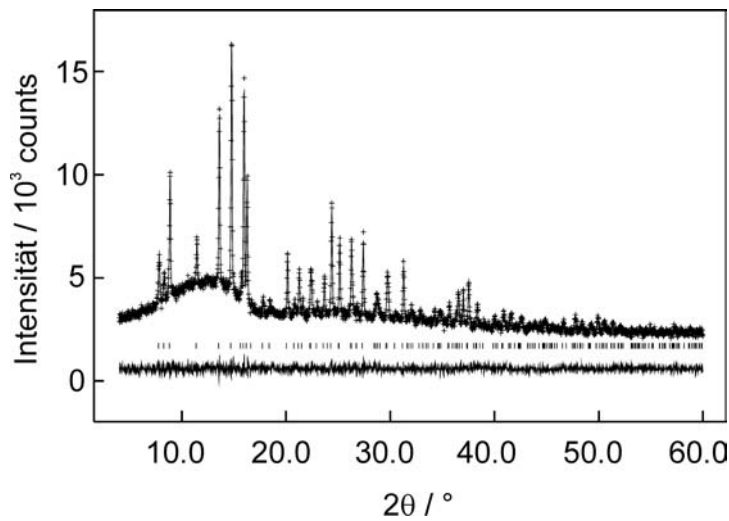


Abbildung 5-65: Beobachtetes (Kreuze) und berechnetes (Linie) Röntgenpulverdiffraktogramm sowie Differenzprofil der Rietveld-Verfeinerung von $SrYb[Si_4N_7]$ (Mo- $K\alpha$ -Strahlung). Die Reihe vertikaler Striche gibt die möglichen Reflexpositionen der verfeinerten Phase an.

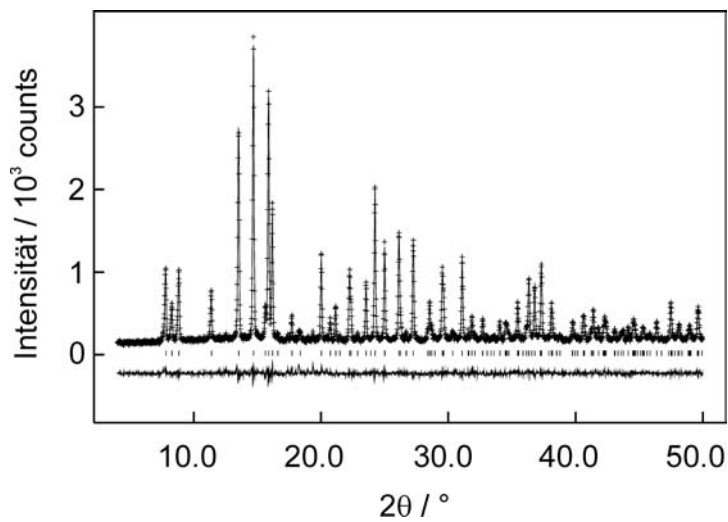


Abbildung 5-66: Beobachtetes (Kreuze) und berechnetes (Linie) Röntgenpulverdiffraktogramm sowie Differenzprofil der Rietveld-Verfeinerung von $BaYb[Si_4N_7]$ (Mo- $K\alpha$ -Strahlung). Die Reihe vertikaler Striche gibt die möglichen Reflexpositionen der verfeinerten Phase an.

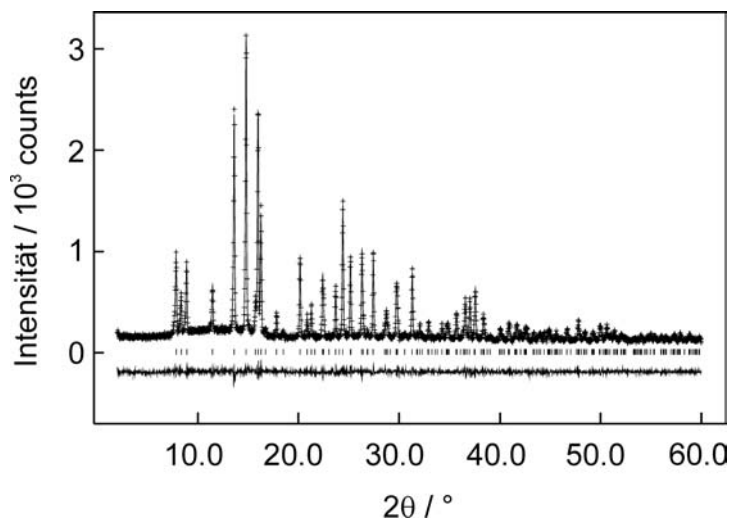


Abbildung 5-67: Beobachtetes (Kreuze) und berechnetes (Linie) Röntgenpulverdiffraktogramm sowie Differenzprofil der Rietveld-Verfeinerung von $EuYb[Si_4N_7]$ (Mo- $K\alpha$ -Strahlung). Die Reihe vertikaler Striche gibt die möglichen Reflexpositionen der verfeinerten Phase an.

5.4.4 Kristallstruktur

Die Kristallstruktur von $SrYb[Si_4N_7]$, $EuYb[Si_4N_7]$ und $BaYb[Si_4N_7]$ wurde in unserer Arbeitsgruppe von *Huppertz* anhand von Einkristalldaten gelöst.^[117–119] Sie steht in enger topologischer Verwandtschaft zum Strukturtyp von $Ho_2[Si_4N_6C]$ (siehe Kapitel 6) und kristallisiert in der Raumgruppe $P6_3mc$ (Nr. 186). Die Netzwerkstruktur von $BaYb[Si_4N_7]$ ist eine Stapel- und Defektvariante von wurztitanalogem Aluminiumnitrid AlN . Ausgehend von AlN werden durch systematisches Weglassen von Si-Atomen Sechsering-Kanäle gebildet, in denen die Metallatome vollständig geordnet zwei kristallographisch unterschiedliche Lagen besetzen.

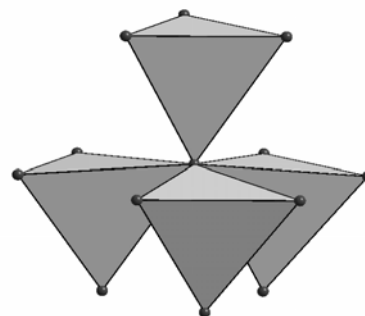
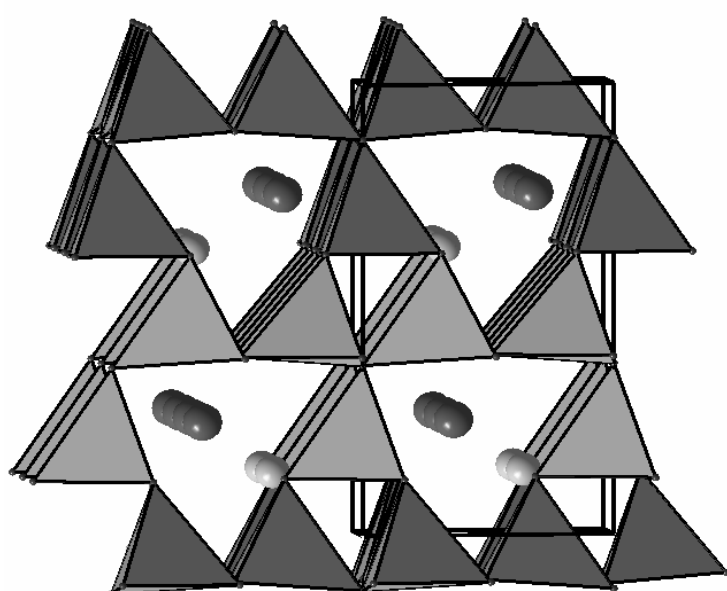


Abbildung 5-68: Links: Kristallstruktur von $BaYb[Si_4N_7]$; die SiN_4 -Tetraeder sind als geschlossene Polyeder dargestellt, Ba: hellgraue Kugeln, Yb: dunkelgraue Kugeln (Blick entlang $[100]$). Oben: Zentrale sternförmige $N(SiN_3)_4$ -Einheit.

Die Struktur wird leichter verständlich, indem man von tetraedrischen $N[SiN_3]_4$ -Einheiten ausgeht, in denen dem zentralen Stickstoffatom formal Ammoniumcharakter zukommt; diese Einheiten sind an allen Ecken über $N^{[2]}$ -Brücken mit weiteren $N[SiN_3]_4$ -Einheiten zu einem dreidimensionalen Si-N-Netzwerk verknüpft (Abbildung 5-68). Die SiN_4 -Tetraeder zeigen dabei alle in einer Richtung und führen so zu einer polaren Struktur, die durch SHG-Messungen bestätigt wurde.^[304] Gemäß ${}^3_\infty[Si_4^4N_6^2N_1^4]^{5-}$ liegen in der Struktur zweifach und vierfach verbrückende Stickstoffatome im Verhältnis 6 : 1 vor. Die Ortsparameter der drei Verbindungen sind im Anhang in Kapitel 11.5 angegeben.

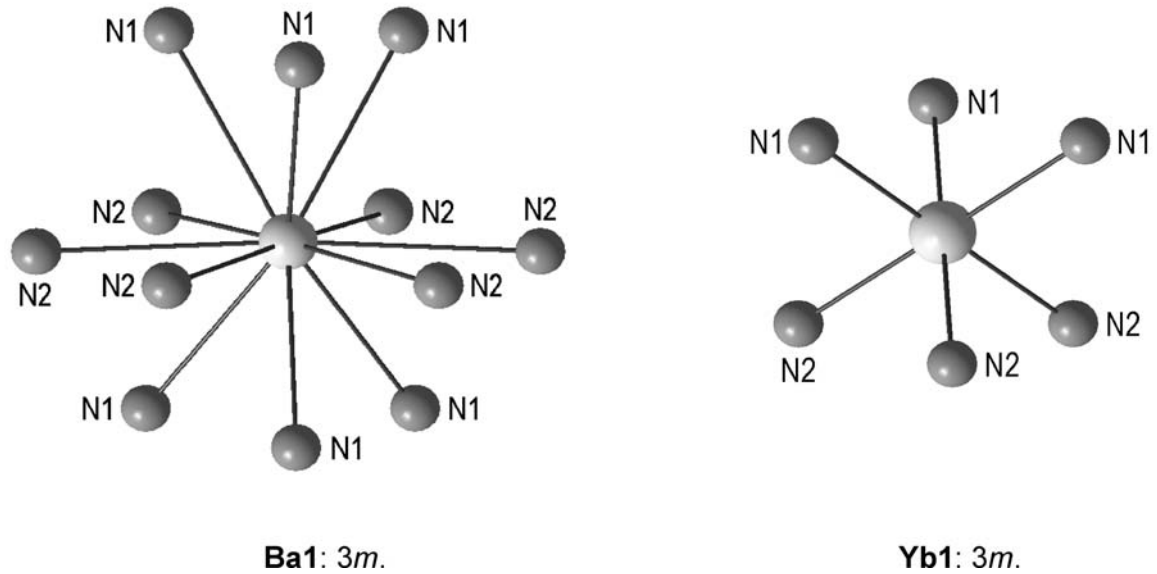


Abbildung 5-69: Koordination der Kationen in $BaYb[Si_4N_7]$ (zwölfach koordinierte Ba-Atome links, oktaedrisch koordinierte Yb-Atome rechts); die Lagesymmetrien sind angegeben.

Im Falle von $BaYb[Si_4N_7]$ liegen die Ba^{2+} -Ionen auf den größeren durch insgesamt zwölf Stickstoffatome koordinierten Plätzen, während die Yb^{3+} -Ionen auf den kleineren Positionen oktaedrisch von Stickstoff umgeben sind (Abbildung 5-69). Aus den sehr unterschiedlichen Koordinationen und Koordinations-Abständen gemäß den Tabellen 5—43 und 5—44 ist die von *Huppertz* angenommene komplette Ausordnung auf den beiden Metall-Lagen wahrscheinlich. In den isotypen Phasen $SrYb[Si_4N_7]$ und $EuYb[Si_4N_7]$ sind die Verhältnisse entsprechend.

Tabelle 5—43: Ausgewählte interatomare Abstände in den isotypen Verbindungen $MYb[Si_4N_7]$ mit $M = Sr, Ba$ basierend auf den Angaben in [117,118]. Die hochgestellten Zahlen in eckigen Klammern geben die Zahl der direkt an die N-Atome gebundenen Si-Tetraederzentren an

<i>SrYb[Si₄N₇]</i>	Sr(1) - N(1) ^[2] (3x)	293.1(3)	Yb(1) - N(1) ^[2] (3x)	227.2(3)
	- N(2) ^[2] (6x)	299.78(2)	- N(2) ^[2] (6x)	228.6(3)
	- N(1) ^[2] (3x)	305.6(3)		
	Sr(1) - Sr(1)	598.8(1)		
	Sr(1) - Yb(1)	361.8(1)		
	Yb(1) - Yb(1)	598.8(1)		
<i>BaYb[Si₄N₇]</i>	Ba(1) - N(1) ^[2] (3x)	297.7(3)	Yb(1) - N(1) ^[2] (3x)	229.4(3)
	- N(2) ^[2] (6x)	302.03(2)	- N(2) ^[2] (3x)	231.0(3)
	- N(1) ^[2] (3x)	305.2(3)		
	Ba(1) - Ba(1)	603.1(2)		
	Ba(1) - Yb(1)	369.6(1)		
	Yb(1) - Yb(1)	603.1(2)		

Tabelle 5—44: Ausgewählte interatomare Abstände in $EuYb[Si_4N_7]$ basierend auf den Angaben in [119]. Die hochgestellten Zahlen in eckigen Klammern geben die Zahl der direkt an die N-Atome gebundenen Si-Tetraederzentren an

$EuYb[Si_4N_7]$	Eu(1) - N(1) ^[2] (3x)	292.5(3)	Yb(1) - N(1) ^[2] (3x)	226.7(3)
	- N(2) ^[2] (6x)	299.47(2)	- N(2) ^[2] (6x)	228.0(3)
	- N(1) ^[2] (3x)	305.8(3)		
	Eu(1) - Eu(1)	598.2(1)		
	Eu(1) - Yb(1)	361.4(1)		
	Yb(1) - Yb(1)	598.2(1)		

5.4.5 Magnetische Eigenschaften

Sowohl Eu als auch Yb treten als zweiwertige und als dreiwertige Kationen auf. Dies hängt davon ab, ob bei der Synthese oxidierende oder reduzierende Reaktionsbedingungen vorherrschen. Nicht immer führen diese zu homovalenten Verbindungen; kürzlich wurde sowohl in $Na_5Eu_7Cl_{22}$ ^[305] als auch in den Borathalogeniden $Sr_2B_5O_9X:Yb$ ($X = Cl, Br$)^[306] Gemischtvalenz von Eu bzw. Yb beobachtet. Bei den Lanthanoid-Elementen ist die vergleichbare Stabilität zweier Oxidationsstufen ungewöhnlich. Die Ursache liegt in der Elektronenkonfiguration beider Ionen zu finden. Bei Eu ist neben der dreiwertigen Stufe (Grundzustand $Eu^{3+}: [Xe] 4f^6$) die hohe Stabilität der halbbesetzten f-Schale im Grundzustand ($Eu^{2+}: [Xe] 4f^7$) für die Existenz von Eu^{2+} verantwortlich. Im Falle von Yb konkurriert die Stabilität der paramagnetischen Yb^{3+} (Grundzustand: $[Xe] 4f^{13}$) mit der einer vollbesetzten f-Schale bei Yb^{2+} (Grundzustand: $[Xe] 4f^{14}$); daher sind Yb^{2+} diamagnetisch.

5.4.5.1 $MYb[Si_4N_{7-\delta}O_\delta]$ mit $M = Sr, Ba$

Zur Diskussion der magnetischen Eigenschaften von $MYb[Si_4N_7]$ ($M = Sr, Ba, Eu$) werden zunächst die Ergebnisse der Sr- und Ba-Phase und im anschließenden Kapitel die Ergebnisse von $EuYb[Si_4N_7]$ vorgestellt.

In den Abbildungen 5—70 bis 5—73 wird die Temperaturabhängigkeit der inversen magnetischen Suszeptibilitäten von $MYb[Si_4N_7]$ ($M = Sr, Ba$) wiedergegeben. Die beiden Verbindungen zeigen oberhalb von 150 K Curie-Weiss-Verhalten; allerdings wurde eine leicht konvexe Wölbung der Kurven beobachtet, die auf temperaturunabhängige Beiträge

hinweist. Die Anpassung der Messdaten wurde daher im gesamten Temperaturbereich mit einem modifizierten Curie-Weiss-Gesetz gemäß Gleichung 5-12^[307] vorgenommen. χ_0 repräsentiert hierbei den temperaturunabhängigen Anteil der magnetischen Suszeptibilität. Die experimentellen Daten der magnetischen Messungen werden in Tabelle 5—45 zusammengefasst.

$$\chi = \chi_0 + \frac{C}{T - \Theta}$$

Gleichung 5-12

- χ magnetische Suszeptibilität bei der Temperatur T
 χ_0 magnetische Suszeptibilität (temperatur-unabhängiger Teil)
 C Curie-Konstante
 Θ paramagnetische Curie-Temperatur

Gemäß der ionischen Formulierung $Sr^{2+}Yb^{3+}[Si_4N_7]^{5-}$ sind die Yb^{3+} -Ionen (Konfiguration $[Xe] 4f^{13}$) die alleinigen Träger des magnetischen Momentes. Für das freie Ion Yb^{3+} erwartet man ein paramagnetisches Moment von $4.54 \mu_B$.^[69] Die gemessenen magnetischen Momente pro Formeleinheit liegen jedoch mit $3.03(2) \mu_B$ für $SrYb[Si_4N_7]$ bzw. $2.73(2) \mu_B$ für $BaYb[Si_4N_7]$ deutlich unter diesem Erwartungswert. Zur Erklärung bieten sich zwei Modelle an. Zum einen könnte die Lage, auf der die Yb^{3+} liegen, teilbesetzt sein oder zum anderen diese Lage mit diamagnetischen Yb^{2+} (abgeschlossene f-Schale gemäß $[Xe] 4f^{14}$) gemischt besetzt sein. Durch das Fehlen positiver Ladung ergibt sich zwangsläufig die Notwendigkeit einer Ladungskompensation im anionischen Gitter. Auch hier bieten sich zwei denkbare Erklärungen an: entweder sind einige der Stickstoff-Lagen teilbesetzt oder zum Teil mit Sauerstoff besetzt.

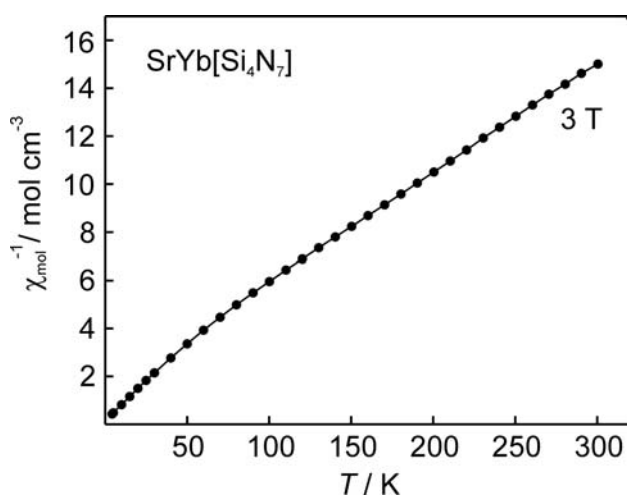


Abbildung 5-70: Magnetische Messungen an $SrYb[Si_4N_7]$; Auftragung der inversen magnetischen Suszeptibilität gegen die Temperatur im Bereich von 2 bis 300 K.

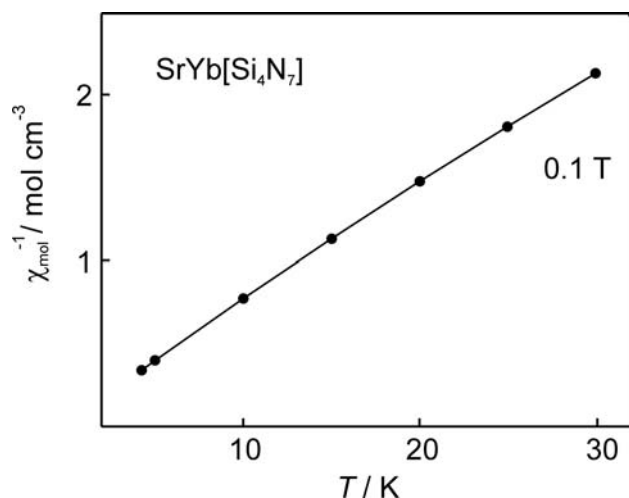


Abbildung 5-71: Tieftemperaturausschnitt der magnetischen Messungen an $SrYb[Si_4N_7]$; Auftragung der inversen magnetischen Suszeptibilität gegen die Temperatur bei 0.1 T .

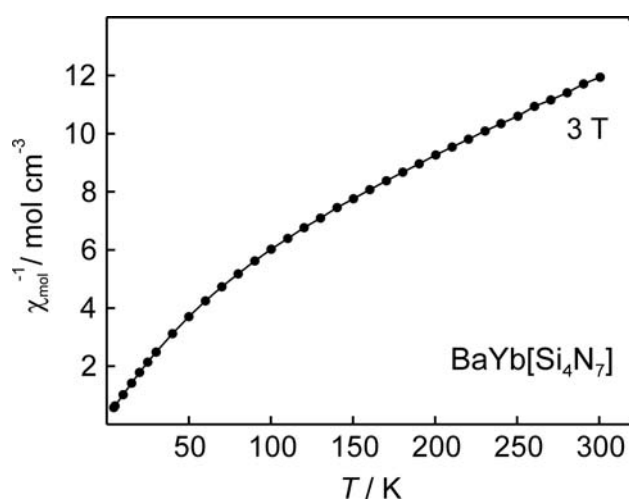


Abbildung 5-72: Magnetische Messungen an $BaYb[Si_4N_7]$; Auftragung der inversen magnetischen Suszeptibilität gegen die Temperatur im Bereich von 2 bis 300 K .

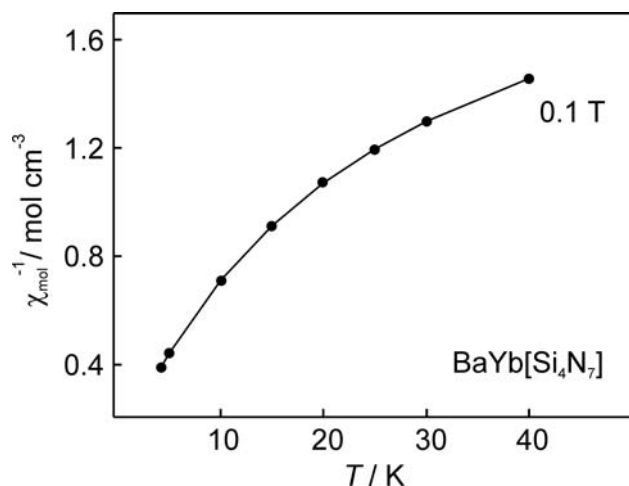


Abbildung 5-73: Tieftemperaturausschnitt der magnetischen Messungen an $BaYb[Si_4N_7]$; Auftragung der inversen magnetischen Suszeptibilität gegen die Temperatur bei 0.1 T .

Für die erwähnte Teilbesetzung der Schweratomlage gibt es keinerlei röntgenographische Hinweise (Kapitel 5.4.3). Daher ist hier tatsächlich von einer Mischbesetzung Yb^{3+}/Yb^{2+} auszugehen. Auch für eine Unterbesetzung der N-Lagen finden sich keine röntgenographischen Hinweise, wobei bei diesen wegen ihrer deutlich kleineren Elektronenzahl die Signifikanz nicht so gegeben ist wie bei den Schweratomlagen. Allerdings sind die als Edukte verwendeten Metalle häufig durch Sauerstoffspuren verunreinigt, und es erscheint

sehr wahrscheinlich, dass somit geringe Mengen Sauerstoff ins Gitter an Stelle der Stickstoffatome eingebaut werden und das entstehende Ladungsdefizit durch Yb^{2+} -Ionen kompensiert wird. Die vorstehende Argumentation wird durch erste Rechnungen an diesen Phasen auf DFT-Niveau bestätigt.^[308] Somit ergeben sich als allgemeine Formulierung die neuen Summenformeln $SrYb^{III}_{1-x}Yb^{II}_x[Si_4N_{7-x}O_x]$ mit $x \approx 0.33$ und $BaYb^{III}_{1-x}Yb^{II}_x[Si_4N_{7-x}O_x]$ mit $x \approx 0.40$; die angegebenen Werte für x wurden aus den ermittelten magnetischen Momenten relativ zu den maximal zu erwartenden berechnet (Tabelle 5—47). Die bestimmte Phasenbreite x dürfte somit etwas überschätzt sein, weil die experimentell gemessenen magnetischen Momente meist unter den theoretischen Momenten der freien Ionen liegen.^[69]

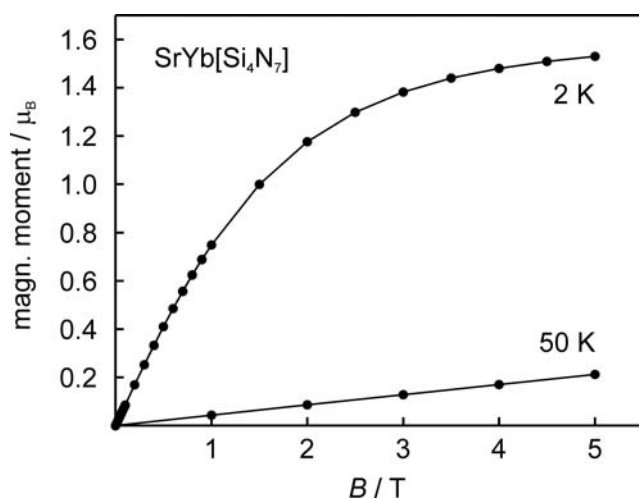


Abbildung 5-74: Magnetische Messungen an $SrYb[Si_4N_7]$; Auftragung der Magnetisierungs-isothermen gegen das Magnetfeld bis 5 T.

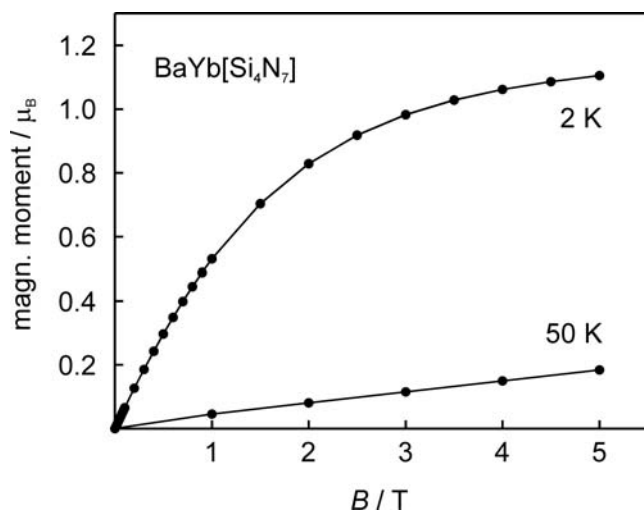


Abbildung 5-75: Magnetische Messungen an $BaYb[Si_4N_7]$; Auftragung der Magnetisierungs-isothermen gegen das Magnetfeld bis 5 T.

Abbildungen 5—74 und 5—75 zeigen die Magnetisierungskurven von $SrYb[Si_4N_7]$ und $BaYb[Si_4N_7]$. Beide Kurven verlaufen bei 50 K linear und erreichen bei einem Magnetfeld von 5 T einen für paramagnetische Proben typischen Maximalwert von $0.2 \mu_B$. Nimmt man die Kurven bei 2 K auf, findet man aber einen stärkeren Anstieg der Magnetisierung, obwohl die Suszeptibilitätsmessungen keinen Hinweis auf magnetische Ordnung bis 2 K geliefert haben. Offenbar richtet sich aber dennoch ein Teil der Spins parallel aus. Bei einem Feld von 5 T

wurden $1.53(2) \mu_B$ für $SrYb[Si_4N_7]$ und $1.11(2) \mu_B$ für $BaYb[Si_4N_7]$ gemessen. Diese Werte liegen gleichwohl ganz deutlich unter dem für eine völlige Sättigung zu erwartenden Moment von $\mu_{sm(calc)} = 4 \mu_B/Yb$.

Tabelle 5—45: Magnetische Daten von $MYb[Si_4N_7]$ ($M = Sr, Ba$): μ_{exp} : experimentelles magnetisches Moment pro Formeleinheit; χ_O : temperaturunabhängiger Anteil der Suszeptibilität; Θ : paramagnetische Curie-Temperatur (Weiss-Konstante); $\mu_{sm(exp)}$: experimentell erhaltene Sättigungsmagnetisierung pro Formeleinheit (FE)

<i>Verbindung</i>	$\mu_{exp} / \mu_B FE^{-1}$	$\chi_O / m^3 mol^{-1}$	Θ / K	$\mu_{sm(exp)} / \mu_B FE^{-1}$
$SrYb[Si_4N_7]$	3.03(2)	$23(1) \cdot 10^{-9}$	-2.1(1)	1.53(2)
$BaYb[Si_4N_7]$	2.73(2)	$50(1) \cdot 10^{-9}$	-2.7(1)	1.11(2)

5.4.5.2 $EuYb[Si_4N_{7-\delta}O_\delta]$

$EuYb[Si_4N_7]$ enthält unter Annahme der ionischen Formulierung $Eu^{2+}Yb^{3+}[Si_4N_7]^{5-}$ zwei unterschiedlich magnetisch aktive Ionen, Eu^{2+} ($[Xe] 4f^7$) und Yb^{3+} . Bei dieser Problemstellung erschien es zweckmäßig, zunächst den Oxidationszustand eines der beiden Ionen eindeutig zu bestimmen. Zur Bestimmung des Oxidationszustands von Eu bietet sich die ^{151}Eu -Mößbauer-Spektroskopie an. Abbildung 5-76 zeigt die ^{151}Eu -Mößbauer-Spektren bei 296 und 78 K gegen die Referenz EuF_3 . Beide Spektren konnten sehr gut mit einer einzelnen Europium-Resonanz bei $-12.97(3) \text{ mm s}^{-1}$ bei 296 K bzw. $-12.83(3) \text{ mm s}^{-1}$ bei 78 K angepasst werden. Die bestimmten Linienbreiten lagen bei $2.8(2) \text{ mm s}^{-1}$ (296 K) bzw. $2.6(1) \text{ mm s}^{-1}$ (78 K). Bei der Isomerieverschiebung von $\delta = 0$ konnte kein Signal, das auf dreiwertiges Europium hinweisen würde, detektiert werden. Somit liegen eindeutig ausschließlich Eu^{2+} -Ionen vor. Die Ergebnisse belegen zusätzlich die Ausordnung von Eu und Yb; lägen die Eu auf beiden Lagen vor, müssten aufgrund der sehr unterschiedlichen Koordinationsabstände zwei unterschiedliche Resonanzen zu messen sein. Die Isomerieverschiebung ist kleiner als die für $Eu_2[Si_5N_8]$ gefundene von $\delta = -11.82(5) \text{ mm s}^{-1}$ (siehe Kapitel 4.1.5.2) und deutet auf weniger kovalente chemische Umgebung hin; verglichen mit $Eu_2[Si_5N_8]$ sind die Abstände $Eu-N$ in $EuYb[Si_4N_7]$ größer und somit scheinen die Wechselwirkungen $Eu-N$ mehr elektrostatischer Natur zu sein.

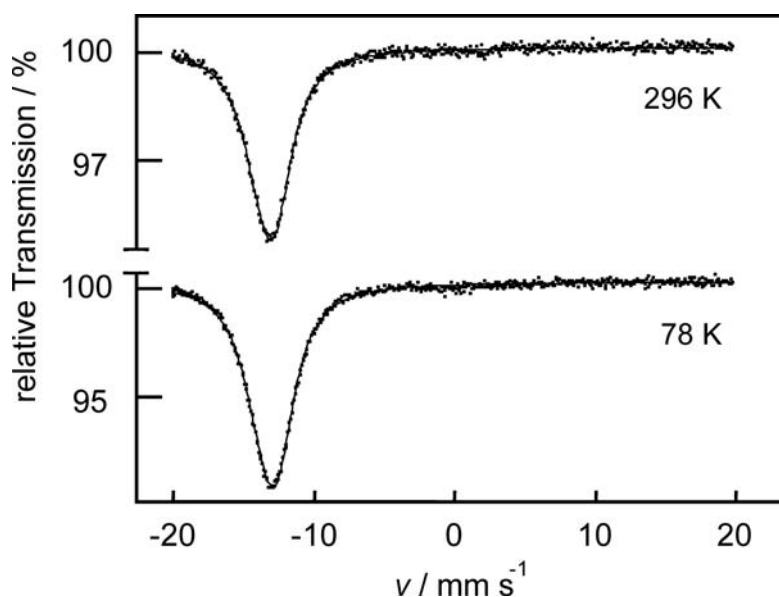


Abbildung 5-76: Gemessene und simulierte ^{151}Eu -Mößbauer-Spektren von $\text{EuYb[Si}_4\text{N}_7]$ bei 296 und 78 K (Referenz: EuF_3).

In Abbildung 5-77 wird die Temperaturabhängigkeit der inversen magnetischen Suszeptibilitäten von $\text{EuYb[Si}_4\text{N}_7]$ wiedergegeben. Einen Tieftemperaureausschnitt zeigt Abbildung 5-78. Die Verbindung zeigt oberhalb von 150 K Curie-Weiss-Verhalten; allerdings wurde auch für $\text{EuYb[Si}_4\text{N}_7]$ eine leicht konvexe Wölbung der Kurve beobachtet, die auf temperaturunabhängige Beiträge hinweist. Die Anpassung der Messdaten wurde daher im gesamten Temperaturbereich mit einem modifizierten Curie-Weiss-Gesetz gemäß Gleichung 5-12 vorgenommen. χ_0 repräsentiert hierbei den temperaturunabhängigen Anteil der magnetischen Suszeptibilität. In Tabelle 5—46 sind die experimentell bestimmten Werte aufgeführt. Die Messung bei einem Feld von 3 T zeigt keinen Knick bei etwa 70 K, der Temperatur, bei der EuO ferromagnetisch ordnet.^[160–162] Unter der Annahme der eindeutig nachgewiesenen Eu^{2+} - und ausschließlich vorliegenden Yb^{3+} -Ionen mit den theoretisch zu erwartenden Suszeptibilitäten^[69] der freien Ionen von $7.94 \mu_B/\text{Eu}^{2+}$ bzw. $4.54 \mu_B/\text{Yb}^{3+}$ ist ein Gesamtmoment von $12.48 \mu_B$ pro Formeleinheit zu erwarten. Der tatsächlich in $\text{EuYb[Si}_4\text{N}_7]$ gemessene Wert von $9.17 \mu_B$ ist aber viel kleiner. Subtrahiert man hiervon das magnetische Moment freier Eu^{2+} -Ionen, liegt das magnetische Moment bei $1.2 \mu_B/\text{Yb}$, etwas niedriger als in $\text{SrYb[Si}_4\text{N}_7]$ und $\text{BaYb[Si}_4\text{N}_7]$.

Abbildung 5-79 zeigt das Magnetisierungsverhalten von $\text{EuYb[Si}_4\text{N}_7]$ bei 50 und 2 K. Bei 50 K beobachtet man analog zu $\text{SrYb[Si}_4\text{N}_7]$ und $\text{BaYb[Si}_4\text{N}_7]$ einen linearen Anstieg der Kurve. Eine steiler ansteigende Kurve findet man bei 2 K mit einer Sättigungsmagnetisierung von $7.59(2) \mu_B$ pro Formeleinheit. Dieser Wert liegt etwas über dem maximal möglichen von $7 \mu_B/\text{Eu}$. Das hierüber hinaus gehende magnetische Moment ist den Yb-Ionen zuzurechnen. Es überrascht nicht, dass dieses kleiner als in $\text{SrYb[Si}_4\text{N}_7]$ und $\text{BaYb[Si}_4\text{N}_7]$ ausfällt, zumal schon das auf Yb entfallende paramagnetische Moment in $\text{EuYb[Si}_4\text{N}_7]$ deutlich kleiner als in den anderen Verbindungen ist (Tabelle 5—47).

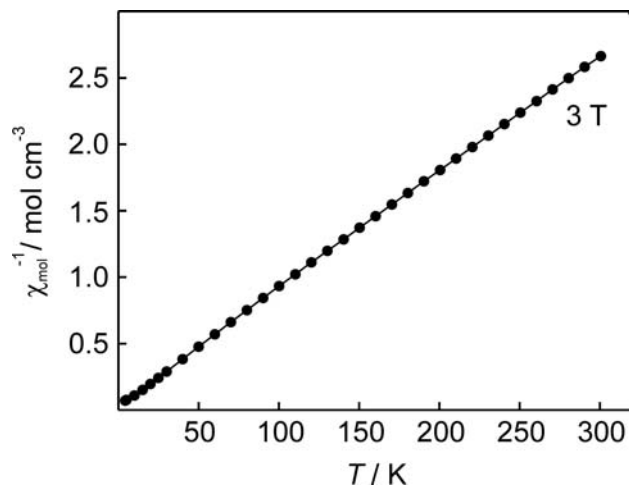


Abbildung 5-77: Magnetische Messungen an $EuYb[Si_4N_7]$; Auftragung der inversen magnetischen Suszeptibilität gegen die Temperatur im Bereich von 2 bis 300 K.

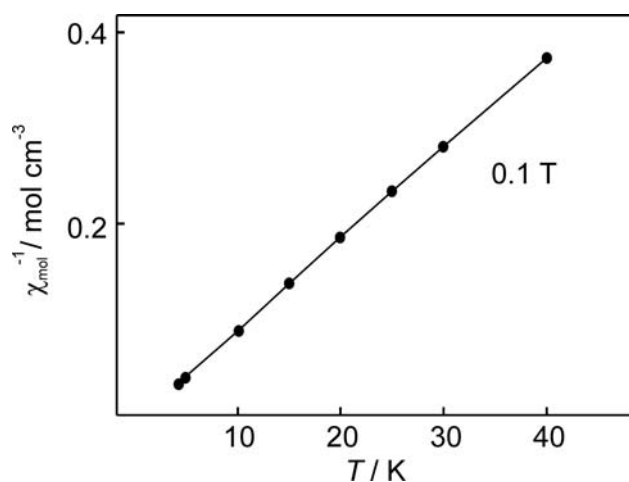


Abbildung 5-78: Tieftemperaureausschnitt der magnetischen Messungen an $EuYb[Si_4N_7]$; Auftragung der inversen magnetischen Suszeptibilität gegen die Temperatur bei 0.1 T.

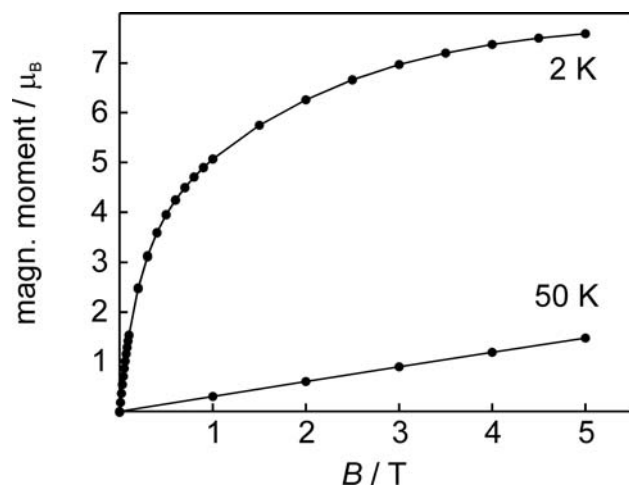


Abbildung 5-79: Magnetische Messungen an $EuYb[Si_4N_7]$; Auftragung der Magnetisierungsisothermen gegen das Magnetfeld bis 5 T.

Tabelle 5—46: Magnetische Daten von $EuYb[Si_4N_7]$: μ_{exp} : experimentelles magnetisches Moment pro Formeleinheit; χ_0 : temperaturunabhängiger Anteil der Suszeptibilität; Θ : paramagnetische Curie-Temperatur (Weiss-Konstante); $\mu_{\text{sm(exp)}}$: experimentell erhaltene Sättigungsmagnetisierung pro Formeleinheit (FE)

	$\mu_{\text{exp}} / \mu_B \text{ FE}^{-1}$	$\chi_0 / \text{m}^3 \text{ mol}^{-1}$	Θ / K	$\mu_{\text{sm(exp)}} / \mu_B \text{ FE}^{-1}$
$EuYb[Si_4N_7]$	9.17(2)	$-132(1) \cdot 10^{-9}$	-4.9(2)	7.59(2)

Analog zu $SrYb[Si_4N_7]$ und $BaYb[Si_4N_7]$ müssen somit die Yb-Ionen gemischtvalent gemäß der Formulierung $EuYb^{III}_{1-x}Yb^{II}_x[Si_4N_{7-x}O_x]$ mit $x \approx 0.73$ vorliegen. Zur Kompensation dürften auch hier O-Atome einen entsprechenden Teil der N-Atome ersetzen. In einer zweiten vermessenen Probe von $EuYb^{III}_{1-x}Yb^{II}_x[Si_4N_{7-x}O_x]$ wurde das paramagnetische Moment zu $9.37(2) \mu_B$ pro Formeleinheit und die maximale Magnetisierung bei 2 K und 5 T zu $8.5(1) \mu_B$ pro Formeleinheit bestimmt. Die bestimmte Phasenbreite x dürfte etwas überschätzt sein, weil die experimentell gemessenen magnetischen Momente meist unter den theoretischen Momenten der freien Ionen liegen.^[69]

Tabelle 5—47: Phasenbreite x für $MYb^{III}_{1-x}Yb^{II}_x[Si_4N_{7-x}O_x]$ ($M = Sr, Ba, Eu$); angegeben sind die theoretisch zu erwartenden sowie die experimentell ermittelten magnetischen Momente pro Formeleinheit (FE) und die sich hieraus ergebende Phasenbreite x

	$\mu_{\text{exp}} / \mu_B \text{ FE}^{-1}$	$\mu_{\text{theo}} / \mu_B \text{ FE}^{-1}$	x
$SrYb^{III}_{1-x}Yb^{II}_x[Si_4N_{7-x}O_x]$	3.03(2)	4.54	0.333(3)
$BaYb^{III}_{1-x}Yb^{II}_x[Si_4N_{7-x}O_x]$	2.73(2)	4.54	0.399(3)
$EuYb^{III}_{1-x}Yb^{II}_x[Si_4N_{7-x}O_x]$	9.17(2)	12.48	0.729(3)
$EuYb^{III}_{1-x}Yb^{II}_x[Si_4N_{7-x}O_x]$	9.37(2)	12.48	0.685(3)

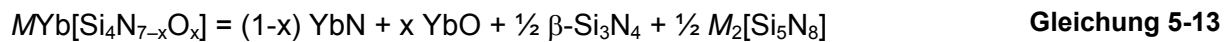
Gemäß Tabelle 5—47 umfasst die maximal beobachtete Phasenbreite der in dieser Arbeit vermessenen Proben unter Annahme der tatsächlichen Existenz der reinen Nitridosilicate das Intervall $x \in [0|0.729(3)]$. Der maximal erreichbare Wert für x sollte bei 1 liegen, denn dann lägen neben den Sr^{2+} , Ba^{2+} bzw. Eu^{2+} - nur noch Yb^{2+} -Ionen vor. Yb^{2+} -Ionen sind mit 102 pm deutlich größer als Yb^{3+} -Ionen (87 pm),^[179] somit sollte sich die Gemischtvalenz auch in den Gitterparametern der drei isotypen Verbindungen niederschlagen. Dies ist der Fall; die Volumina der Elementarzellen werden um 0.4 % ($BaYb[Si_4N_7]$) bzw. 0.8 % ($SrYb[Si_4N_7]$ und $EuYb[Si_4N_7]$) relativ zu den bei *Huppertz* beschriebenen mutmaßlich reinen Nitridosilicaten größer (Kapitel 5.4.3). Die relative Änderung fällt für $BaYb[Si_4N_7]$ am geringsten aus, weil die sehr großen Ba^{2+} -Ionen verglichen mit den Sr^{2+} - bzw. Eu^{2+} -Ionen ohnehin zu einem aufgeweiteten Gitter führen und sich der größere Platzbedarf der Yb^{2+} -Ionen nicht so stark bemerkbar macht.

In Silicaten, die aus SiO_4 -Tetraedern aufgebaut sind, sind die O-Atome maximal an zwei Si-Atome gebunden. Es erscheint sehr unwahrscheinlich, dass die statistisch in $MYb^{III}_{1-x}Yb^{II}_x[Si_4N_{7-x}O_x]$ mit $M = Sr, Ba, Eu$ dotierten O-Atome auf den vierfach durch Si koordinierten Lagen der $N^{[4]}$ -Atome positioniert werden; die in das anionische Netzwerk dotierten O-Atome dürften somit $N^{[2]}$ -Atome gemäß ${}^3_{\infty}[Si_4^{[4]}N_{6-x}^{[2]}O_x^{[2]}N_1^{[4]}]^{(5-x)-}$ substituieren.

5.4.6 Gitterenergetische Rechnungen nach dem MAPLE-Konzept

Rechnungen nach dem MAPLE-Konzept,^[201–203] die ausschließlich die elektrostatischen Wechselwirkungen in einem Ionenkristall berücksichtigen, reagieren sehr sensibel auf Ladungsverschiebungen im Kristallgitter. Unter Annahme der Gemischtvalenz von Yb wurde bei den in Tabelle 5–48 gezeigten Rechnungen mit gemittelten Ladungen der $Yb^{(3-x)+}$ -Ionen und einer auf beiden $N^{[2]}$ -Lagen statistisch verteilten O-Dotierung gerechnet.

Tabelle 5–48 zeigt die partiellen MAPLE-Werte aller in $MYb^{III}_{1-x}Yb^{II}_x[Si_4N_{7-x}O_x]$ mit $M = Sr, Ba, Eu$ vorkommenden Ionen im Vergleich zu denen bei *Huppertz* beschriebenen reinen Nitridosilicaten ($x = 0$). Alle berechneten Werte liegen in den jeweiligen Erwartungsbereichen. Die Aussage, ob das gesamte Strukturmodell elektrostatisch konsistent ist, entnimmt man dem Gesamt-MAPLE-Wert, der sich additiv aus den MAPLE-Werten bereits bekannter und wohldefinierter und -charakterisierter Verbindungen ergeben muss. Hier dienen gemäß Gleichung 5-13 YbN , YbO , $\beta-Si_3N_4$ und $M_2[Si_5N_8]$ ($M = Sr, Ba, Eu$) als Grundlage (kristallographische Daten: YbN : Lit. [309], $\beta-Si_3N_4$: Lit. [253], $M_2[Si_5N_8]$ mit $M = Sr, Ba$: Lit. [123], bzw. $Eu_2[Si_5N_8]$: Lit. [119]).



Für hypothetisches YbO wurde nach Gleichung 5-14 aus $YbCl_2$,^[310] $SrCl_2$,^[311] und SrO ^[312] ein MAPLE-Wert von 3317 kJ mol^{-1} berechnet.



Die sich ergebenden Abweichungen der Gesamt-MAPLE-Werte der gemischtvalenten Verbindungen ($x \neq 0$) sind mit denen bei *Huppertz* beschriebenen homovalenten ($x = 0$) vergleichbar. In den vorgestellten Verbindungen sind die Bindungslängen Si-N sehr inhomogen verteilt; deshalb ist das MAPLE-Konzept hier weniger genau. Hinzu kommt, dass die nach den Ergebnissen der magnetischen Messungen angenommenen Phasenbreiten x tendenziell zu hoch liegen dürften, weil die bei magnetischen Messungen erhaltenen Momente meist etwas unter den theoretisch zu erwartenden liegen (Kapitel 5.4.5).

Tabelle 5—48: Madelunganteil an der Gitterenergie in $MYb_{1-x}^{III}Yb_x^{II}[Si_4N_{7-x}O_x]$ ($M = Sr, Ba, Eu$) mit den in dieser Arbeit ermittelten Werten für x ; angegeben sind die ermittelten partiellen MAPLE-Werte in kJ mol^{-1} für alle Ionen auf den jeweiligen Lagen (Wyckoff-Symbol) sowie die typischen Wertebereiche für alle Ionen; anschließend wird der Gesamt-MAPLE-Wert in kJ mol^{-1} von $MYb_{1-x}^{III}Yb_x^{II}[Si_4N_{7-x}O_x]$ ($M = Sr, Ba, Eu$) mit der Summe der MAPLE-Werte bekannter Verbindungen verglichen ($\Delta =$ Abweichung); den Daten der gemischt valenten Verbindungen ($x \neq 0$) werden die Ergebnisse der homovalenten Verbindungen ($x = 0$) gegenübergestellt

Wyckoff-Symbol	$Yb^{(3-x)+}$ (1)	M^{2+} (1)	Si^{4+} (1)	Si^{4+} (2)	$(N/O)^{2(3-x/6)-}$ (1)	$(N/O)^{2(3-x/6)-}$ (2)	$N^{(4)3-}$ (3)	Gesamt-MAPLE	MAPLE (Gleichung 5-13)
	2b	2b	2a	6c	6c	6c	2a		
$SrYb[Si_4N_{6.67}O_{0.33}]$ ($x = 0.33$)	4259	1780	9753	9448	5287	5358	5925	82033 $\Delta = 1.2\%$	83013
$SrYb[Si_4N_7]$ ($x = 0$)	5134	1791	9837	9531	5473	5540	5895	84328 $\Delta = 1.1\%$	85267
$BaYb[Si_4N_{6.60}O_{0.40}]$ ($x = 0.40$)	4024	1761	9677	9404	5246	5275	5854	81129 $\Delta = 1.5\%$	82359
$BaYb[Si_4N_7]$ ($x = 0$)	5063	1774	9778	9506	5473	5494	5816	83873 $\Delta = 1.4\%$	85020
$EuYb[Si_4N_{6.27}O_{0.73}]$ ($x = 0.73$)	3314	1769	9652	9340	5063	5140	5977	79424 $\Delta = 1.5\%$	80657
$EuYb[Si_4N_7]$ ($x = 0$)	5155	1795	9837	9523	5473	5540	5908	84336 $\Delta = 1.2\%$	85326
$EuYb[Si_4N_{6.27}O_{0.73}]$ ($x = 0.73$ auf N(3))	3405	1831	9463	9277	5407	5509	3985 für (O/N) ^{(4)2.27-}	79266 $\Delta = 1.7\%$	80657

Typische partielle MAPLE-Werte (in kJ mol^{-1}): Yb^{2+} : 1700 – 2300; Yb^{3+} : 4500 – 6000; Sr^{2+} : 1500 – 2100; Ba^{2+} : 1500 – 2000; Eu^{2+} : 1500 – 2100; Sr^{4+} : 9000 – 10200; N^{3-} : 5000 – 6000; O^{2-} : 1800 – 2800.

Prinzipiell könnte sich der eingebaute O-Anteil auch auf der Lage des vierfach durch Si koordinierten N(3) lokalisieren lassen. Die für dieses Modell berechneten MAPLE-Werte sind schlechter; als Beispiel werden die Ergebnisse der Rechnung an $EuYb[Si_4N_{6.27}O_{0.73}]$ in Tabelle 5—48 aufgeführt. Diese Argumentation wird auch durch DFT-Rechnungen gestützt, die eindeutig auf eine statistisch über alle $N^{[2]}$ -Lagen verteilte O-Dotierung hinweisen.^[308]

5.4.7 Zusammenfassung

In den Verbindungen $MYb[Si_4N_7]$ mit $M = Sr, Ba$ finden sich Sr^{2+} - und Ba^{2+} -Ionen; ^{151}Eu -Mößbauer-Messungen zeigen, dass in $EuYb[Si_4N_7]$ ausschließlich Eu^{2+} -Ionen vorliegen. Die röntgenographischen Untersuchungen liefern keine Hinweise für eine Teilbesetzung der Metall-Lagen, sondern ergeben eine mit den Ergebnissen der magnetischen Messungen in Einklang stehende leichte Aufweitung der Elementarzellen. Die gemessenen magnetischen Momente erfordern die Gemischtvalenz von Yb; die im Netzwerk des polymeren Anions dadurch notwendige Ladungskompensation erfolgt sehr wahrscheinlich durch die partielle Substitution der in der Struktur enthaltenen $N^{[2]}$ -Atome durch $O^{[2]}$ -Atome. Die hierfür benötigten Spuren Sauerstoff stammen aus den als Edukt verwendeten leicht mit Sauerstoff kontaminierten Metallen.

6 Die Carbidonitridosilicate $Ln_2[Si_4N_6C]$ mit $Ln = Tb, Ho, Er$

6.1 Einleitung

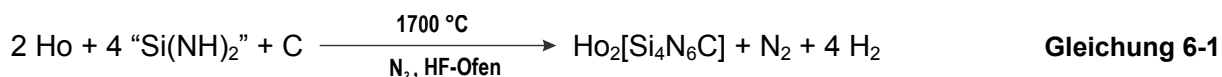
Kürzlich wurden in unserer Arbeitsgruppe von *Huppertz* quartäre $N^{[4]}$ -Atome, die vier tetraedrisch umgebende Siliciumatome miteinander verknüpfen, in den nicht-zentrosymmetrisch kristallisierenden Nitridosilicaten $MYb[Si_4N_7]$ mit $M = Sr, Ba, Eu$ ^[117–119] sowie von *Jeitschko* et al. in Oxonitridosilicaten des Typs $Er_6[Si_{11}N_{20}O]$ ^[133] nachgewiesen. Erfahrungsgemäß bestehen Nitridosilicat-Netzwerke aus positiv polarisierten Si und negativ polarisierten N Atomen; im ungewöhnlichen Strukturmotiv NSi_4 jedoch weist das Stickstoffatom eine positive Formalladung und somit Ammoniumcharakter auf.

Es erschien vielversprechend, dieses vierfach verbrückende Stickstoffatom durch Kohlenstoff analog einer Bindungssituation, wie man sie im Siliciumcarbid findet, zu ersetzen. Weil die Si–C–Bindung kovalenter als eine Si–N–Bindung ist, sollte dieser Austausch zu noch besseren mechanischen Eigenschaften führen. Bislang konnte noch kein kristallines Si–N–C–Netzwerk, das negativ polarisierten Kohlenstoff enthält, dargestellt und charakterisiert werden. Allerdings wurden kürzlich die formal positiv polarisierten Kohlenstoff enthaltenden Siliciumcarbodiimide SiC_2N_4 und Si_2CN_4 charakterisiert. Diese Verbindungen weisen strukturelle Verwandtschaft zu SiO_2 bzw. Si_2N_2O auf, indem man die Sauerstoffatome formal durch isolobale Carbodiimid-Gruppierungen $[CN_2]^{2-}$ ersetzt.^[156,157]

In den im folgenden vorgestellten Verbindungen ist es zum ersten Mal gelungen, negativ polarisierten Kohlenstoff definiert in ein Si–N–Netzwerk einzuführen. Der Vorschlag, die neue Verbindungsklasse als Carbidonitridosilicate zu bezeichnen, steht im Einklang mit der bisherigen Nomenklatur Kohlenstoff enthaltender Festkörperverbindungen; positiv polarisierter Kohlenstoff wird demnach stets mit dem Präfix „carbo“ und negativ polarisierter mit dem Präfix „carbido“ bzw. in binären Verbindungen mit der Endung „carbido“ gekennzeichnet. Als Beispiele seien die bereits genannten Carbodiimide für positiv und Carbidonitridoborate^[158] für negativ polarisierten Kohlenstoff angeführt.

6.2 Synthese

Zur Herstellung von $Ho_2[Si_4N_6C]$ wurden in der Glove-Box 44.8 mg (0.272 mmol) Holmium, 50.0 mg Siliciumdiimid (0.862 mmol) sowie 1.2 mg (0.10 mmol) Graphit innig miteinander vermengt und in einen Graphittiegel übergeführt. Die Synthese erfolgte im Hochfrequenzofen unter Stickstoffatmosphäre. Das Gemenge wurde zunächst in 5 min auf 900 °C erwärmt, dort 25 min gehalten, bevor in 12 h weiter auf 1600 °C erhitzt wurde. Innerhalb von 30 h wurde die Temperatur auf 1700 °C erhöht und anschließend wurde in 30 min auf Raumtemperatur abgeschreckt. $Ho_2[Si_4N_6C]$ wurde als grobkristallines Produkt gemäß Gleichung 6-1 phasenrein erhalten und erscheint je nach Art des einfallenden Lichtes rosa (Kunstlicht einer Leuchtstoffröhre) oder hellgelb (Sonnenlicht).



Die Synthese der isotypen Verbindungen $Tb_2[Si_4N_6C]$ und $Er_2[Si_4N_6C]$ erfolgte nach einer analogen Vorschrift. Die jeweiligen Einwaagen sowie die maximalen Synthesetemperaturen werden in Tabelle 6—1 aufgeführt.

Tabelle 6—1: Einwaagen und Reaktionsbedingungen der zu $Ho_2[Si_4N_6C]$ isotypen Carbidonitridosilicate

Verbindung	Einwaagen	Reaktionsbedingungen
$Tb_2[Si_4N_6C]$	$m(\text{Tb}) = 39.5 \text{ mg}$ (0.249 mmol) $m(\text{„Si(NH)}_2\text{“}) = 58.6 \text{ mg}$ (1.01 mmol) $m(\text{C}) = 19.5 \text{ mg}$ (1.62 mmol)	Synthese unter Stickstoff im Hochfrequenzofen (W-Tiegel) bei einer Maximaltemperatur von 1600 °C
$Er_2[Si_4N_6C]$	$m(\text{Er}) = 42.0 \text{ mg}$ (0.251 mmol) $m(\text{„Si(NH)}_2\text{“}) = 99.0 \text{ mg}$ (1.71 mmol) $m(\text{C}) = 17.0 \text{ mg}$ (1.42 mmol)	Synthese unter Stickstoff im Hochfrequenzofen (W-Tiegel) bei einer Maximaltemperatur von 1650 °C

Die Elementaranalyse (Mikroanalytisches Labor Pascher, Remagen) von $Ho_2[Si_4N_6C]$ ergab eine gute Übereinstimmung der erwarteten mit den tatsächlich gefundenen Gewichtsanteilen der jeweiligen Elemente (erwartete Werte in Klammern): Ho 61.6 Gew.-% (61.4), Si 20.0 (20.8), N 15.5 (15.6), C 2.0 (2.2). Die EDX-Analysen von $Tb_2[Si_4N_6C]$ und $Er_2[Si_4N_6C]$ bestätigen im Rahmen ihrer Messgenauigkeit die Zusammensetzung der Phasen. Der Ln^{3+} -Gehalt aller drei Phasen wurde zudem durch magnetische Messungen bestätigt (vgl. Kap. 6.9).

6.3 Kristallstrukturanalyse von $Ho_2[Si_4N_6C]$

Zur Strukturbestimmung wurde unter einem Polarisationsmikroskop ein geeigneter Einkristall von $Ho_2[Si_4N_6C]$ ausgewählt. Die Sammlung der Intensitätsdaten erfolgte an einem Kappa-CCD-Flächendetektor-Diffraktometer mit Drehanode (Fa. Nonius, Karlsruhe) an einem Einkristall der Größe $0.150 \times 0.050 \times 0.040 \text{ mm}^3$. Aus den beobachteten Bedingungen für das systematische Auftreten von Beugungsreflexen ($h0l$ mit $l = 2n$, $0k0$ mit $k = 2n$ und $00l$ mit $l = 2n$) ergab sich die Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14); aufgrund der offensichtlichen Ähnlichkeit des zuvor gemessenen Pulverdiffraktogramms von $Ho_2[Si_4N_6C]$ mit dem von $BaYb[Si_4N_7]$ (Raumgruppe $P6_3mc$, Nr. 186) musste ein denkbarer Symmetrieabbau in Betracht gezogen und demzufolge die Raumgruppe $P2_1$ (Nr. 4) ebenfalls berücksichtigt werden, weil $P2_1/c$ keine Untergruppe von $P6_3mc$ ist. Eine sinnvolle Strukturlösung war nur in der Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14) möglich. Insgesamt wurden 31309 Reflexintensitäten vermessen. Von den 2187 symmetrieunabhängigen Reflexen wurden 2131 als beobachtet eingestuft ($F_o^2 \geq 2\sigma(F_o^2)$, $R_{\text{int}} = 0.0905$). Alle wichtigen Daten der Einkristallstrukturbestimmung können Tabelle 6—2 entnommen werden. Die Lagen der Ho-Atome konnten durch Direkte Methoden bestimmt werden; die Lagen der übrigen Si- und N-Atome sowie des Kohlenstoffatoms konnten nachfolgend durch Differenz-Fourier-Synthesen gefunden und verfeinert werden. Die abschließende Verfeinerung des Strukturmodells unter Verwendung anisotroper Auslenkungsparameter konvergierte gegen $R1 = 0.0355$ und $wR2 = 0.0879$. Die verfeinerten Ortsparameter werden in Tabelle 6—3, anisotrope Auslenkungsparameter werden in Tabelle 6—4, und ausgewählte interatomare Abstände und Winkel werden in Tabelle 6—5 aufgeführt.

Tabelle 6—2: Parameter der Kristallstrukturbestimmung von $Ho_2[Si_4N_6C]$

Formel	$Ho_2[Si_4N_6C]$	
Molmasse / $g\ mol^{-1}$	2153.16	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)	
Diffraktometer	Nonius Kappa-CCD-Flächendetektor-Diffraktometer	
Kristallgröße / mm^3	$0.150 \times 0.050 \times 0.040$	
Strahlung λ / pm	71.073 (Mo-K α)	
Messtemperatur T / K	293(2)	
Gitterparameter	$a = 593.14(1)$ pm $b = 989.74(1)$ pm; $\beta = 119.58(4)^\circ$ $c = 1188.59(2)$ pm	
Elementarzellvolumen / $10^6\ pm^3$	606.82(2)	
Zahl der Formeleinheiten Z	4	
Röntgenographische Dichte ρ / $g\ cm^{-3}$	5.892	
F(000)	952	
Absorptionskoeffizient μ / mm^{-1}	26.61	
Messbereich	$3.9^\circ \leq 2\theta \leq 64.9^\circ$	
Indexbereich	$h = -8 \rightarrow 8$ $k = -14 \rightarrow 14$ $l = -17 \rightarrow 15$	alle Oktanten
gemessene Reflexintensitäten	31309	
symmetrieunabhängige Reflexe	2187	
davon beobachtete Reflexe	2131 mit $F_o^2 \geq 2\sigma(F_o^2)$	
Korrekturen	Lorentz, Polarisation, Extinktion	
Absorptionskorrektur	numerisch (Basis: ψ -Scans), $R_{int} = 0.0905$, $R_\sigma = 0.0380$	
min. / max. Transmissionsfaktor	0.0282 / 0.1377	
Extinktionskoeffizient χ	0.0031(2)	
Zahl der verfeinerten Parameter	119	
min. / max. Restelektronendichte / $e \cdot 10^{-6}\ pm^{-3}$	-4.715 / 2.205	
Goof	1.276	
R -Werte (alle Daten) und Wichtigungsschema	$R1 = 0.0355$, $wR2 = 0.0879$ $w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (0.0316 P)^2 + 7.0620 P$; $P = (F_o^2 + 2 F_c^2)/3$	

Tabelle 6—3: Verfeinerte Ortsparameter und isotrope äquivalente Auslenkungsparameter U_{eq} / pm^2 der Atome in $Ho_2[Si_4N_6C]$ (Standardabweichungen in Klammern); U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensors U_{ij} . Alle Atome liegen auf der Lage 4e

Atom	x	y	z	U_{eq}
Ho(1)	0.33162(5)	0.56439(3)	0.09506(3)	106(1)
Ho(2)	0.66039(5)	0.41486(3)	0.41946(3)	86(1)
Si(1)	0.0051(4)	0.4804(2)	0.2492(2)	77(3)
Si(2)	0.1654(4)	0.2137(2)	0.4207(2)	76(3)
Si(3)	0.2018(4)	0.2059(2)	0.1763(2)	80(3)
Si(4)	0.6767(4)	0.2281(2)	0.1590(2)	80(3)
N(1)	0.043(2)	0.2110(8)	0.0089(6)	145(11)
N(2)	0.059(2)	0.0456(6)	0.3995(6)	93(9)
N(3)	0.241(2)	0.0356(6)	0.2234(6)	99(9)
N(4)	0.507(2)	0.2910(7)	0.0016(6)	115(9)
N(5)	0.517(2)	0.2646(6)	0.2452(6)	111(10)
N(6)	0.699(1)	0.0532(6)	0.1373(6)	95(9)
C(1)	0.022(2)	0.2916(7)	0.2519(6)	76(9)

Tabelle 6—4: Anisotrope Auslenkungsparameter / pm^2 der Atome in $Ho_2[Si_4N_6C]$ (Standardabweichungen in Klammern); der anisotrope Auslenkungsparameter hat die Form $\exp\{-2\pi^2(U_{11} h^2 a^{*2} + \dots + 2 U_{13} h l a^* c^*)\}$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ho(1)	99(2)	132(2)	99(2)	-22(1)	59(2)	-32(1)
Ho(2)	95(2)	90(2)	88(2)	9(1)	57(2)	20(1)
Si(1)	86(7)	69(7)	91(7)	7(6)	55(6)	-5(6)
Si(2)	74(8)	89(8)	76(7)	-8(6)	45(6)	0(6)
Si(3)	89(7)	86(8)	83(7)	-3(6)	55(6)	-4(6)
Si(4)	80(8)	86(7)	86(8)	-3(6)	50(7)	2(6)
N(1)	136(26)	256(30)	73(21)	-11(21)	76(20)	-85(23)
N(2)	83(21)	87(22)	117(22)	23(18)	56(18)	4(18)
N(3)	112(22)	70(21)	128(22)	1(18)	69(19)	8(18)
N(4)	70(21)	153(24)	110(22)	33(19)	34(18)	-11(19)
N(5)	83(23)	124(25)	143(24)	-18(18)	71(20)	-28(18)
N(6)	60(20)	93(23)	109(22)	14(17)	26(18)	4(17)
C(1)	68(23)	40(21)	121(24)	2(19)	48(20)	1(18)

Tabelle 6—5: Ausgewählte interatomare Abstände / pm und Winkel / ° in $Ho_2[Si_4N_6C]$ (Standardabweichungen in Klammern). Die hochgestellten Zahlen in eckigen Klammern geben die Zahl der direkt an N- bzw. C-Atome gebundenen Si-Tetraederzentren an

Ho(1) - N(4) ^[2]	231.9(6)	Si(1) - N(3) ^[2]	173.1(6)
- N(2) ^[2]	234.3(5)	- N(2) ^[2]	173.8(6)
- N(2) ^[2]	235.8(5)	- N(6) ^[2]	175.2(6)
- N(3) ^[2]	240.2(5)	- C(1) ^[4]	187.1(6)
- N(5) ^[2]	257.9(6)		
- Ho(1)	366.48(6)	Si(2) - N(1) ^[2]	171.5(6)
- Ho(2)	366.57(4)	- N(2) ^[2]	175.3(6)
- Ho(1)	389.57(6)	- N(4) ^[2]	176.2(6)
		- C(1) ^[4]	191.3(6)
Ho(2) - N(1) ^[2]	233.3(6)	Si(3) - N(5) ^[2]	173.1(6)
- N(6) ^[2]	233.9(5)	- N(1) ^[2]	173.1(6)
- N(5) ^[2]	234.2(6)	- N(3) ^[2]	175.5(6)
- N(3) ^[2]	237.5(5)	- C(1) ^[4]	189.8(6)
- N(6) ^[2]	250.2(5)		
- N(4) ^[2]	261.0(6)	Si(4) - N(5) ^[2]	174.1(6)
- Ho(1)	347.45(4)	- N(4) ^[2]	174.4(6)
- Ho(1)	366.57(4)	- N(6) ^[2]	176.6(6)
- Ho(2)	370.44(6)	- C(1) ^[4]	189.3(6)
- Ho(2)	388.86(6)		
C(1) - Si(1) ^[4]	187.1(6)	Si - C ^[4] - Si	104.7(3) - 118.5(4)
- Si(4) ^[4]	189.3(6)	Si - N ^[2] - Si	111.9(3) - 124.1(4)
- Si(3) ^[4]	189.8(6)	N ^[2] - Si - N ^[2]	103.3(3) - 113.5(3)
- Si(2) ^[4]	191.3(6)	C ^[4] - Si - N ^[2]	105.7(3) - 113.2(3)

6.4 Rietveld-Verfeinerung von $Ln_2[Si_4N_6C]$ mit $Ln = Tb, Ho, Er$

Zur Überprüfung der Isotypie sowie der Reinheit der kristallinen Produkte wurden die Pulverdiffraktogramme der isotypen Verbindungen $Tb_2[Si_4N_6C]$, $Ho_2[Si_4N_6C]$ und $Er_2[Si_4N_6C]$ indiziert und anschließend einer Rietveld-Verfeinerung unterworfen. Neben 17 Profilparametern wurden die Gitterkonstanten sowie in $Tb_2[Si_4N_6C]$ und $Er_2[Si_4N_6C]$ die Lagen der Schweratome verfeinert. Die Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen mit dem Programm GSAS^[63] finden sich in Tabelle 6—6. Die Abbildungen 6—1 bis 6—3 zeigen die entsprechenden mit Rietveld-Verfeinerungen angepassten Pulverdiffraktogramme. Die für $Ho_2[Si_4N_6C]$ verfeinerten Gitterparameter stehen in guter Übereinstimmung mit den aus Einkristalldaten ermittelten Gitterparametern. Die für $Tb_2[Si_4N_6C]$ und $Er_2[Si_4N_6C]$ verfeinerten Ortsparameter und isotropen Auslenkungsparameter sind in Tabelle 6—7 und Tabelle 6—8 aufgeführt.

Tabelle 6—6: Gitterparameter der isotypen Verbindungen (Rietveld-Verfeinerungen) sowie Gütefaktoren der Rietveld-Verfeinerung

Tb ₂ [Si ₄ N ₆ C]	Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)	
	Gitterparameter	$a = 596.91(4)$ pm $b = 996.02(4)$ pm; $\beta = 120.072(7)^\circ$ $c = 1199.55(6)$ pm $V = 617.18(7) \cdot 10^6$ pm ³	
	Gütefaktoren	$R_P = 0.045$ $wR_P = 0.056$ $R_F = 0.055$ $R_{F^2} = 0.079$ $\chi^2 = 0.69$	
	Profilparameter	17	
	Atomparameter	8	
	Zahl der Reflexe	1802 ($2\theta_{max} = 60.0^\circ$, Mo-K α)	
	<hr/>		
Ho ₂ [Si ₄ N ₆ C]	Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)	
	Gitterparameter	$a = 593.50(2)$ pm $b = 990.94(2)$ pm; $\beta = 119.692(2)^\circ$ $c = 1188.83(4)$ pm $V = 607.38(4) \cdot 10^6$ pm ³	
	Gütefaktoren	$R_P = 0.044$ $wR_P = 0.058$ $R_F = 0.037$ $R_{F^2} = 0.048$ $\chi^2 = 6.15$	
	Profilparameter	17	
	Zahl der Reflexe	845 ($2\theta_{max} = 50.0^\circ$, Mo-K α)	
	<hr/>		
	Er ₂ [Si ₄ N ₆ C]	Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)
Gitterparameter		$a = 592.10(3)$ pm $b = 989.08(3)$ pm; $\beta = 119.71(2)^\circ$ $c = 1186.04(5)$ pm $V = 603.30(4) \cdot 10^6$ pm ³	
Gütefaktoren		$R_P = 0.024$ $wR_P = 0.031$ $R_F = 0.063$ $R_{F^2} = 0.090$ $\chi^2 = 0.887$	
Profilparameter		17	
Atomparameter		8	
Zahl der Reflexe		1762 ($2\theta_{max} = 60.0^\circ$, Mo-K α)	

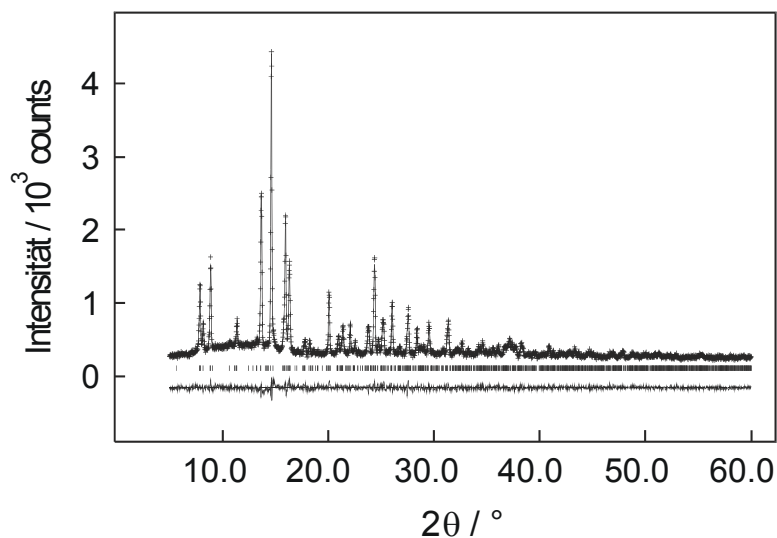


Abbildung 6-1: Beobachtetes (Kreuze) und berechnetes (Linie) Röntgenpulverdiffraktogramm sowie Differenzprofil der Rietveld-Verfeinerung von Tb₂[Si₄N₆C] (Mo-K α -Strahlung). Die Reihe vertikaler Striche gibt die möglichen Reflexpositionen der verfeinerten Phase an.

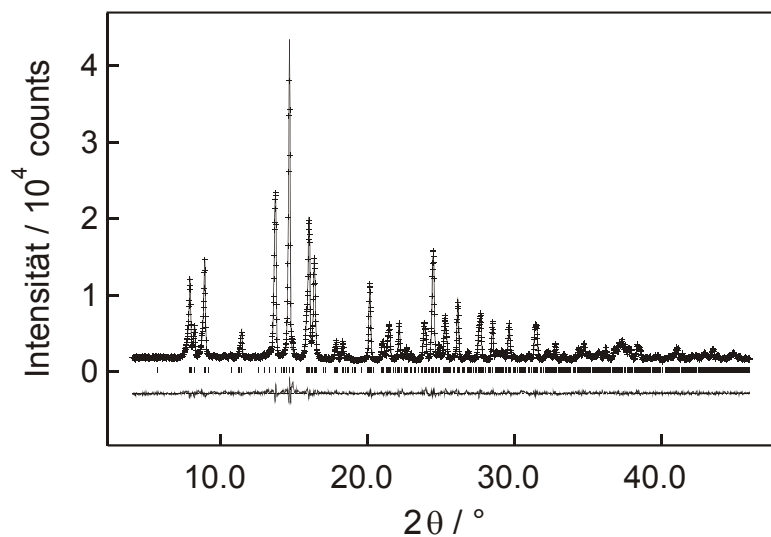


Abbildung 6-2: Beobachtetes (Kreuze) und berechnetes (Linie) Röntgenpulverdiffraktogramm sowie Differenzprofil der Rietveld-Verfeinerung von Ho₂[Si₄N₆C] (Mo-K α -Strahlung). Die Reihe vertikaler Striche gibt die möglichen Reflexpositionen der verfeinerten Phase an.

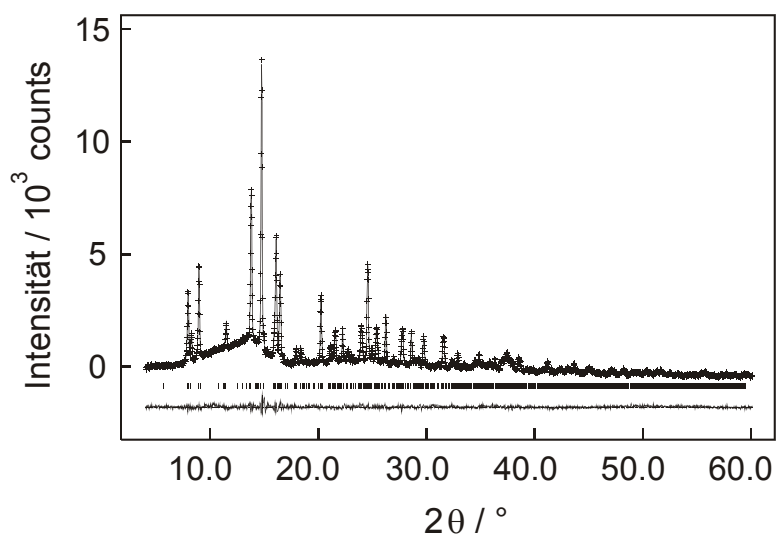


Abbildung 6-3: Beobachtetes (Kreuze) und berechnetes (Linie) Röntgenpulverdiffraktogramm sowie Differenzprofil der Rietveld-Verfeinerung von Er₂[Si₄N₆C] (Mo-K α -Strahlung). Die Reihe vertikaler Striche gibt die möglichen Reflexpositionen der verfeinerten Phasen an.

Tabelle 6—7: Verfeinerte Ortsparameter und isotrope Auslenkungsparameter U_{iso} / pm^2 der Tb-Atome in $Tb_2[Si_4N_6C]$ (Standardabweichungen in Klammern); U_{iso} ist definiert als $\exp(-8\pi^2 U_{iso}(\sin \theta)^2 / \lambda^2)$.

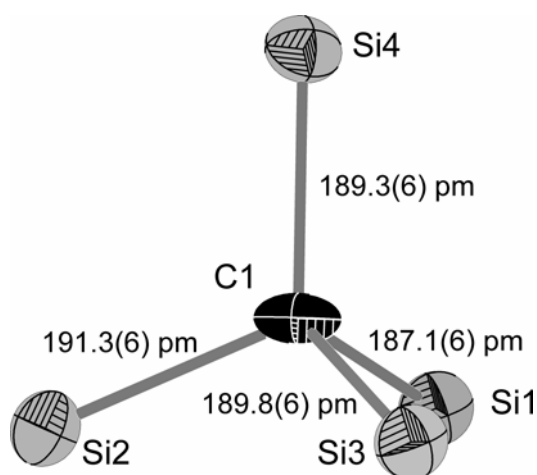
Atom	x	y	z	U_{iso}
Tb(1)	0.352(1)	0.5653(3)	0.0937(6)	142(9)
Tb(2)	0.674(1)	0.4162(2)	0.4208(6)	77(9)

Tabelle 6—8: Verfeinerte Ortsparameter und isotrope Auslenkungsparameter U_{iso} / pm^2 der Er-Atome in $Er_2[Si_4N_6C]$ (Standardabweichungen in Klammern); U_{iso} ist definiert als $\exp(-8\pi^2 U_{iso}(\sin \theta)^2 / \lambda^2)$.

Atom	x	y	z	U_{iso}
Er(1)	0.3312(9)	0.5675(2)	0.0918(4)	99(9)
Er(2)	0.657(1)	0.4152(2)	0.4172(4)	122(9)

6.5 Beschreibung der Kristallstruktur des Strukturtyps $Ho_2[Si_4N_6C]$

$Ho_2[Si_4N_6C]$ besteht aus einem dreidimensionalen Netzwerk kondensierter SiN_3C -Tetraeder. Das Kohlenstoffatom verknüpft vier Si-Tetraederzentren miteinander (vgl. Abbildung 6-4) und bildet so die sternförmige Grundbaueinheit $[C(SiN_3^{[2]})_4]$ (vgl. Abbildung 6-5). Diese Einheiten werden durch $N^{[2]}$ -Atome zu Schichten senkrecht $[001]$ gemäß Abbildung 6-6 verbrückt. Anschließend werden diese Schichten entlang der $[001]$ abwechselnd mit jeweils exakt entgegengesetzter Orientierung der SiN_3C -Tetraederspitzen gemäß Abbildung 6-7 über weitere $N^{[2]}$ -Atome zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft.

**Abbildung 6-4:** Zentrale CSi_4 -Einheit; die Schwingungsellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 95%.

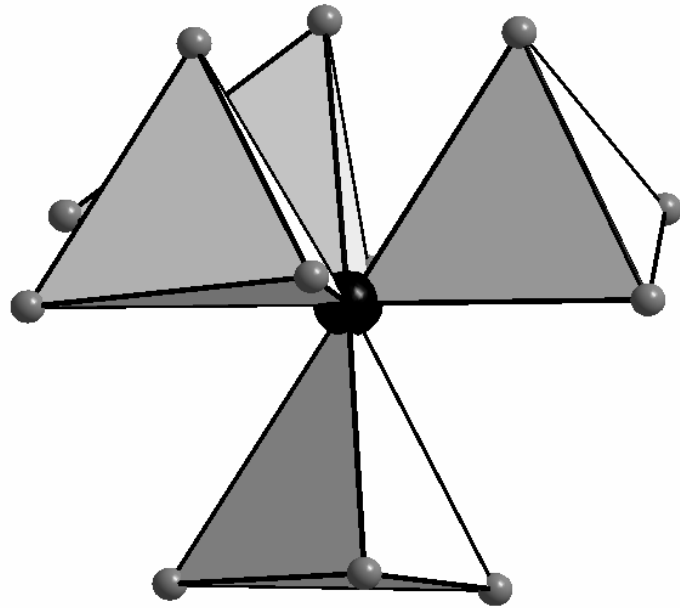


Abbildung 6-5: Sternförmige $C[SiN_3]_4$ -Einheit; die SiN_3C -Tetraeder sind als geschlossene Polyeder gezeichnet, graue Kugeln repräsentieren Stickstoffatome, die schwarze Kugel das zentrale Kohlenstoffatom.

Die Struktur kann man auch mit Hilfe einer Zwillingsoperation an einem Inversionszentrum in der Mitte der Elementarzelle beschreiben. Dies wird als chemische Verzwilligung bezeichnet.^[313] Bei einer chemischen Verzwilligung sind zwei bekannte Struktur motive gleichsam einem kristallographischen Zwillings über ein Zwillingsgesetz miteinander verwachsen und bilden einen neuen Strukturtyp. *Nesper* et al. beschrieben zum Beispiel kürzlich komplexe Strukturen neuartiger Zintl-Phasen mit dem Modell des *chemical twinning*.^[314] Strukturbeschreibungen werden somit einfacher und verdeutlichen zusätzlich chemische Verwandtschaften zwischen Strukturen. In $Ho_2[Si_4N_6C]$ sind demnach zwei identische Schichten inversionssymmetrisch miteinander verwachsen. Gemäß der Machatschki-Symbolik wird das Netzwerk in $Ho_2[Si_4N_6C]$ korrekt als $\left[\left(Si_4^{[4]} N_6^{[2]} C_1^{[4]} \right)^{6-} \right]_3$ wiedergegeben.

Die Holmiumatome befinden sich in Secherring-Kanälen entlang $[100]$. Die Si–N-Bindungslängen (171.5(6) – 176.6(6) pm) liegen im Bereich typischer Si–N-Abstände in Nitridosilicaten und die Si–C-Abstände (187.1(6) – 191.3(6) pm) stimmen gut mit denen in zu Wurtzit isotypem $SiC_{Wurtzit}$ (188 – 190 pm)^[315] und der Si–C-Hantel in $U_3Si_2C_2$ (193(2) pm)^[316] überein. Der Vergleich mit $SiC_{Wurtzit}$ wurde gewählt, da wie in $Ho_2[Si_4N_6C]$ (vgl. unten) auch dort Ringe in Wannenkongformation vorliegen.

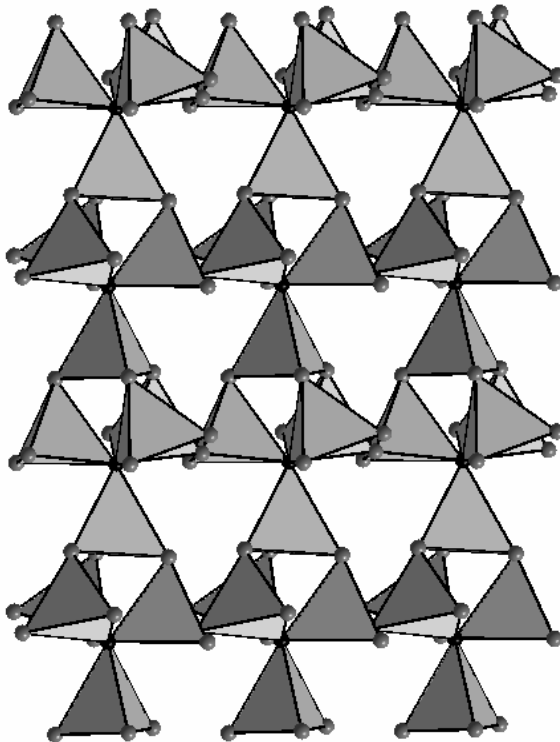


Abbildung 6-6: Schicht über N^{2-} -Atome verknüpfter sternförmiger $C[SiN_3]_4$ -Einheiten senkrecht $[001]$ (Blick entlang $[001]$); die SiN_3C -Tetraeder sind als geschlossene Polyeder gezeichnet.

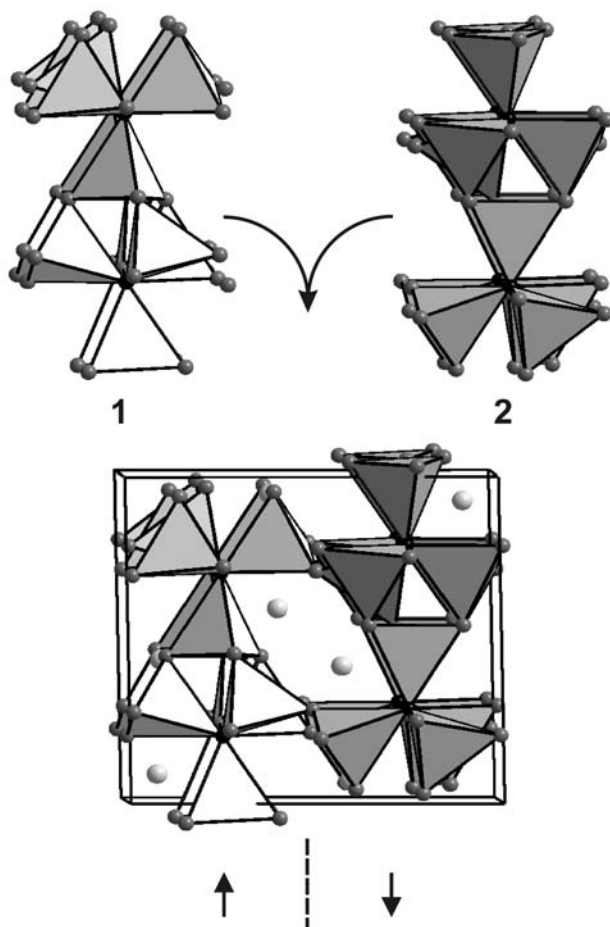


Abbildung 6-7: Verknüpfung von zwei Schichten 1 und 2 mit jeweils gegensätzlicher Orientierung der $C[SiN_3]_4$ -Einheiten zum $[Si_4N_6C]^{6-}$ -Netzwerk; die gegensätzliche Orientierung wird durch Pfeile veranschaulicht; in den entstehenden Hohlräumen liegen die Ho-Atome (graue Kugeln); die SiN_3C -Tetraeder sind als geschlossene Polyeder gezeichnet (Blick entlang $[100]$).

6.5.1 Kristallographische Klassifizierung

Die kristallographischen Daten der beiden eng miteinander verwandten Verbindungen $BaYb[Si_4N_7]$ und $Ho_2[Si_4N_6C]$ werden in Tabelle 6—9 aufgeführt. Der Vergleich beider Phasen wird im folgenden Text zur Vereinfachung anhand von $BaYb[Si_4N_7]$ ^[117] beschrieben. Durch den formalen Ersatz eines N^{3-} in $BaYb[Si_4N_7]$ durch ein C^{4-} -Ion in $Ho_2[Si_4N_6C]$ steigt die Ladung des anionischen Netzwerks von -5 auf -6 und erfordert somit den Einbau von zwei dreifach geladenen Metall-Ionen.

Zum Verständnis der strukturellen Verwandtschaft beider Netzwerke gehe man davon aus, dass a bzw. c von $BaYb[Si_4N_7]$ a bzw. b in $Ho_2[Si_4N_6C]$ entsprechen; b in $BaYb[Si_4N_7]$ wird fast verdoppelt und zu c in $Ho_2[Si_4N_6C]$ (Tabelle 6—9).

Tabelle 6—9: Vergleich der kristallographischen Daten von $BaYb[Si_4N_7]$ und $Ho_2[Si_4N_6C]$

$BaYb[Si_4N_7]$	$Ho_2[Si_4N_6C]$
Raumgruppe $P6_3mc$ (Nr. 186), $Z = 2$	Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), $Z = 4$
$a = 603.07(2)$ pm	$a = 593.14(1)$ pm
$c = 981.98(4)$ pm	$b = 989.74(1)$ pm, $\beta = 119.58(4)^\circ$
	$c = 1188.59(2)$ pm
$V = 309.29(2) \cdot 10^6$ pm ³	$V = 606.82(2) \cdot 10^6$ pm ³

Huppertz beschrieb das in der Raumgruppe $P6_3mc$ kristallisierende $BaYb[Si_4N_7]$ als Defekt- und Stapelvariante von wurzlit-analogem Aluminiumnitrid.^[117] Demnach übernehmen die Siliciumatome die Al-Positionen. Entlang $[100]$ werden systematisch Si-Tetraederzentren entfernt, wodurch Sechseringkanäle entstehen, in denen sich die Metallatome befinden.

Alternativ lässt sich das Si-N-Netzwerk auch durch die Verknüpfung von $N[SiN_3]_4$ -Grundbaueinheiten zu ebenen Schichten senkrecht zu $[010]$ beschreiben. Entlang $[010]$ sind diese Schichten mit jeweils identischer Orientierung der $N[SiN_3]_4$ -Grundbaueinheiten gemäß Abbildung 6-8 zu einem polaren Netzwerk kondensiert.

Im Gegensatz dazu kristallisiert $Ho_2[Si_4N_6C]$ in einem neuen Strukturtyp, der sich durch die inversionssymmetrische Verknüpfung zweier durch Eckenverknüpfung von $C[SiN_3]_4$ -Grundbaueinheiten senkrecht zu c entstandener Schichten entlang $[010]$ ergibt (chemische Verzwilligung, s. o.); das entstehende Netzwerk ist somit zentrosymmetrisch. Abbildung 6-9 zeigt die verglichen mit $BaYb[Si_4N_7]$ unterschiedliche Kondensation der Schichten. Hieraus folgt unmittelbar die Verdopplung von b in $BaYb[Si_4N_7]$.

Das Fehlen eines Inversionszentrums in $BaYb[Si_4N_7]$ konnte durch die Untersuchung der

nicht-linear optischen Eigenschaft der SHG gezeigt werden.^[304] Am Carbidonitridosilicat $Ho_2[Si_4N_6C]$ wurden ebenfalls in Kooperation mit dem Arbeitskreis um *Prof. Seilmeier*, Universität Bayreuth, SHG-Messungen durchgeführt; bei diesen Untersuchungen konnten keine Signale, die einer nicht-linear optischen Eigenschaft zuzuordnen wären, detektiert werden, d. h. auch die optischen Messungen bestätigen das Inversionszentrum in der Elementarzelle von $Ho_2[Si_4N_6C]$.

Durch eine leichte Verzerrung weicht der Winkel β in $Ho_2[Si_4N_6C]$ etwas von 120° ab. Diese Verzerrung kompensiert offenbar im Gerüst entstandene Spannungen, die auf den Einbau des Kohlenstoffatoms einerseits und die Verknüpfung der beiden beschriebenen Schichten andererseits zurückzuführen sind.

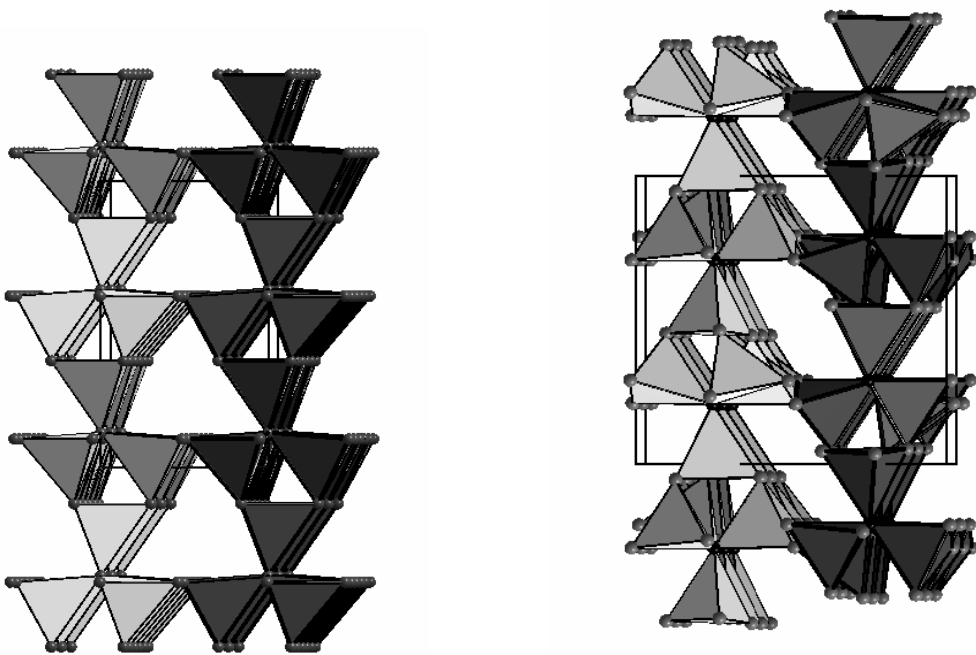


Abbildung 6-8: Darstellung des Si-N-Netzwerks in $BaYb[Si_4N_7]$; Verknüpfung von ebenen Schichten kondensierter sternförmiger $N(SiN_3)_4$ -Einheiten (hell- bzw. dunkelgrau) mit gleicher Orientierung zum $[Si_4N_7]^{5-}$ -Netzwerk; die SiN_4 -Tetraeder sind als geschlossene Polyeder dargestellt (Blick entlang $[100]$).

Abbildung 6-9: Darstellung des Si-N-C-Netzwerks in $Ho_2[Si_4N_6C]$; Verknüpfung von ebenen Schichten kondensierter sternförmiger $C(SiN_3)_4$ -Einheiten (hell- bzw. dunkelgrau) mit gegensätzlicher Orientierung zum $[Si_4N_6C]^{6-}$ -Netzwerk; die SiN_3C -Tetraeder sind als geschlossene Polyeder dargestellt (Blick entlang $[100]$).

6.5.2 Si_nX_n -Ringe ($X = N, C$) und ihre Konformation in $Ho_2[Si_4N_6C]$

Zur Charakterisierung und zum Vergleich kondensierter Raumnetzstrukturen eignen sich die von *Klee* eingeführten Kreisklassenspektren.^[85] Grundsätzlich bestätigt die in Tabelle 6—10 gezeigte topologische Analyse der Si_nX_n -Ringgrößenverteilung ($X = C, N$) die im vorangegangenen Kapitel gezeigte enge topologische Verwandtschaft der Netzwerke $[Si_4N_7]^{5-}$ und $[Si_4N_6C]^{6-}$. Die Analyse liefert für $Ho_2[Si_4N_6C]$ jeweils exakt die doppelte Zahl einer gegebenen Ringgröße. Dies liegt an der relativ zu $BaYb[Si_4N_7]$ verdoppelten Zahl an Formeleinheiten in der Elementarzelle.

Tabelle 6—10: Topologische Analyse der Ringgrößenverteilung (Kreisklassenspektrum)^[85] in $Ho_2[Si_4N_6C]$ und $BaYb[Si_4N_7]$

Si_nX_n -Ringe; n =	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$Ho_2[Si_4N_6C]$	–	0	16	0	0	16	96	312	824	2076
$BaYb[Si_4N_7]$	–	0	8	0	0	8	48	156	412	1038

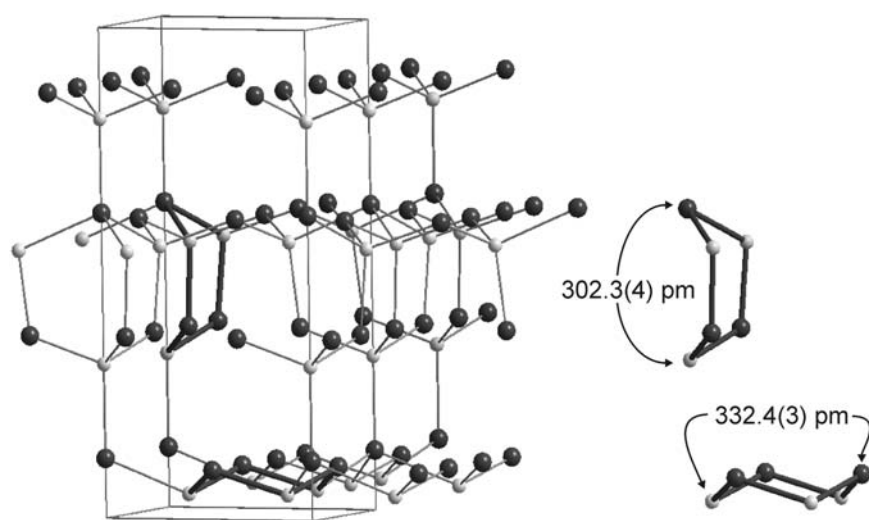


Abbildung 6-10: Si_3N_3 -Ringe in der Elementarzelle von $BaYb[Si_4N_7]$ (Si: hellgrau, N: dunkelgrau); zur besseren Übersichtlichkeit wurden die Metallatome weggelassen.

Im Netzwerk von $BaYb[Si_4N_7]$ finden sich gemäß der topologischen Analyse acht Dreier-Ringe. Zwei davon sind kristallographisch unterschiedlich. Weil es sich bei dem $Si-N$ -Netzwerk in $BaYb[Si_4N_7]$ um eine Defekt- und Stapelvariante von wurtzit-analogen Aluminiumnitrid handelt, finden sich gemäß Abbildung 6-10 entlang $[001]$ Si_3N_3 -Ringe in Wannenkongformation und entlang $[100]$ Ringe in Sesselkongformation.

In $Ho_2[Si_4N_6C]$ werden insgesamt 16 Dreier-Ringe gefunden. Davon sind vier kristallographisch unterschiedlich, drei Si_3N_2C -Ringe und ein Si_3N_3 -Ring. Die Si_3N_2C -Ringe

lassen sich als *envelope*-Konformation beschreiben. Durch die Substitution des $N^{[4]}$ in $BaYb[Si_4N_7]$ durch ein Kohlenstoffatom und eine leichte Verzerrung werden die Ringe in Wannenkongformation offensichtlich in eine *envelope*-Konformation transformiert, während der Si_3N_3 -Sessel aus $BaYb[Si_4N_7]$ durch das *chemical twinning* in eine Twistwanne verwandelt wird. Dadurch ändern sich die Abstände der jeweils gegenüberliegenden Atome teilweise sehr stark (vgl. Abbildung 6-11). Die Si-N-Abstände der beiden Wannenenenden in $BaYb[Si_4N_7]$ sind mit 302.3(4) pm nur geringfügig kleiner als die entsprechenden Si-C-Abstände von 308.4(6) pm in $Ho_2[Si_4N_6C]$. Sehr viel größer sind jedoch die Änderungen in den Si_3N_3 -Ringen, die direkt von der Verzwilligung betroffen sind. Die diagonalen Si-N-Abstände steigen von 332.4(3) pm in $BaYb[Si_4N_7]$ auf 346.4(6) pm in der Twistwanne ($Ho_2[Si_4N_6C]$) an.

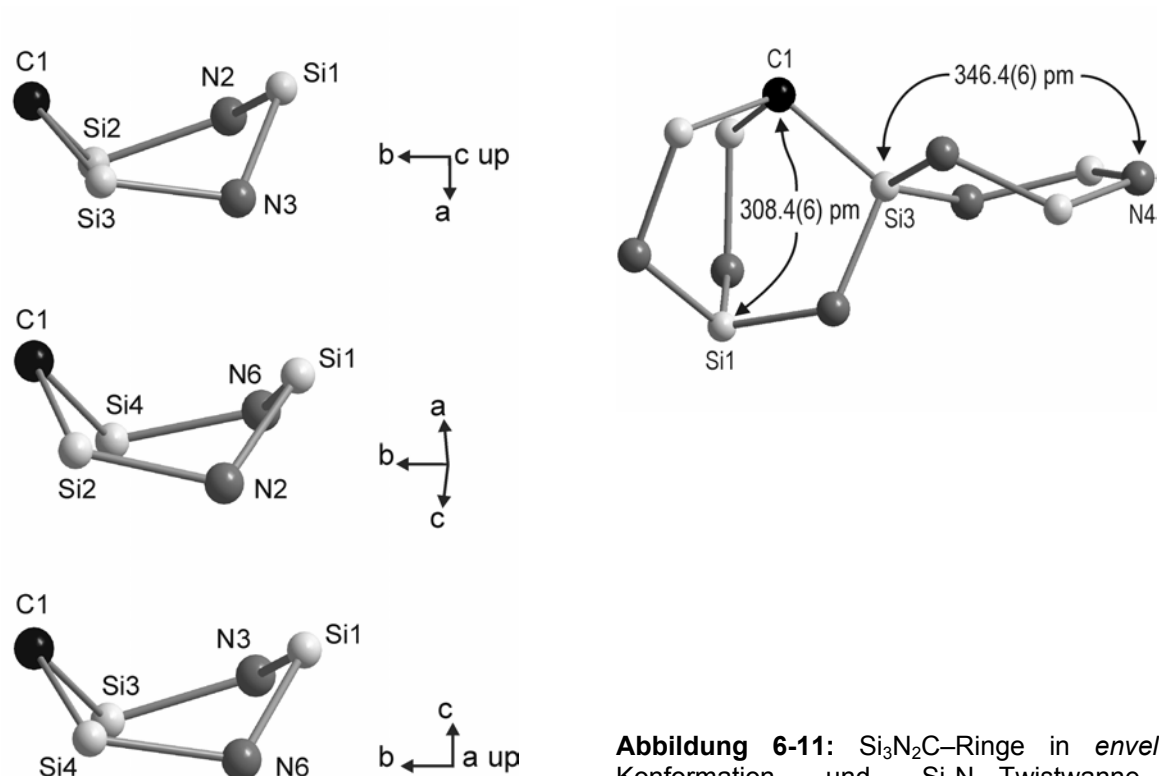


Abbildung 6-11: Si_3N_2C -Ringe in *envelope*-Konformation und Si_3N_3 -Twistwanne in $Ho_2[Si_4N_6C]$.

Grundsätzlich bestätigen beide Netzwerkstrukturen, dass Sechsringe in ionogeneren Netzwerken eine Wannenkongformation oder die dieser ähnelnden *envelope*-Konformation bevorzugen; in rein kovalenten Netzwerken (z. B. in Diamant) sind hingegen Strukturen mit Sesselkongformation stabiler, in der alle Bindungen gestaffelt angeordnet sind. Die entgegengesetzt geladenen Ionen (in Si_3N_3 -Ringen Si^{4+} bzw. N^{3-}) sind in einer Wannenkongformation elektrostatisch günstiger angeordnet als in einer Sessel- bzw. Twistwannenkongformation. Den Ionenbindungsanteil I an Si-X-Bindungen ($X = O, N, C$), wie sie in

$Ho_2[Si_4N_6C]$ oder anderen Nitridosilicaten und Oxonitridosilicaten gefunden werden, kann man nach *Pauling* über Gleichung 6-2, in die nur die Differenz der Elektronegativitäten der Bindungspartner eingeht, abschätzen.^[317] Gemäß Tabelle 6—11 nimmt der Ionenbindungsanteil bzw die Ionizität der Bindungen in der Reihe Si–O, Si–N und Si–C ab.

$$I_{Si-X} = 1 - e^{-\frac{1}{4}(\chi_X - \chi_{Si})^2}$$

Gleichung 6-2

I_{Si-X} Ionizität der Bindung Si–X
 χ Elektronegativität

Dementsprechend findet man in $BaYb[Si_4N_7]$ Si_3N_3 -Ringe mit Wannenzu-Sesselkonformation im Verhältnis 3:1, während in $Ho_2[Si_4N_6C]$ die den Wannenzu entsprechenden Si_3N_2C -Ringe in *envelope*-Konformation, einer Zwischenform zwischen Wanne und Sessel, vorliegen. Dem erhöhten Kovalenzgrad wird anscheinend Rechnung getragen.

Tabelle 6—11: Ionenbindungsanteil in Bindungen Si–X ($X = O, N, C$); angegeben sind die Elektronegativitäten nach *Allen*^[270], die sich ergebenden Differenzen und der berechnete Ionenbindungsanteil

	Si	$X = O^{2-}$	$X = N^{3-}$	$X = C^{4-}$
Elektronegativität $\chi^{[270]}$	1.92	3.61	3.07	2.54
$\Delta\chi = \chi_{Si} - \chi_X$		1.69	1.15	0.62
Ionenbindungsanteil $I / \%$		51	28	9

6.5.3 Koordination der Ho-Atome

In $MYb[Si_4N_7]$ ($M = Sr, Ba, Eu$) sind die M^{2+} -Ionen zwölffach und die Yb^{3+} -Ionen oktaedrisch koordiniert.^[117–119] Durch die chemische Verzwilligung in $Ho_2[Si_4N_6C]$ wird eine sehr ähnliche Koordination der beiden Ho-Positionen realisiert. Abbildung 6-12 zeigt die Koordinationssphäre der beiden kristallographisch unterschiedlichen Ho-Atome. Ho2 wird verzerrt oktaedrisch durch Stickstoff koordiniert und wird für Lanthanoid-Ionen in Festkörperverbindungen oft beobachtet – beispielsweise in HoN (Steinsalzstruktur).^[309] Für Ho1 findet man aber die ungewöhnlich niedrige Koordinationszahl 5. Ähnlich niedrige Koordinationszahlen findet man für Lanthanoid-Ionen sonst nur in Komplexen. Verzerrt trigonal bipyramidal umgebene Lanthanoid-Ionen liegen beispielsweise in dem von *Dehnicke* beschriebenen Polymerisationskatalysator $[Sm(\mu-X)\{N(SiMe_3)_2\}_2(THF)]_2$ ($X = Cl, Br$)^[318] und in den Koordinationsverbindungen $Ln(O-2,6-Pr_2C_6H_3)_3(THF)_2$ ($Ln = Pr, Nd, Sm, Gd, Er, Yb, Lu$) vor.^[319] In

polymeren Festkörperverbindungen tritt mindestens sechsfach koordiniertes Ho^{3+} wie in HoN auf, das im NaCl-Typ kristallisiert.^[309]

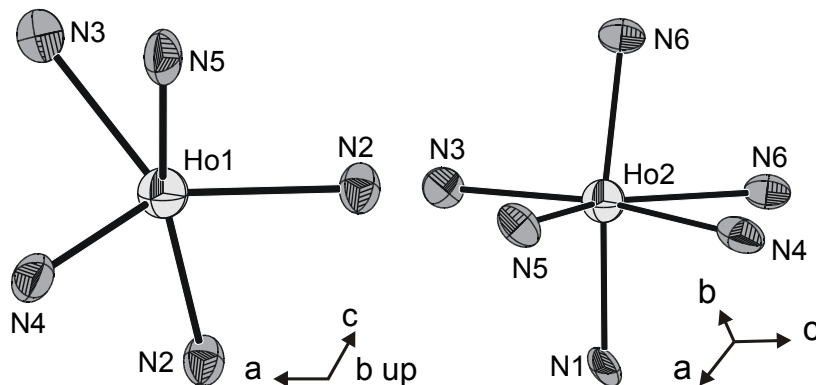


Abbildung 6-12: Koordination der beiden kristallographisch unterschiedlichen Ho-Atome; die Schwingungsellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 95%.

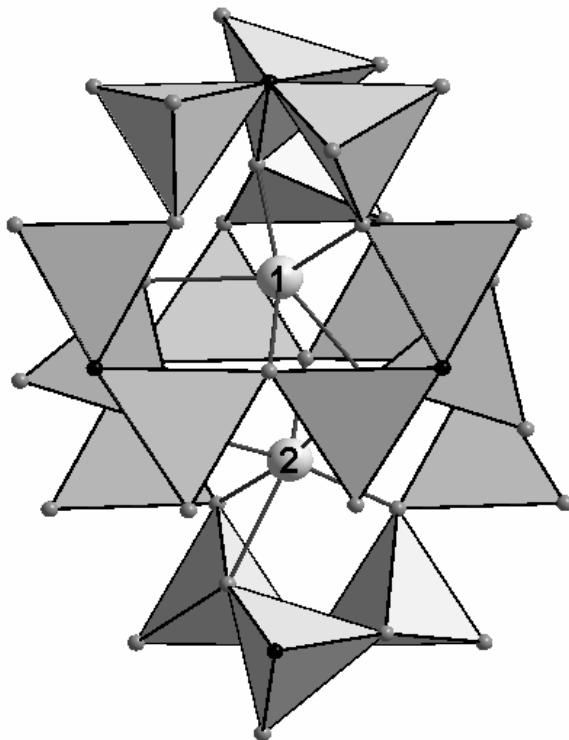


Abbildung 6-13: Erweiterte Koordinationssphäre der beiden kristallographisch unterschiedlichen Ho-Atome (hellgrau, die Nummern bezeichnen Ho1 bzw. Ho2) in $Ho_2[Si_4N_6C]$; die SiN_3C -Tetraeder (N: grau, C: schwarz) sind als geschlossene Polyeder dargestellt (Blick entlang $[010]$).

Vergleichen wir nun die Koordination der M^{2+} - und Yb^{3+} -Ionen in $MYb[Si_4N_7]$ ($M = Sr, Eu, Ba$)^[117–119] mit der in $Ho_2[Si_4N_6C]$. Während das relativ zum Metallion M^{2+} (Ionenradien Sr^{2+} : 112 pm, Eu^{2+} : 117 pm; Ba^{2+} : 136 pm, jeweils für sechsfache Koordination)^[179] deutlich kleinere Yb^{3+} (87 pm)^[179] nahezu oktaedrisch durch Stickstoff koordiniert wird, ergibt sich für die M^{2+} -Ionen eine Umgebung von zwölf Stickstoffatomen. Aus dem mittleren Abstand $Eu-N$ von 299 pm ergibt sich eine Koordinationssphäre, von deren Radius $r(N^{3-}) = 146$ pm subtrahiert wird. Schlussendlich ergibt sich der Radius für die zwölfmal koordinierten Eu^{2+} zu 153 pm. Nach dieser Methode errechnen sich auf der Basis der Einkristalldaten^[117–119]

überraschend ähnliche Radien von 153 pm für Eu^{2+} , 154 pm für Sr^{2+} sowie 156 pm für Ba^{2+} gemäß Tabelle 6—12. Die Tabelle zeigt, dass sich die experimentell ermittelten Ionenradien für M^{2+} nur wenig unterscheiden. Das Si-N-Netzwerk ist somit recht starr und kann sich kaum an die bezogen auf Ba^{2+} viel kleineren Eu^{2+} bzw. Sr^{2+} anschmiegen. Gemäß einem Ionenradius von 91 pm^[179] sind Ho^{3+} -Ionen deutlich kleiner als Sr^{2+} . Das Si-N-Netzwerk von $MYb[Si_4N_7]$ ($M = Sr, Eu, Ba$) bietet zwei sehr unterschiedlich große Lagen für die Metallatome an. Daher bevorzugen die Ho^{3+} eine andere Umgebung als die M^{2+} - und Yb^{3+} -Ionen.

Tabelle 6—12: Aus Einkristalldaten^[117–119] ermittelte Ionenradien in den isotypen Phasen $MYb[Si_4N_7]$ ($M = Sr, Eu, Ba$)

	EuYb[Si ₄ N ₇]	SrYb[Si ₄ N ₇]	BaYb[Si ₄ N ₇]
$r(M^{2+}) / \text{pm}$ (Lage 1)	153	154	156
$r(Yb^{3+}) / \text{pm}$ (Lage 2)	81	82	84

6.5.4 Existenz und potenzielle Kristallstrukturen von $M_2[Si_4N_6C]$ ($M = Y, La$)

Aus dem mittleren Abstand $Ho2-N$ von 241.7(7) pm ergibt sich eine Koordinationskugel, von deren Radius $r(N^{3-}) = 146 \text{ pm}$ ^[179] subtrahiert wird; der Radius für die sechsfach koordinierten Ho^{3+} ergibt sich schließlich zu 96 pm. Der mittlere Abstand $Ho1-N$ von 240.0(7) pm führt entsprechend zu einem Radius von 94 pm für die fünffach koordinierten Ho^{3+} . Vergleicht man die aus Pulverdaten gewonnenen Gitterparameter der drei isotypen Phasen $Ln_2[Si_4N_6C]$ ($Ln = Tb, Ho, Er$), stellt man ausgehend von der Tb-Phase eine Abnahme um jeweils ca. 0.3% bei a und b bzw. 0.5% bei c (Er-Phase) fest (Tabelle 6—6). Die tabellierten Ionenradien^[179] sinken in derselben Reihe von 93 (Tb^{3+}) auf 89 pm (Er^{3+}). Das Si-N-C-Netzwerk reagiert offenbar kaum und erscheint somit ähnlich starr wie das weiter oben beschriebene Si-N-Netzwerk in $MYb[Si_4N_7]$ ($M = Sr, Eu, Ba$). Diese starke räumliche Einschränkung führt offenbar dazu, dass es bislang noch keine verlässlichen Hinweise auf die Existenz isotyper Phasen, die größere Ln^{3+} -Ionen als Gd^{3+} enthalten, gibt. Es ist deshalb durchaus denkbar, dass die Lanthanverbindung (Ionenradius für sechsfach koordiniertes La^{3+} : 105 pm) in diesem Strukturtyp nicht existiert. Auf der Grundlage einer Pulverindizierung postulierte *Thompson* kürzlich für $La_2[Si_4N_6C]$ und $Y_2[Si_4N_6C]$ eine zu $BaYb[Si_4N_7]$ isotype Struktur.^[150] Die La^{3+} -Ionen in der bzgl. ihrer Kristallstruktur bislang unbestätigten Verbindung $La_2[Si_4N_6C]$ ähneln mit 116 pm (achtfache Koordination)^[179] in ihrer Größe Sr^{2+} und Eu^{2+} , sind allerdings deutlich größer als Yb^{3+} und könnten somit etwas zu groß für Lage die Yb^{3+} -

Lage im $BaYb[Si_4N_7]$ -Typ sein. Aufgrund dieser Abschätzungen erscheint aber wahrscheinlich, dass $La_2[Si_4N_6C]$ *nicht* isotyp zu $Ho_2[Si_4N_6C]$, sondern tatsächlich eher im $BaYb[Si_4N_7]$ -Typ kristallisieren dürfte. Die Yttriumverbindung (Ionenradius von Y^{3+} : 90 pm für sechsfache Koordination^[179]) dürfte hingegen wahrscheinlicher im $Ho_2[Si_4N_6C]$ -Typ kristallisieren.

6.6 Gitterenergetische Rechnungen nach dem MAPLE-Konzept

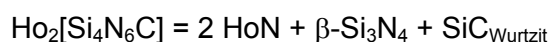
Zur Kontrolle der Zuordnung von Kohlenstoff und Stickstoff auf kristallographische Lagen eignen sich MAPLE-Berechnungen, die allein die elektrostatischen Wechselwirkungen in einem Ionenkristall berücksichtigen. Hierbei wird für jedes Ion ein partieller MAPLE-Wert ermittelt. Für jede Ionensorte liegen diese Werte in charakteristischen empirisch ermittelten Bereichen. Die hier angegebenen Bereiche für N^{3-} , Si^{4+} und Ln^{3+} wurden von *Köllisch* aus zahlreichen Daten von Nitridosilicaten, Sionen und Sialonen bestimmt.^[204] Den dominierenden Einfluss haben dabei die Ladung und der Abstand zu benachbarten Ionen und zusätzlich die Koordinationszahl. In Kombination mit diesen Wertebereichen und Neutronenbeugungsexperimenten konnten *Köllisch* und *Lauterbach* zeigen,^[83,205] dass schon allein aufgrund plausibler MAPLE-Werte kristallographischen Positionen, auf denen entweder N^{3-} oder O^{2-} bzw. Si^{4+} oder Al^{3+} zur Disposition standen, eindeutig Elemente zugewiesen werden können; im Falle fehlender O/N- bzw. C/N-Ausordnung liegen die partiellen MAPLE-Werte zwischen den empirisch ermittelten Erwartungsbereichen der entsprechenden Ionen. Für carbidischen Kohlenstoff C^{4-} musste zunächst anhand einiger Verbindungen ein Toleranzbereich festgelegt werden. Allerdings sollten sich wegen der vom Betrag her identischen Ladung und ihrer meist tetraedrischen Koordination die MAPLE-Werte von Si^{4+} und C^{4-} nicht allzu stark unterscheiden, was die Rechnung bekannter Verbindungen, die formal vierfach negativ geladenen Kohlenstoff enthalten, bestätigt (Tabelle 6—13). Hierbei wurde z. B. in Siliciumcarbid formal von den Ionen Si^{4+} und C^{4-} ausgegangen. Zur Überprüfung der Plausibilität der Berechnungen wurden auch die MAPLE-Werte der anderen negativ geladenen Ionen in die Tabelle mit aufgenommen. Natürlich unterscheiden sich Si^{4+} und C^{4-} durch unterschiedlich große Ionenradien, und dies dürfte auch den größten Einfluss auf abweichende Werte haben. Größere Ionenradien führen gemäß Gleichung 3-2,^[206] S. 46, zu kleineren partiellen MAPLE-Werten. Typische partielle MAPLE-Werte für Si^{4+} liegen zwischen 9000 und 10200 kJ mol^{-1} . Die für C^{4-} berechneten Werte liegen erwartungsgemäß bei kleineren partiellen MAPLE-Werten zwischen 7900 und 9700 kJ mol^{-1} .

Tabelle 6—13: Madelunganteil an der Gitterenergie an ausgewählten, negativ polarisierten Kohlenstoff enthaltenden Verbindungen; angegeben sind die den Rechnungen zugrunde liegenden Strukturdaten sowie die ermittelten partiellen MAPLE-Werte in kJ mol^{-1} für alle Anionen in den genannten Beispielen und die typischen Wertebereiche für O^{2-} und N^{3-}

Verbindung	Strukturdaten Lit.	MAPLE ($C^{[4]4-}$)	MAPLE ($C^{[6]4-}$)	MAPLE (N^{3-})	MAPLE (O^{2-})
Al_4C_3	[320]	8740	9163		
Al_5C_3N	[321]	7916–8113	9887	5774	
Al_4O_4C	[322]	8594			2644–2724
SiC_{Wurtzit}	[315]	9661			
$SiC_{\text{Sphalerit}}$	[323]	9640			

Typische partielle MAPLE-Werte (in kJ mol^{-1}): N^{3-} : 5000 – 6000; O^{2-} : 2000 – 2800.

Tabelle 6—14 zeigt die partiellen MAPLE-Werte aller in $Ho_2[Si_4N_6C]$ vorkommenden Ionen. Alle berechneten Werte liegen in den jeweiligen Erwartungsbereichen. Die Aussage, ob das gesamte Strukturmodell elektrostatisch konsistent ist, entnimmt man dem Gesamt-MAPLE-Wert, der sich additiv aus den MAPLE-Werten wohldefinierter und gut charakterisierter Verbindungen ergeben muss. Hier dienen gemäß Gleichung 6-3 HoN , $\beta\text{-Si}_3N_4$ und SiC_{Wurtzit} als Grundlage (kristallographischen Daten: HoN : Lit. [309], $\beta\text{-Si}_3N_4$: Lit. [253] bzw. SiC_{Wurtzit} : Lit. [315]).



Gleichung 6-3

Tabelle 6—14: Madelunganteil an der Gitterenergie in $Ho_2[Si_4N_6C]$; angegeben sind die ermittelten partiellen MAPLE-Werte in kJ mol^{-1} für alle Ionen sowie die typischen Wertebereiche für alle Ionen; anschließend wird der Gesamt-MAPLE-Wert von $Ho_2[Si_4N_6C]$ mit der Summe der MAPLE-Werte bekannter Verbindungen verglichen (Δ = Abweichung)

Ho(1)	Ho(2)	Si(1)	Si(2)	Si(3)	Si(4)	N(1)	N(2)	N(3)	N(4)	N(5)	N(6)	C(1)
4347	4547	9932	9785	9772	9764	5445	5502	5480	5429	5433	5475	9429

Typische partielle MAPLE-Werte (in kJ mol^{-1}): Ho^{3+} : 3900 – 4550; Si^{4+} : 9000 – 10200; N^{3-} : 5000 – 6000; $C^{[4]4-}$: 7900 – 9700.

MAPLE($2 HoN + \beta\text{-Si}_3N_4 + SiC_{\text{Wurtzit}}$) / kJ mol^{-1}	MAPLE($Ho_2[Si_4N_6C]$) / kJ mol^{-1}
90609	90383 $\Delta = 0.2 \%$

6.7 UV-Vis-spektroskopische Untersuchungen

6.7.1 $Ho_2[Si_4N_6C]$

$Ho_2[Si_4N_6C]$ erscheint je nach Art des einfallenden Lichtes rosa (Kunstlicht einer Leuchtstoffröhre) oder hellgelb (Sonnenlicht). Zur Erklärung dieses optischen Effekts und der optischen Charakterisierung von $Ho_2[Si_4N_6C]$ wurden Absorptions-Spektren an Pulverproben aufgenommen. Das Termschema von Ho^{3+} (Elektronenkonfiguration $[Xe] 4f^{10}$, Grundzustandsterm: 5I_8) ist sehr gut untersucht.^[176] In seinen UV-Vis-Spektren werden ausschließlich f-f-Übergänge beobachtet. Im Falle von $Ho_2[Si_4N_6C]$ wurde ein Reflexionsspektrum gemessen; durch die große Zahl benachbarter Niveaus und die daraus folgende sehr effiziente Fluoreszenzlöschung durch Reabsorption können bei reinen Ho-Verbindungen meist nur Absorptionsspektren gemessen werden. Das Reflexionsspektrum sowie die gemäß dem in Kapitel 3.3.1 aufgeführten Termschema vorgenommenen Zuordnungen der intensivsten Absorptionen von $Ho_2[Si_4N_6C]$ im Bereich von 300 bis 700 nm werden in Abbildung 6-14 gezeigt. In Tabelle 6—15 werden die im Rahmen dieser Arbeit bestimmten Absorptionsbandenlagen den Werten der „freien“ Ionen Ho^{3+} gegenübergestellt. Hieraus geht hervor, dass die energetische Lage der f-Niveaus in Lanthanoid-Ionen nur sehr schwach durch ein einwirkendes Ligandenfeld beeinflusst wird. Auch hier lassen sich keine signifikanten Abweichungen zu den Bandenlagen der „freien“ Ionen beobachten.

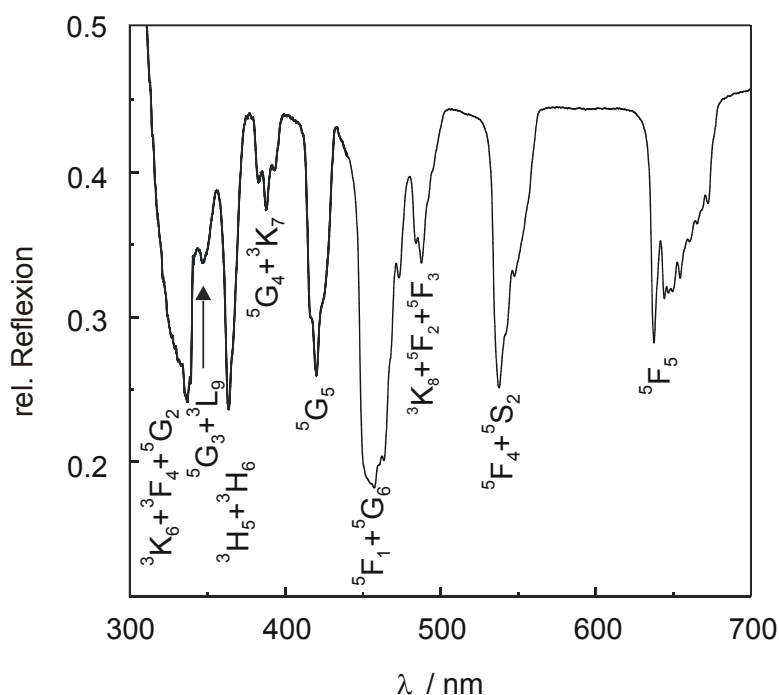


Abbildung 6-14: UV-Vis-Reflexionsspektrum von $Ho_2[Si_4N_6C]$. Die Zuordnungen der wichtigsten Übergänge sind angegeben.

Tabelle 6—15: Lage der Absorptionsbanden der stärksten Übergänge in $Ho_2[Si_4N_6C]$ und in „freien“ Ho^{3+} -Ionen^[176] zwischen 300 nm und 700 nm

Absorption	λ / nm	Energie / 10^3 cm^{-1} $Ho_2[Si_4N_6C]$	Energie / 10^3 cm^{-1} „freies“ Ho^{3+}
$^5I_8 \rightarrow ^3K_6 + ^3F_4 + ^5G_2$	336	29.8	30.0 – 30.8
$^5I_8 \rightarrow ^5G_3 + ^3L_9$	347	28.8	28.8 – 29.0
$^5I_8 \rightarrow ^3H_5 + ^3H_6$	363	27.5	27.6 – 27.7
$^5I_8 \rightarrow ^5G_4 + ^3K_7$	388	25.8	25.8 – 26.1
$^5I_8 \rightarrow ^5G_5$	420	23.8	23.9
$^5I_8 \rightarrow ^5F_1 + ^5G_6$	457	21.9	22.1 – 22.4
$^5I_8 \rightarrow ^3K_8 + ^5F_2 + ^5F_3$	488	20.5	20.6 – 21.3
$^5I_8 \rightarrow ^5F_4 + ^5S_2$	542	18.5	18.4 – 18.6
$^5I_8 \rightarrow ^5F_5$	647	15.5	15.5

6.7.2 Der Alexandrit-Effekt am Beispiel von $Ho_2[Si_4N_6C]$

Der nach dem Mineral Alexandrit benannte optische Effekt beschreibt die von der Art des einfallenden Lichts abhängige wahrgenommene Farbe einer Substanz. Bei Alexandrit handelt es sich um einen mit Chrom dotierten in Sibirien gefundenen Chrysoberyll $Al_2BeO_4:Cr^{3+}$, der nach den Uniformfarben der Armee von Zar Alexander II. Nikolajewitsch (1818 – 1881) benannt wurde.^[324]

Unter künstlichem Licht nimmt das menschliche Auge die Farbe violett oder purpur wahr, während unter Sonnenlicht ein grüner Lichteindruck entsteht. Dieses Phänomen kommt dadurch zustande, dass die Cr^{3+} -Ionen auf beiden kristallographischen Lagen, die die Al^{3+} im Chrysoberyll (vgl. Abbildung 6-15) einnehmen, eingebaut wird. Aufgrund der unterschiedlichen Lagesymmetrie (m bzw. $\bar{1}$) folgt eine deutlich unterschiedliche Kristallfeldaufspaltung der d-Niveaus von Cr^{3+} . Ob unter Kunstlicht eher violett oder purpur gesehen wird, hängt vom Dotierungsgrad an Cr^{3+} ab. Diesen Einfluss erkennt man sehr gut im UV-Vis-Absorptionsspektrum, das in Abbildung 6-16 gezeigt wird.

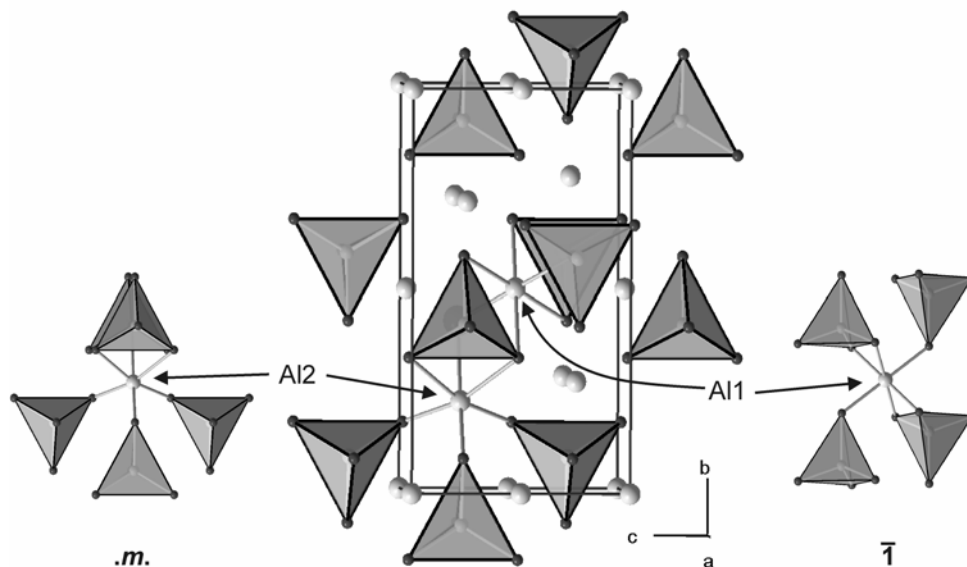


Abbildung 6-15: Struktur des Chrysoberyll^[325] mit den beiden kristallographischen Lagen der Al-Atome.

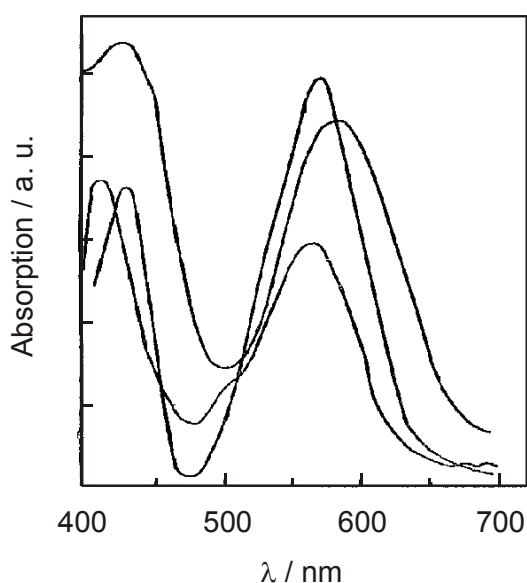


Abbildung 6-16: UV-Vis-Absorptionsspektren unterschiedlich stark dotierter Chrysoberyll $Al_2BeO_4:Cr^{3+}$ ^[326]

In $Ho_2[Si_4N_6C]$ liegen die Ho^{3+} -Ionen zwar analog dem Alexandrit auf zwei unterschiedlichen kristallographischen Lagen vor. Wie aber schon erwähnt, ist der Einfluss des Ligandenfeldes nur sehr gering. Das Reflexionsspektrum von $Ho_2[Si_4N_6C]$ weist drei intensive Absorptionsbanden bei 457, 542 und 647 nm auf.

Die Sonne kann näherungsweise als Schwarzkörperstrahler betrachtet werden. Relativ zu handelsüblichen Glühbirnen weist Sonnenlicht aufgrund der viel höheren Oberflächentemperatur einen deutlich höheren Blauanteil auf (Abbildung 6-18). In Dreiband-Leuchtstoffröhren erwecken drei relativ schmalbandige Leuchtstoffe in ihrer Mischung den Farbeindruck „weiß“ (Abbildung 6-17).

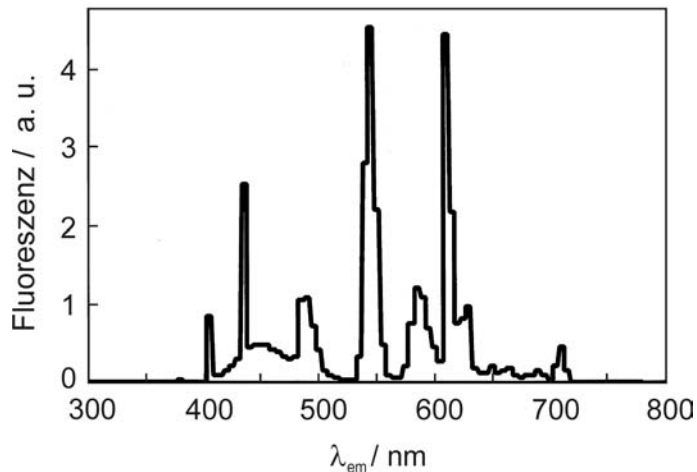


Abbildung 6-17: Emissionsspektrum einer typischen Dreibandleuchtstoffröhre.^[41]

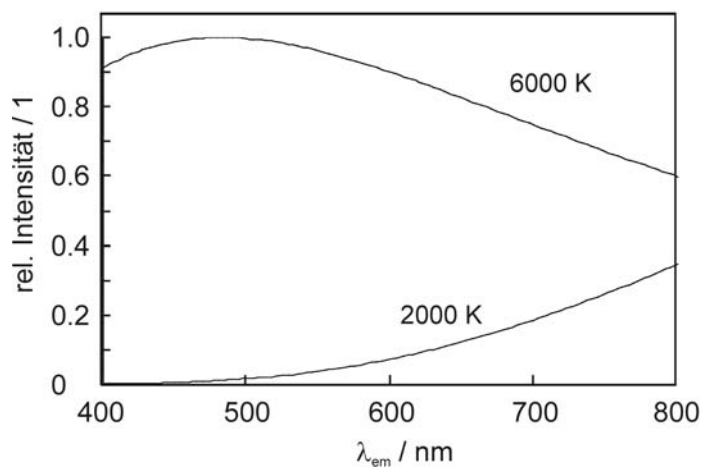


Abbildung 6-18: Emissionsspektren schwarzer Strahler bei 2000 K (Glühwendel) und 6000 K (Sonne, genähert), berechnet nach dem Planck'schen Strahlungsgesetz.

Der klassische Alexandrit-Effekt kommt dadurch zustande, dass aus dem Sonnenlicht durch die sehr intensive Bande bei etwa 430 nm blauviolette Lichtanteile absorbiert werden und der Edelstein grün erscheint und aus dem Licht einer Kerze bzw. Glühbirne besonders die grünen bis grüngelben Anteile durch die Bande bei 575 nm eliminiert werden und der Stein violett bzw. purpur erscheint.

Im Falle von $Ho_2[Si_4N_6C]$ werden aus dem einfallenden Sonnenlicht mehr Blauanteile absorbiert (Bande bei 457 nm) als im roten Spektralbereich, und das reflektierte Licht erscheint gelb. Beleuchtet man $Ho_2[Si_4N_6C]$ mit dem Licht einer Dreibandleuchtstoffröhre, gewinnt offenbar besonders die Absorption der Grünkomponente (Bande bei 542 nm) an Bedeutung, und das reflektierte Licht erscheint rosa. Der blaue und rote Leuchtstoff emittieren offensichtlich nicht im Bereich der stärkeren Absorptionsbanden von $Ho_2[Si_4N_6C]$. Unter einer Glühlampe ist der Unterschied zum Sonnenlicht bei weitem nicht so deutlich, da hier Blau- und Rotanteile nur in einem etwas anderen Verhältnis vorliegen.

6.7.3 $Tb_2[Si_4N_6C]$

$Tb_2[Si_4N_6C]$ ist ein farbloses, unter einer UV-Lampe nur sehr schwach grünlich leuchtendes Pulver. Zur optischen Charakterisierung von $Tb_2[Si_4N_6C]$ wurden ein Anregungs- und ein Emissions-Spektrum an einer Pulverprobe aufgenommen. Das Termschema von Tb^{3+} (Elektronenkonfiguration $[Xe] 4f^8$, Grundzustandsterm: 7F_6) ist sehr gut untersucht.^[175] In seinen UV-Vis-Spektren werden ausschließlich f-f-Übergänge beobachtet.

Das Anregungs- und Emissionsspektrum sowie die nach dem Termschema (Kapitel 3.3.1) vorgenommenen Zuordnungen der intensivsten Emissionen von $Tb_2[Si_4N_6C]$ im Bereich von 300 bis 800 nm werden in Abbildung 6-19 gezeigt. In Tabelle 6—16 werden die im Rahmen dieser Arbeit bestimmten Emissionsbandenlagen den Werten der „freien“ Ionen Tb^{3+} gegenübergestellt. Die energetische Lage der f-Niveaus in Lanthanoid-Ionen wird nur sehr schwach durch ein einwirkendes Ligandenfeld beeinflusst. Auch hier lassen sich keine signifikanten Abweichungen zu den Bandenlagen der „freien“ Ionen beobachten.

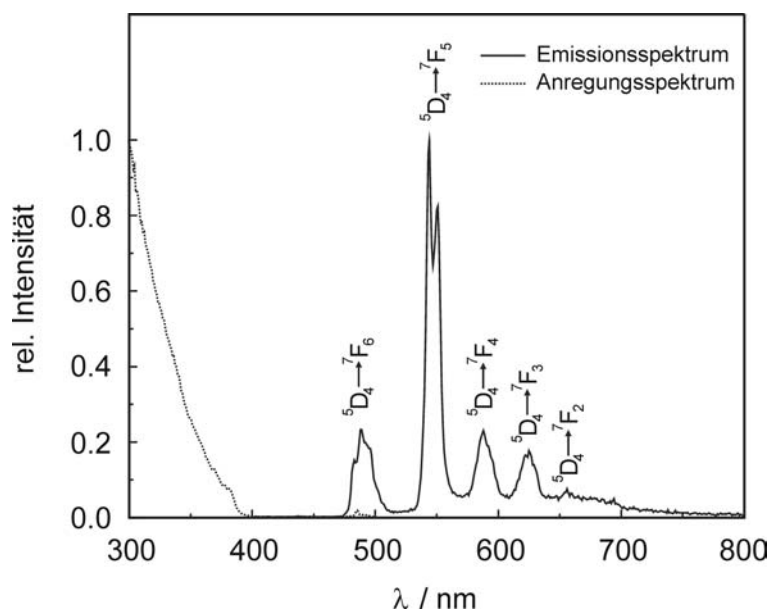


Abbildung 6-19: UV-Vis-Emissionsspektrum von $Tb_2[Si_4N_6C]$, angeregt bei 250 nm. Die Zuordnungen der wichtigsten Übergänge sind angegeben; gestrichelt ist das Anregungsspektrum angegeben.

Tabelle 6—16: Die Lage der Emissionsbanden der stärksten Übergänge in $Tb_2[Si_4N_6C]$ und in freien Tb^{3+} Ionen^[175] zwischen 300 nm und 800 nm

Emission	λ / nm	Energie / 10^3 cm^{-1} <i>Tb₂[Si₄N₆C]</i>	Energie / 10^3 cm^{-1} „freies“ Tb^{3+}
$^5D_4 \rightarrow ^7F_6$	489	20.5	20.4
$^5D_4 \rightarrow ^7F_5$	544 – 551	18.4 – 18.1	18.4
$^5D_4 \rightarrow ^7F_4$	588	17.0	17.1
$^5D_4 \rightarrow ^7F_3$	625	16.0	16.1
$^5D_4 \rightarrow ^7F_2$	656	15.2	15.5

6.7.4 $Er_2[Si_4N_6C]$

$Er_2[Si_4N_6C]$ ist ein rosafarbenes Pulver. Zur optischen Charakterisierung von $Er_2[Si_4N_6C]$ wurde ein Reflexions-Spektrum an einer Pulverprobe aufgenommen. Das Termschema von Er^{3+} (Elektronenkonfiguration $[Xe] 4f^{11}$, Grundzustandsterm: $^4I_{15/2}$) ist sehr gut untersucht.^[177] In seinen UV-Vis-Spektren werden ausschließlich f-f-Übergänge beobachtet.

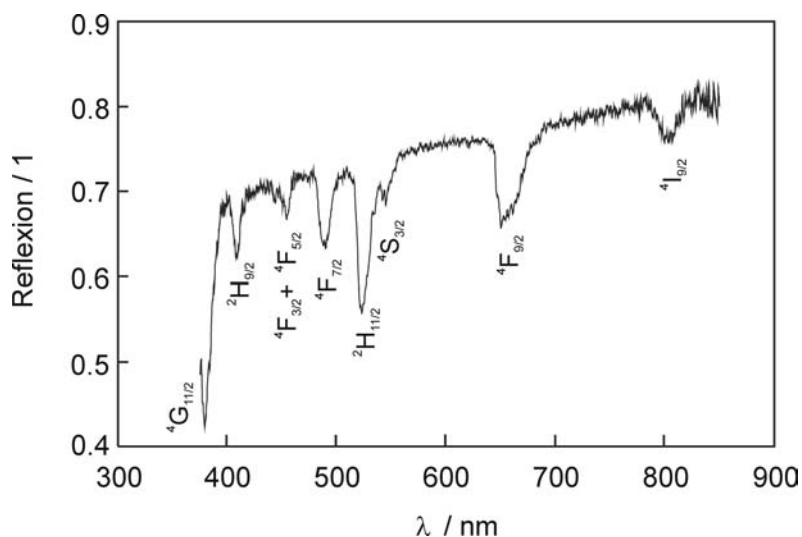


Abbildung 6-20: UV-Vis-Reflexionsspektrum von $Er_2[Si_4N_6C]$. Die vorgenommenen Zuordnungen der wichtigsten Übergänge sind angegeben.

Das Reflexionsspektrum sowie die nach dem Termschema (Kapitel 3.3.1) vorgenommenen Zuordnungen der intensivsten Absorptionen von $Er_2[Si_4N_6C]$ im Bereich von 375 bis 850 nm werden in Abbildung 6-20 gezeigt. In Tabelle 6—17 werden die im Rahmen dieser Arbeit bestimmten Absorptionsbandenlagen den Werten der von $LaF_3:Er^{3+}$ und Er_2O_2S gegenübergestellt. Die energetische Lage der f-Niveaus in Lanthanoid-Ionen wird nur sehr

schwach durch ein einwirkendes Ligandenfeld beeinflusst. Auch hier lassen sich keine signifikanten Abweichungen zu den Bandenlagen in den Vergleichsverbindungen beobachten. Die Abweichung der Bandenschwerpunkte um bis zu 300 cm^{-1} kann man zum einen durch Ungenauigkeiten bei der Ermittlung der Schwerpunkte der Banden und zum anderen durch unterschiedliche Messtemperaturen erklären. In Spektren, die bei sehr tiefer Temperatur gemessen wurden, erfolgen sämtliche Absorptionen aus dem niedrigsten Unterniveau des Grundzustandes, während bei Raumtemperatur schon höhere Niveaus merklich besetzt sein können.^[301]

Tabelle 6—17: Die Lage der Schwerpunkte der Absorptionsbanden der stärksten Übergänge in $Er_2[Si_4N_6C]$, $LaF_3:Er^{3+}$,^[177] Er_2O_2S ^[302] bzw. $Er_6[Si_{11}N_{20}]O$ (Kapitel 5.3.7) zwischen 375 nm und 850 nm

Absorption	λ / nm	$E / 10^3\text{ cm}^{-1}$ $Er_2[Si_4N_6C]$	$E / 10^3\text{ cm}^{-1}$ $LaF_3:Er^{3+}$	$E / 10^3\text{ cm}^{-1}$ Er_2O_2S	$E / 10^3\text{ cm}^{-1}$ $Er_6[Si_{11}N_{20}]O$
$^4I_{15/2} \rightarrow ^4G_{11/2}$	381	26.2	26.4	26.0	26.5
$^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{9/2}$	410	24.4	24.6	24.3	24.4
$^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$	450	22.2	22.5	22.2	22.4
$^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{5/2}$	455	22.0	22.2	21.9	22.0
$^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$	491	20.4	20.5	20.2	20.4
$^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$	524	19.1	19.1	18.9	19.2
$^4I_{15/2} \rightarrow ^4S_{3/2}$	546	18.3	18.4	18.1	18.3
$^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$	655	15.3	15.3	15.0	15.3
$^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$	809	12.4	12.4	12.3	12.3

Die Absorptionsbanden von $Er_2[Si_4N_6C]$ und $Er_6[Si_{11}N_{20}]O$ (Kapitel 5.3.7) weisen keine signifikanten Unterschiede auf. Die Unterschiede in den Bandenlagen dürften auf Ungenauigkeiten bei der Ermittlung der Schwerpunkte der Absorptionsbanden zurückzuführen sein.

6.8 Schwingungsspektroskopische Charakterisierung

Besonderes Augenmerk galt bei der schwingungsspektroskopischen Untersuchung dem möglichen Auftreten charakteristischer Si–C-Schwingungsbanden. Die prinzipielle Überlegung, durch Vergleich mit den Schwingungsspektren der topologisch recht ähnlichen Phase $BaYb[Si_4N_7]$ ließen sich diesbezügliche Informationen gewinnen, bestätigten sich leider nicht. In Abbildung 6-21 werden die IR-Spektren von $Ho_2[Si_4N_6C]$ und $BaYb[Si_4N_7]$ gegenübergestellt. Durch die Vielzahl im Bereich klassischer Si-C-Schwingungen liegender Banden, z. B. in Tetra-(trimethylsilyl)-methan $C[Si(CH_3)_3]_4$,^[327] von etwa 670 cm^{-1} ist eine Zuordnung unmöglich. Die gezeigten Schwingungsspektren deuten durch die in $Ho_2[Si_4N_6C]$ deutlich gegenüber $BaYb[Si_4N_7]$ erhöhte Zahl an aufgelösten Schwingungen die Symmetrieminderung von hexagonalem $BaYb[Si_4N_7]$ zu monoklinem $Ho_2[Si_4N_6C]$ an.

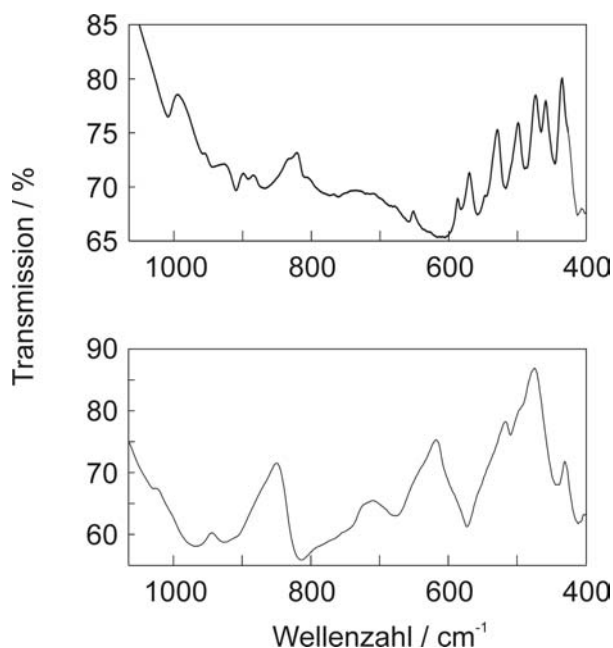


Abbildung 6-21: IR-Spektren von $Ho_2[Si_4N_6C]$ (oben) und $BaYb[Si_4N_7]$ (unten) im Bereich der Gitterschwingungen von 1100 bis 400 cm^{-1} .

6.9 Magnetische Eigenschaften

6.9.1 $Ho_2[Si_4N_6C]$

Oberhalb von 150 K findet man Curie-Weiss-Verhalten; das aus Abbildung 6-22 ermittelte experimentelle magnetische Moment μ_{exp} von $10.27(4) \mu_B/\text{Ho}$ liegt nahe am Wert von $10.61 \mu_B/\text{Ho}^{3+}$ für freie Ho^{3+} -Ionen^[328] und bestätigt somit die Zusammensetzung der Verbindung. Die paramagnetische Curie-Temperatur (Weiss-Konstante) wurde in Abbildung 6-22 durch lineare Extrapolation aus der Auftragung der inversen magnetischen Suszeptibilität χ^{-1} gegen die Temperatur T ausgehend von den Hochtemperaturdaten auf $\chi^{-1} = 0$ ermittelt und liegt in $Ho_2[Si_4N_6C]$ bei $\Theta = -15(1) \text{ K}$. Der negative Wert deutet auf überwiegend antiferromagnetische Wechselwirkungen hin; allerdings liefern die in Abbildung 6-23 gezeigten Magnetisierungskurven weder bei niedrigem Feld noch bei tiefer Temperatur Hinweise auf magnetische Ordnung oberhalb von 2 K.

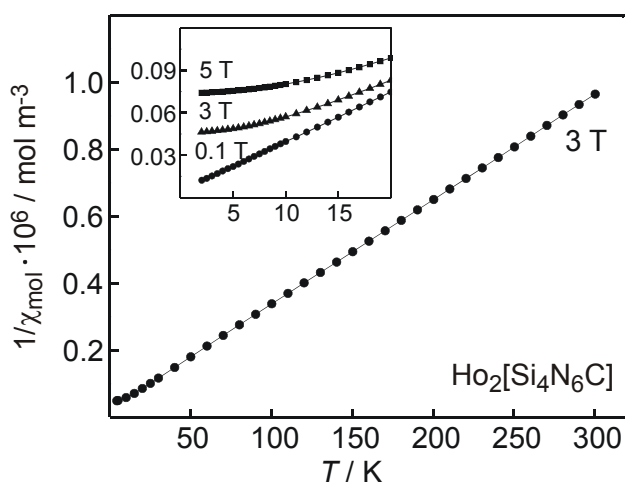


Abbildung 6-22: Magnetische Messungen an $Ho_2[Si_4N_6C]$; Auftragung der inversen magnetischen Suszeptibilität gegen die Temperatur im Bereich von 2 bis 300 K; das kleine Fenster zeigt die feldabhängigen Messungen bei tiefer Temperatur.

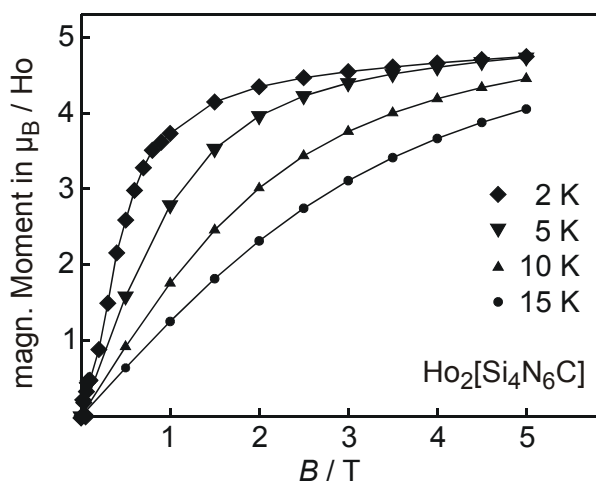


Abbildung 6-23: Magnetische Messungen an $Ho_2[Si_4N_6C]$; Auftragung des magnetischen Moments pro Ho gegen die magnetische Feldstärke im Bereich von 0 bis 5 T bei unterschiedlichen Temperaturen.

Mit abnehmender Temperatur werden die Magnetisierungskurven steiler. Die Magnetisierung bei dem höchsten erreichbaren Feld von 5 T lag bei lediglich $4.75(5) \mu_B/Ho$ und somit signifikant niedriger als die Sättigungsmagnetisierung von $10 \mu_B/Ho$. Offenbar richtet sich bei sehr tiefer Temperatur ein kleiner Teil der Spins parallel aus.

6.9.2 $Tb_2[Si_4N_6C]$

Ähnliches Verhalten wird bei der Terbium-Verbindung gefunden; oberhalb von 150 K findet man Curie-Weiss-Verhalten. Das aus Abbildung 6-24 ermittelte magnetische Moment von $9.57(6) \mu_B/Tb$ harmoniert sehr gut mit dem theoretischen Wert von $9.72 \mu_B/Tb^{3+}$ für freie Tb^{3+} -Ionen^[328] und bestätigt somit die Zusammensetzung der Verbindung. Die paramagnetische Curie-Temperatur (Weiss-Konstante) wurde in Abbildung 6-24 durch lineare Extrapolation aus der Auftragung der inversen magnetischen Suszeptibilität χ^{-1} gegen die Temperatur T ausgehend von den Hochtemperaturdaten auf $\chi^{-1} = 0$ ermittelt und liegt in $Tb_2[Si_4N_6C]$ bei $\Theta = -11(1) K$. Der negative Wert deutet auf überwiegend antiferromagnetische Wechselwirkungen hin; allerdings liefern die in Abbildung 6-25 und Abbildung 6-26 gezeigten Magnetisierungskurven weder bei niedrigem Feld noch bei tiefer Temperatur Hinweise auf magnetische Ordnung oberhalb von 2 K. Die Magnetisierungskurve bei 2 K zeigt eine Zunahme der Magnetisierung mit zunehmender Flußdichte; offenbar richten sich bei tiefer Temperatur einige Spins parallel aus. Die Magnetisierung bei dem höchsten erreichbaren Feld von 5 T lag bei lediglich $4.15(5) \mu_B/Tb$ und somit signifikant niedriger als die Sättigungsmagnetisierung von $9 \mu_B/Tb$.

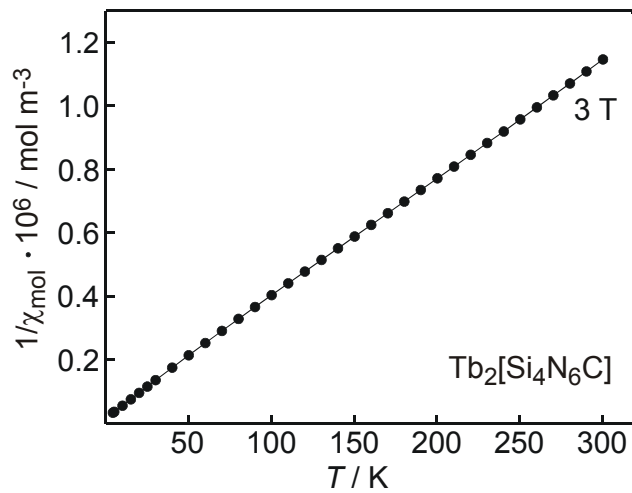


Abbildung 6-24: Magnetische Messungen an $Tb_2[Si_4N_6C]$; Auftragung der inversen magnetischen Suszeptibilität gegen die Temperatur im Bereich von 2 bis 300 K.

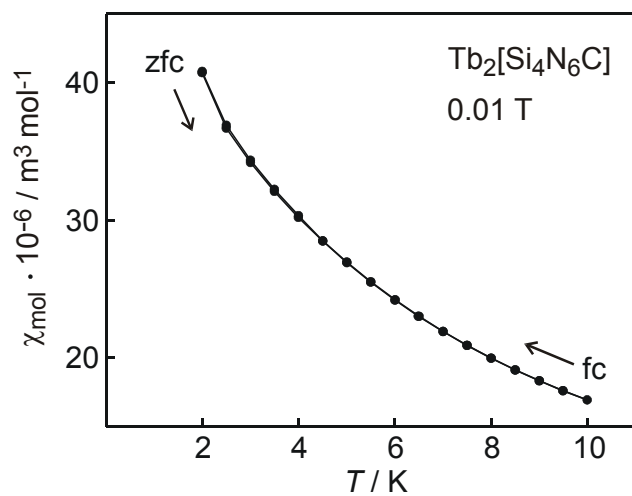


Abbildung 6-25: Magnetische Messungen an $Tb_2[Si_4N_6C]$; Auftragung der magnetischen Suszeptibilität gegen die Temperatur im Bereich von 2 bis 10 K gemessen im field-cooling (fc) bzw. zero-field-cooling-Modus (zfc).

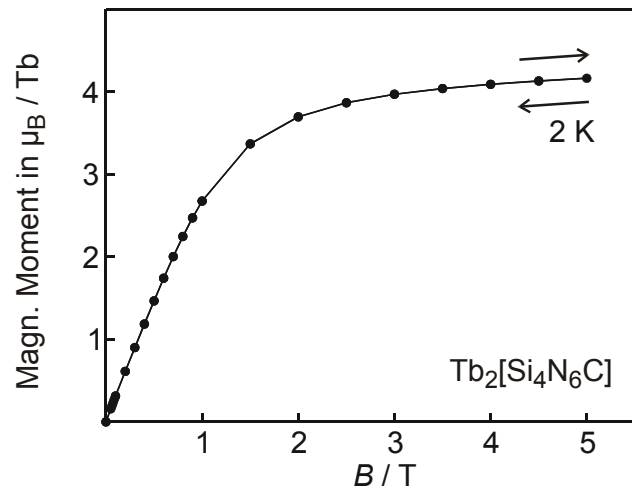


Abbildung 6-26: Magnetische Messungen an $Tb_2[Si_4N_6C]$; Auftragung des magnetischen Moments pro Tb gegen die magnetische Feldstärke im Bereich von 0 bis 5 T bei 2 K.

6.9.3 $Er_2[Si_4N_6C]$

Für $Er_2[Si_4N_6C]$ beobachtet man ähnliches Verhalten wie für $Ho_2[Si_4N_6C]$ und $Tb_2[Si_4N_6C]$; oberhalb von 150 K findet man Curie-Weiss-Verhalten; das aus Abbildung 6-27 ermittelte experimentelle magnetische Moment μ_{exp} von $9.59(5) \mu_B/Er$ liegt sehr nahe am Wert von $9.58 \mu_B/Er^{3+}$ für freie Er^{3+} -Ionen^[328] und bestätigt somit die Zusammensetzung der Verbindung. Der in Abbildung 6-28 gezeigte Ausschnitt bei tiefer Temperatur liefert keine Hinweise auf magnetische Ordnung. Die paramagnetische Curie-Temperatur (Weiss-Konstante) wurde in Abbildung 6-27 durch lineare Extrapolation aus der Auftragung der inversen magnetischen Suszeptibilität χ^{-1} gegen die Temperatur T ausgehend von den Hochtemperaturdaten auf $\chi^{-1} = 0$ ermittelt und liegt in $Er_2[Si_4N_6C]$ bei $\Theta = -5.5(5)$ K. Der negative Wert deutet auf überwiegend antiferromagnetische Wechselwirkungen hin; allerdings liefern die in Abbildung 6-29 gezeigten Magnetisierungskurven weder bei niedrigem Feld noch bei tiefer Temperatur Hinweise auf magnetische Ordnung oberhalb von 2 K. Das Mit abnehmender Temperatur werden die Magnetisierungskurven steiler. Die Magnetisierung bei dem höchsten erreichbaren Feld von 5 T lag bei lediglich $4.75(5) \mu_B/Er$ und somit signifikant niedriger als die Sättigungsmagnetisierung von $9 \mu_B/Er$. Offenbar richtet sich bei sehr tiefer Temperatur ein kleiner Teil der Spins parallel aus. Der in den Magnetisierungskurven gemessene Knick ist auf messbedingte Fehler bzgl. Temperaturstabilität bzw. Stabilität des Magnetfeldes zurückzuführen.

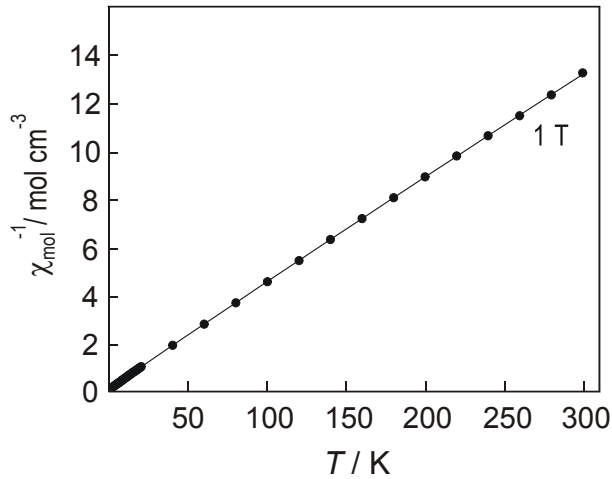


Abbildung 6-27: Magnetische Messungen an $Er_2[Si_4N_6C]$; Auftragung der inversen magnetischen Suszeptibilität gegen die Temperatur im Bereich von 2 bis 300 K.

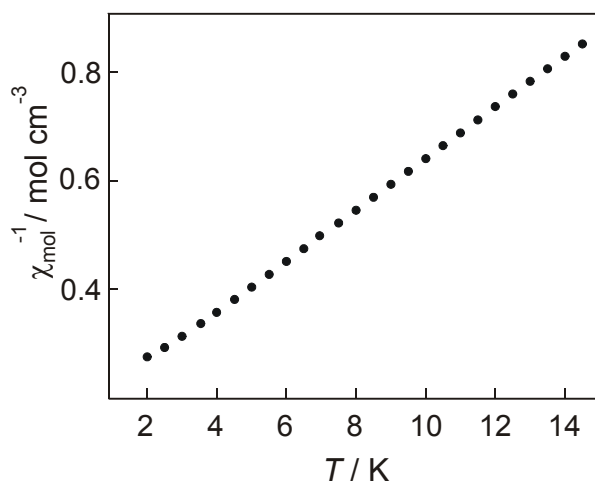


Abbildung 6-28: Magnetische Messungen an $Er_2[Si_4N_6C]$; Auftragung der inversen magnetischen Suszeptibilität gegen die Temperatur im Bereich von 2 bis 15 K.

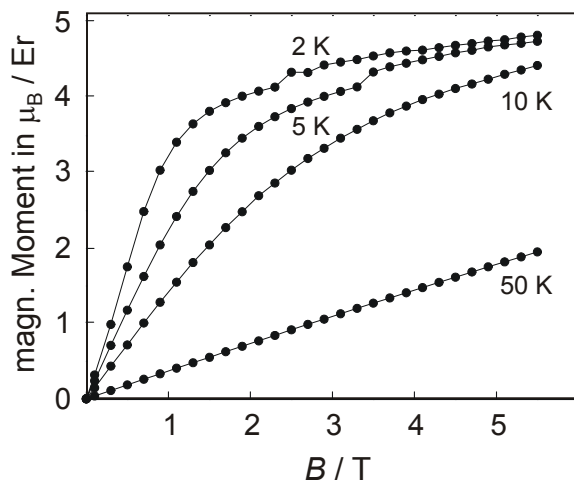


Abbildung 6-29: Magnetische Messungen an $Er_2[Si_4N_6C]$; Auftragung des magnetischen Moments pro Er gegen die magnetische Feldstärke im Bereich von 0 bis 5 T bei unterschiedlichen Temperaturen.

6.10 Untersuchungen zur chemischen und thermischen Stabilität

Die Phasen $Ln_2[Si_4N_6C]$ ($Ln = Tb, Ho, Er$) sind luftstabil und werden von üblichen Säuren und Basen nicht angegriffen. Auch Heizversuche an Luft bis 1000 °C führten zu keiner Veränderung der Pulverdiffraktogramme. Niedrigkondensierte Nitridosilicate neigen zur Hydrolyse, was hier ausgeschlossen werden kann.

7 Diskussion

7.1 Syntheseerfahrungen

Zur Darstellung der in dieser Arbeit beschriebenen Nitridosilicate, Oxonitridosilicate und Carbidonitridosilicate wurde die von *Schlieper, Huppertz, Lauterbach* und *Köllisch* für Nitridosilicate, Sione und Sialone etablierte Hochfrequenzroute gewählt. Der über diese induktive Heiztechnik zugängliche Temperaturbereich bis 2000 °C sowie die sehr großen Aufheiz- und Abkühlraten, die zu kurzen Reaktionszeiten führten, haben sich auch in dieser Arbeit bewährt. Zusätzlich wurde die Synthese eines Oxonitridosilicats erfolgreich auf einen Widerstandsofen (max. Temperatur: 1700 °C) übertragen. Es stellte sich heraus, dass zur Reproduktion von Hochfrequenzofen-Synthesen im Widerstandsofen Synthesetemperaturen notwendig waren, die etwa 100 °C über denen im HF-Ofen lagen. Die Kristallinität der erhaltenen Produkte war schlechter. Ein Vorteil der Widerstandsofen-Synthesen war, dass in einem einzigen Versuch etwa die doppelte Menge der Ausbeute eines vergleichbaren HF-Ofen-Versuchs erhalten werden konnte.

Als Edukte fand neben dem in unserer Gruppe schon etablierten Siliciumdiimid und den Lanthanoid- bzw. Erdalkali-Metallen auch das von *Lauterbach* als Sauerstoffquelle eingeführte SrCO₃ Verwendung. In dieser Arbeit wurden zusätzlich einige Oxide und Carbonate der Lanthanoide eingesetzt, die sowohl als Sauerstoff- als auch als Lanthanoidquelle verwendet wurden. Der Vorteil der Strategie, ausschließlich von pulverförmigen Edukten auszugehen, liegt in der besseren Homogenisierbarkeit der Edukte. Zur definierten Dotierung mit Eu²⁺ wurden EuF₃ und Eu₂O₃ erfolgreich eingesetzt. Die in dieser Arbeit dotierten Proben wiesen im Eduktgemenge meist Gehalte von unter 5 Mol-% Eu²⁺ bezogen auf den Gesamtmetallgehalt auf. Die sehr kleinen Einwaagemengen konnten somit sehr genau gewogen werden, während die Streuung bei der Verwendung auch sehr feiner Eu-Späne deutlich größer war.

Solange Eu-Späne als Eu-Quelle dienten, erforderte die Synthese der orangen Leuchtstoffe Sr[Si₅N₈]:Eu²⁺ deutlich längere Reaktionszeiten von mindestens 12 h bei 1600 °C, um homogene Proben zu erzielen. Kürzere Reaktionszeiten führten zu Produkten, die um die eingesetzten Eu-Späne herum dunkelorange, und in größerer Entfernung blassorange waren. Erst der Einsatz von EuF₃ ermöglichte durch die bessere Homogenität der Eduktgemenge Reaktionszeiten, die im Beispiel von Sr[Si₅N₈]:Eu²⁺ bei minimal 4 h bei 1600 °C lagen. Dass die Eu-Quelle nicht mehr elementar, sondern in der Oxidationsstufe +3

vorlag, wirkte sich nicht negativ auf die Qualität der Reaktionsprodukte aus. In keinem Fall lieferten Emissionsspektren oder ^{151}Eu -Mößbauerspektren Hinweise auf in den Proben enthaltene Eu^{3+} -Ionen. Bei der Kondensation des als Edukt verwendeten Siliciumdiimids wird formal NH_3 frei. Bei Synthesetemperaturen oberhalb von $1400\text{ }^\circ\text{C}$ zerfällt dieser zum Teil in die Elemente. Somit liegen im Reaktionstiegel reduzierende Bedingungen vor, die offenbar ausreichen, um Eu^{3+} zu Eu^{2+} zu reduzieren.

7.2 Nitridosilicate, Carbidonitridosilicate, Oxonitridosilicate – Überlegungen

7.2.1 Einleitung

Zum Verständnis der Lumineszenzeigenschaften von Lanthanoid-Ionen ist im Falle der Beteiligung von d-Zuständen die genaue Kenntnis der Koordinationsgeometrie rund um das Aktivator-Ion sowie in noch stärkerem Maße die Art der koordinierenden Atome unerlässlich. In den in dieser Arbeit untersuchten dotierten Verbindungen liegt der Schwerpunkt auf Sauerstoff und Stickstoff als koordinierenden Atomen. Zum einen sind aufgrund der unterschiedlichen Elektronegativitäten verschieden polare bzw. ionogene Bindungen sowohl im anionischen Netzwerk als auch in der Wechselwirkung mit den Lanthanoidmetallionen zu erwarten und zu untersuchen. Unterschiede im Kovalenzgrad äußern sich auch in der chemischen Isomerieverschiebung in den ^{151}Eu -Mößbauer-Spektren.

7.2.2 Chemische Bindung und Ionenbindungsanteil

Die Frage nach dem Kovalenzgrad der Ln-X -Bindung ist von großer Bedeutung für die Aufspaltung des Ligandenfeldes im Falle der Lumineszenzübergänge, an denen d-Zustände beteiligt sind. Zu diesen zählen die Absorptionen und Emissionen in den Ionen Eu^{2+} und Ce^{3+} . Die Lage der Emissions- bzw. Absorptionsbanden in Eu^{2+} und Ce^{3+} hängt somit von der Ligandenfeldaufspaltung der d-Niveaus ab. Die f-Niveaus erfahren durch ihre gute Abschirmung erfahrungsgemäß nur eine sehr geringe Ligandenfeldaufspaltung; somit wurden in den UV-Vis-Spektren von Tb^{3+} , Ho^{3+} und Er^{3+} Absorptions- bzw. Emissionsbanden gemessen, deren Lage kaum von denen in Oxiden bzw. anderen Referenzverbindungen abweichen. Details dazu finden sich in den entsprechenden Kapiteln zum optischen Verhalten dieser Ionen. Der unterschiedliche Kovalenzgrad in Eu-Verbindungen äussert sich

in der in ^{151}Eu -Mößbauer-Spektren gemessenen chemischen Isomerieverschiebung; diese reagiert empfindlich auf den Kovalenzgrad der Bindungen zu den koordinierenden Atomen.^[73]

Den Ionenbindungsanteil bzw. Kovalenzgrad einer Bindung kann man nach *Pauling* über Gleichung 7-1, in die nur die Differenz der Elektronegativitäten der Bindungspartner eingeht, abschätzen.^[317] Berechnungen des Kovalenzgrads der $Ln-X$ -Bindung mit $X = \text{O}, \text{N}$ wurden von *Zhang et al.*^[329] nach der Ionizitätsberechnung auf Basis von *band-gaps* nach *Phillips*^[330] durchgeführt; die dort angegebenen Werte sind in Auszügen in Tabelle 7—1 wiedergegeben und den nach der *Pauling*-Formel berechneten gegenüberstellt.

$$I_{A-X} = 1 - e^{-\frac{1}{4}(\chi_X - \chi_A)^2} \quad K_{A-X} = 1 - I_{A-X} \quad \text{Gleichung 7-1}$$

I_{A-X} Ionenbindungsanteil
 K_{A-X} Kovalenzgrad

Tabelle 7—1: Der Kovalenzgrad der Bindungen $Ln-O_Z$ und $Ln-N_Z$ nach *Zhang*^[329] und *Pauling* ($Ln-O_P$ und $Ln-N_P$)^[317]; die Elektronegativitäten χ ^[270,331] sind angegeben, die Elektronegativitäten von O und N werden in Tabelle 7—2 aufgeführt

	Ce	Eu	Gd	Tb	Ho	Er
$Ln-O_Z$	0.138	0.141	0.141	0.142	0.142	0.142
$Ln-N_Z$	0.248	0.248	0.249	0.251	0.252	0.253
χ	1.12	1.2	1.20	1.2	1.23	1.24
$Ln-O_P$	0.21	0.23	0.23	0.24	0.24	0.25
$Ln-N_P$	0.39	0.42	0.42	0.42	0.43	0.43

Offensichtlich schwankt der Kovalenzgrad in der Reihe der Lanthanoide kaum. Dies ist nicht verwunderlich, weisen doch alle eine mehr oder weniger ähnliche äußere besetzte Schale auf. Der Kovalenzgrad nimmt von $Ln-O$ zu $Ln-N$ signifikant zu. Dieser Effekt wird gemeinhin auch als nephelauxetischer Effekt bezeichnet. Der Trend der Zunahme des Kovalenzgrades von der $Ln-O$ zur $Ln-N$ -Bindung bleibt erhalten, wenn man die über die *Paulingsche* Beziehung erhaltenen Daten vergleicht.

Die Wechselwirkung zwischen den Lanthanoidmetallkationen und den sie koordinierenden Anionen sollten deutlich polarer als die innerhalb der Si-(O, N, C)-Netzwerke auftretenden Bindungen sein. Gemäß Tabelle 7—2 nimmt der Ionenbindungsanteil bzw die Ionizität der Bindungen in der Reihe Si-O, Si-N und Si-C ab. Die Ionizitäten liegen erwartungsgemäß deutlich unter denen für die Bindungen $Ln-X$ mit $X = \text{O}, \text{N}$.

Tabelle 7—2: Ionizität der Bindungen Si–O, Si–N und Si–C nach *Pauling*^[317]; die Elektronegativitäten^[270] und Ionenradien^[179] sind angegeben

	Si	X = O ²⁻	X = N ³⁻	X = C ⁴⁻
<i>r</i> / pm	26	138	146	160
Elektronegativität χ	1.92	3.61	3.07	2.54
$\Delta\chi = \chi_{\text{Si}} - \chi_{\text{X}}$		1.69	1.15	0.62
Ionenbindungsanteil / % ^[317]		51	28	9

7.3 Nitridosilicate und Oxonitridosilicate als Leuchtstoffe

7.3.1 Die Ligandenfeldaufspaltung der d-Niveaus am Eu²⁺-Ion

Weil die Fluoreszenz im Falle des Eu²⁺-Ions von einem 4f⁶ 5d-Zustand in den Grundzustand (4f⁷) erfolgt, hängt die Wellenlänge der Emission von der Art, der geometrischen Anordnung sowie der Distanz der Atome in der Koordinationssphäre ab. In den in dieser Arbeit besprochenen Verbindungen finden sich in der unmittelbaren Ligandensphäre der Seltenerd-Ionen ausschließlich N- und O-Atome. Der kovalente Anteil an der Bindung Eu–N ist größer als der kovalente Anteil an der Bindung Eu–O (vgl. Kapitel 7.2.2).

Die Distanz zwischen Eu²⁺ und den koordinierenden Atomen wird durch das Wirtsgitter bestimmt, je nachdem, ob die Eu²⁺-Ionen auf Lagen des etwa gleich großen Sr²⁺ oder des kleineren Ca²⁺ bzw. größeren Ba²⁺ eingebaut werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Leuchtstoffe charakterisiert, die in den Grundfarben des in Abbildung 7—1 gezeigten Farbkreises blau (Ba[Si₇N₁₀]:Eu²⁺), grün (Sr[Si₂O₂N₂]:Eu²⁺), gelb (Eu[Si₂O₂N₂]) und orange (Sr₂[Si₅N₈]:Eu²⁺, kleiner Dotierungsgrad) bis rot (Sr₂[Si₅N₈]:Eu²⁺, großer Dotierungsgrad) fluoreszieren.

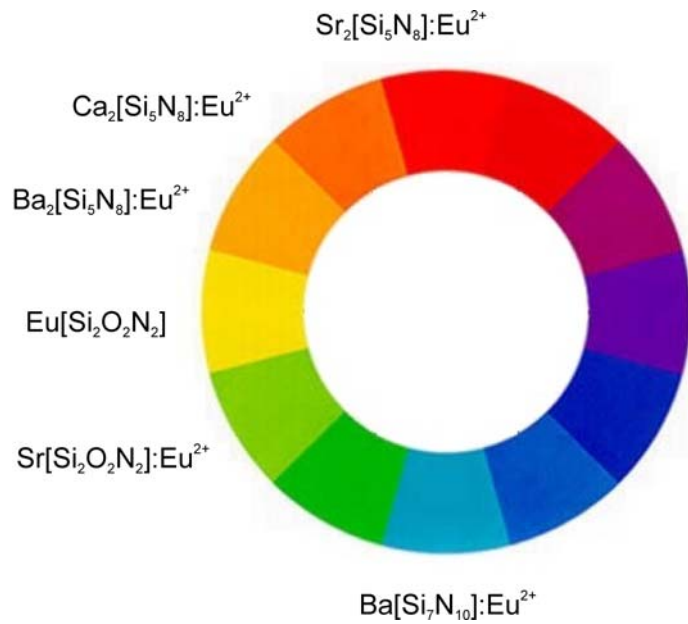


Abbildung 7—1: Einordnung der in dieser Arbeit beschriebenen Leuchtstoffe in den Farbkreis.

Grundsätzlich sollte die Ligandenfeldaufspaltung mit abnehmendem Abstand der Liganden und wachsendem Kovalenzgrad der entsprechenden Bindungen zunehmen. Entsprechend dem Termschema des Eu^{2+} -Ions äußert sich die zunehmende Aufspaltung der d-Niveaus durch die Rotverschiebung der Emissionswellenlänge gemäß Abbildung 7—2. In Tabelle 7—3 werden die Emissionswellenlängen der in dieser Arbeit synthetisierten und charakterisierten mit Eu^{2+} dotierten Phasen einander gegenübergestellt; eine Übersicht über die Emissionsspektren dieser Verbindungen gibt Abbildung 7—3.

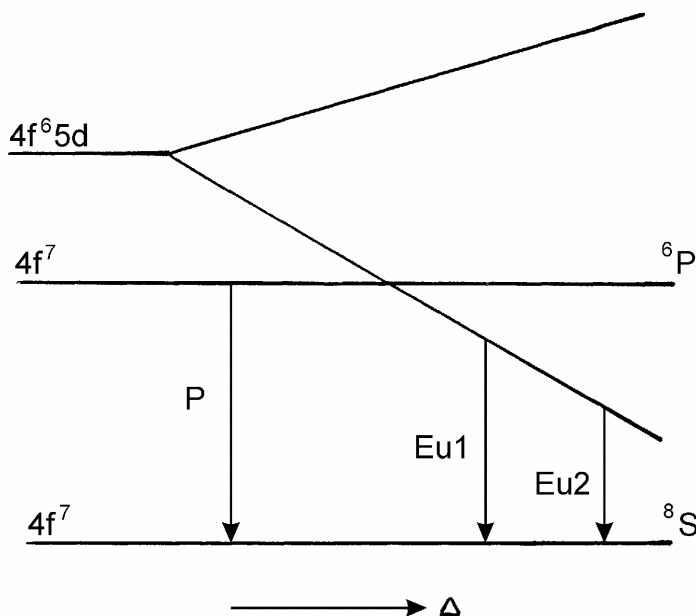


Abbildung 7—2: Schematisches Termschema des Eu^{2+} -Ions; gezeigt ist die Ligandenfeldaufspaltung der d-Niveaus relativ zum Grundzustand $4f^7$.

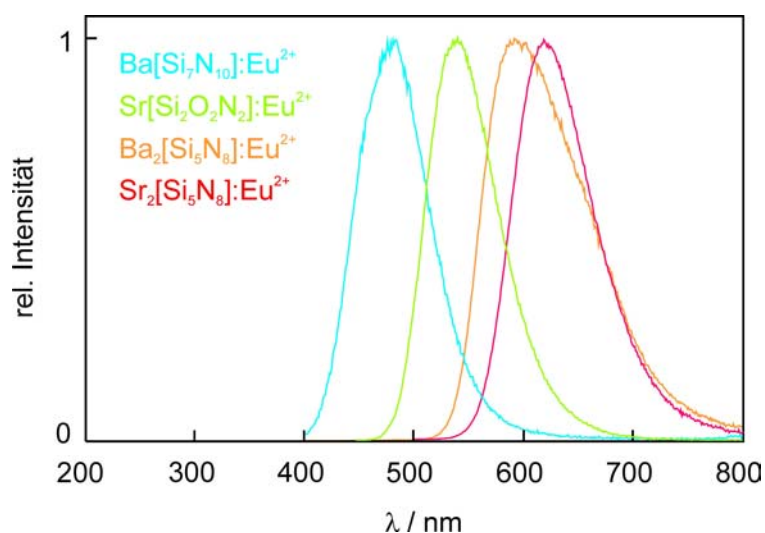


Abbildung 7—3: Vergleich der Emissionsspektren einiger in dieser Arbeit beschriebener Leuchtstoffe.

Tabelle 7—3: Vergleich der maximalen Emissions-Wellenlängen von Eu^{2+} λ_{em} , der Farbpunkte mit dem mittleren Abstand $M-X$ mit $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ bzw. $X = \text{O}, \text{N}$ in den mit Eu^{2+} dotierten Verbindungen dieser Arbeit mit jeweils ähnlicher Dotierung mit Ausnahme von $\text{Eu}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$; bei den gemittelten Abständen wird nach einer Mittelung über alle Koordinationsabstände und über die Abstände $M-X^{[1/2]}$ unterschieden

Verbindung	$\lambda_{\text{em}} / \text{nm}$	Farbpunkt x / y	mittl. Abst. $M-X^{[1/2]}$	gemittelt über alle
$\text{Ba}[\text{Si}_7\text{N}_{10}]:\text{Eu}^{2+}$	484	0.149 / 0.232	308.9	325.5
$\text{Sr}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]:\text{Eu}^{2+}$	542	0.356 / 0.606	260 / 259 / 256 / 256	264 / 263 / 262 / 260
$\text{Eu}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$	570	0.474 / 0.516	260 / 259 / 256 / 256	265 / 262 / 262 / 260
$\text{Ba}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$	592	0.553 / 0.445	281.2 / 292.9	301.7 / 301.1
$\text{Sr}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$	630	0.63 / 0.37	272.1 / 287.6	296.9 / 292.8
$\text{Ca}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$	616	0.591 / 0.407	257.7 / 260.8	265.3 / 270.8

$\text{Ba}[\text{Si}_7\text{N}_{10}]:\text{Eu}^{2+}$ weist in der beschriebenen Serie von Verbindungen die bei weitem kürzeste Emissionswellenlänge auf. Die koordinierenden N-Atome liegen vergleichsweise weit von den Eu^{2+} -Ionen entfernt. Somit ist eine relativ kleinere Ligandenfeldaufspaltung zu erwarten entsprechend einer relativ kürzeren Emissionswellenlänge von 484 nm. Die Emission bei 592 nm von $\text{Ba}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$ lässt sich auf die relativ zu $\text{Ba}[\text{Si}_7\text{N}_{10}]:\text{Eu}^{2+}$ kleineren Koordinationsabstände in der Kristallstruktur zurückführen.

Bei den beiden isotypen Verbindungen $\text{Ba}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$ und $\text{Sr}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$ sind die Unterschiede nicht ganz so deutlich, aber dennoch signifikant. Entsprechend der unterschiedlichen Größe der Kationen liegen die Wellenlängen maximaler Emission bei 592 nm ($\text{Ba}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$) bzw. etwa 630 nm ($\text{Sr}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$). In $\text{Ca}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$, das in einem anderen Strukturtyp kristallisiert, liegt die Emissionsbande bei einer unerwartet kurzen Wellenlänge von 616 nm. Aufgrund der Abstände zu den koordinierenden N-Atomen wäre eine weitere Rotverschiebung zu erwarten gewesen. Allerdings unterscheiden sich die

Umgebungen der Eu^{2+} in beiden Strukturtypen. Abbildungen 7—4 und 7—5 zeigen einen Vergleich der Koordinationsumgebungen in $\text{Sr}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$ und $\text{Ca}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$. Die Lage-symmetrie der Eu^{2+} ist in $\text{Sr}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$ (*m.*) höher als in $\text{Ca}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$ (1); außerdem werden die Eu^{2+} in $\text{Sr}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$ durch eine größere Zahl an N-Atomen koordiniert (CN = 10 bzw. 8+2) als in $\text{Ca}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$ (CN = 7). Dies führt zu einer relativ größeren Aufspaltung des Ligandenfelds an den Eu^{2+} in $\text{Sr}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$ verglichen mit $\text{Ca}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$.

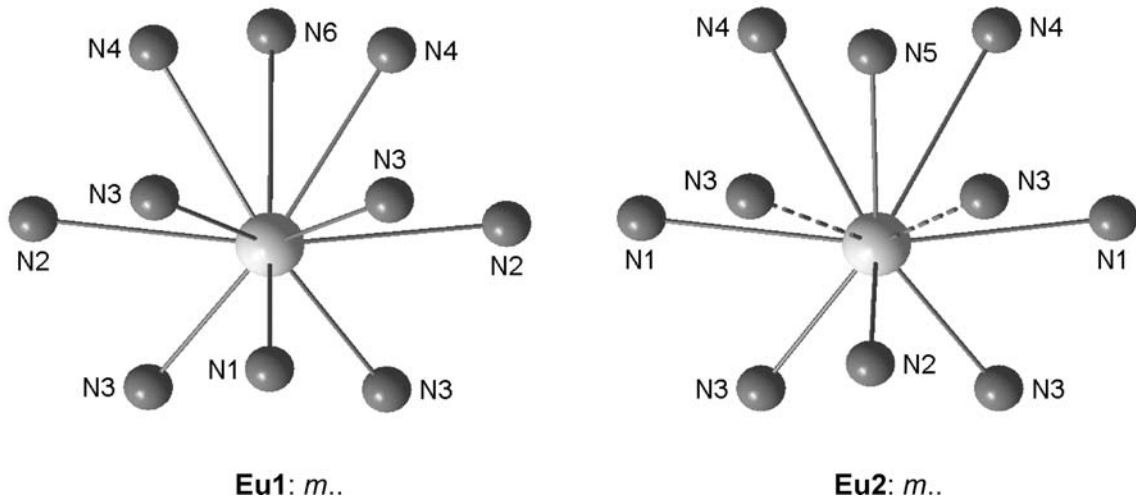


Abbildung 7—4: Koordinationsumgebungen der Eu^{2+} in $\text{Sr}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$.

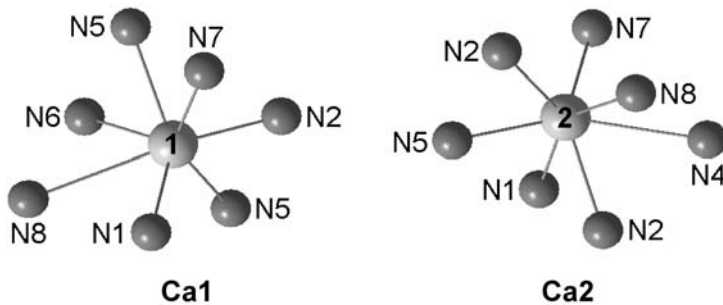


Abbildung 7—5: Koordinationsumgebungen der Eu^{2+} in $\text{Ca}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$.

Die Emission von $\text{Sr}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]:\text{Eu}^{2+}$ ist relativ zu der von $\text{Sr}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$ deutlich zu kürzeren Wellenlängen verschoben, obwohl die Koordinationsabstände kürzer sind. Dies liegt daran, dass in der Ligandensphäre ausschließlich Sauerstoffatome vorkommen, die aufgrund ihrer geringeren Tendenz zur Ausbildung kovalenter Wechselwirkungen zur geringeren Ligandenfeldaufspaltung und somit zu einer kürzeren Emissionswellenlänge führen. *Concentration quenching* führt schließlich in $\text{Eu}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ zur Verschiebung der Emissionsbande um 28 nm in Richtung des langwelligen Spektralbereichs.

In Abbildung 7—6 werden die ermittelten Farbpunkte der in dieser Arbeit beschriebenen Leuchtstoffe in das CIE-Farbdigramm eingezeichnet. Man erkennt sehr gut die Abdeckung

eines sehr großen Farbraumes durch die im Rahmen dieser Arbeit mit Eu^{2+} dotierten Oxonitridosilicate und Nitridosilicate.

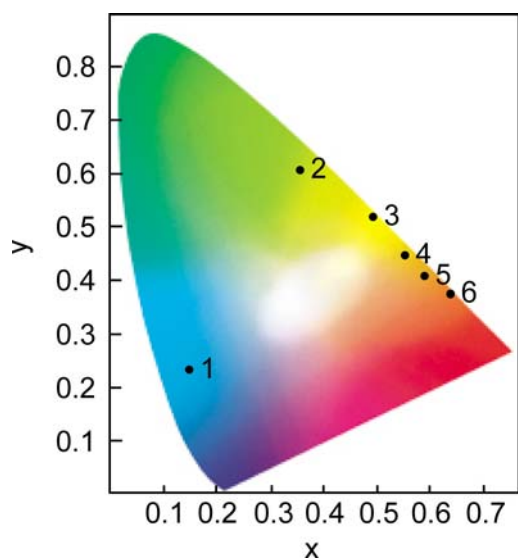


Abbildung 7—6: Lage der Farbpunkte der in dieser Arbeit beschriebenen Leuchtstoffe im CIE-Diagramm: $\text{Ba}[\text{Si}_7\text{N}_{10}]:\text{Eu}^{2+}$ (1), $\text{Sr}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]:\text{Eu}^{2+}$ (2), $\text{Eu}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ (3), $\text{Ba}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$ (4), $\text{Ca}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$ (5), $\text{Sr}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$ (6).

7.3.2 $\text{Sr}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$ und $\text{Sr}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]:\text{Eu}^{2+}$ – Kandidaten für weiße LEDs

In der Einführung in Kapitel 1 wurde auf die mögliche Anwendung in dieser Arbeit synthetisierter Leuchtstoffe in weißen LEDs eingegangen. Bei den auf dem Prinzip der Erzeugung weißen Lichts durch Anregung zweier Leuchtstoffe durch eine blaue LED wurden zunächst als roter Leuchtstoff synthetisch gut zugängliche dotierte Erdalkalisulfide, z. B. $\text{SrS}:\text{Eu}^{2+}$ ($\lambda_{\text{em}} = 616 \text{ nm}$)^[192,193] bzw. als grüner Leuchtstoff ein dotiertes Erdalkalithiogallat, z. B. $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ ($\lambda_{\text{em}} = 535 \text{ nm}$)^[192,194,195] ins Auge gefasst. Schlechte thermische Stabilität sowie die Hydrolyse-Empfindlichkeit beider Verbindungen^[196,197] erschweren eine breite Anwendung jedoch nachhaltig. Ein weiterer Nachteil besteht in der Synthese, bei der H_2S Verwendung findet.^[198–200]

Nitridosilicate und Oxonitridosilicate weisen eine hohe thermische Stabilität auf und sind gegen Hydrolyse unempfindlich. Die beiden in dieser Arbeit charakterisierten Leuchtstoffe $\text{Sr}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$ und $\text{Sr}_2[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]:\text{Eu}^{2+}$ erfüllen neben den Stabilitätskriterien auch die optischen Anforderungen für eine mögliche Anwendung in weißen LEDs. Sie lassen sich phasenrein herstellen und sind chemisch und thermisch bis über 270 °C stabil. Die denkbare Rot-Komponente $\text{Sr}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$ emittiert bei $624 - 635 \text{ nm}$, $\text{Sr}_2[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]:\text{Eu}^{2+}$ (Grün-Komponente) emittiert bei 542 nm . Beide Emissionen lassen sich gemäß ihrer Anregungsspektren gut bei ca. 450 nm (blaue LED) anregen und weisen sehr hohe Quantenausbeuten auf. Die Quantenausbeuten liegen bei 25 °C im Mittel bei 86%

($\text{Sr}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$) bzw. 85 % ($\text{Sr}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]:\text{Eu}^{2+}$). Bei 270 °C von liegen die Quantenausbeuten relativ zu 25 °C bei 80 % ($\text{Sr}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$) bzw. 50 % ($\text{Sr}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]:\text{Eu}^{2+}$). Die Abbildungen 7—7 und 7—8 zeigen die Anregungs- und Emissionsspektren beider Leuchtstoffe, Abbildung 7—9 eine Fotografie beider Leuchtstoffe.

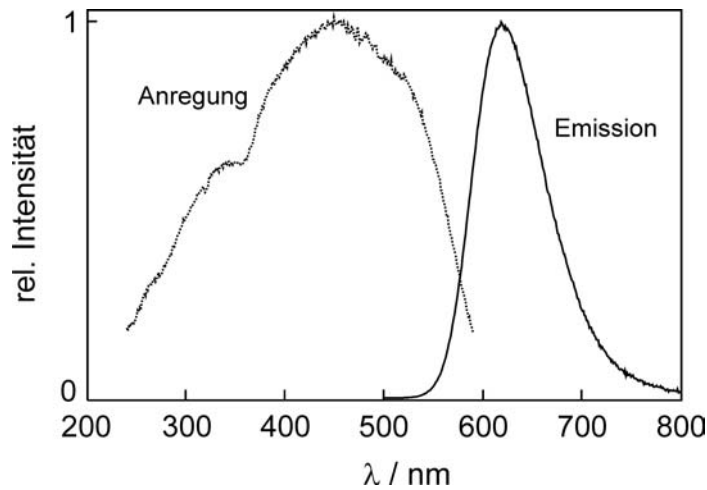


Abbildung 7—7: Anregungsspektrum ($\lambda_{\text{mon}} = 620 \text{ nm}$) und Emissionsspektrum ($\lambda_{\text{exc}} = 430 \text{ nm}$) von $\text{Sr}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$ (Dotierung: 2.5 %).

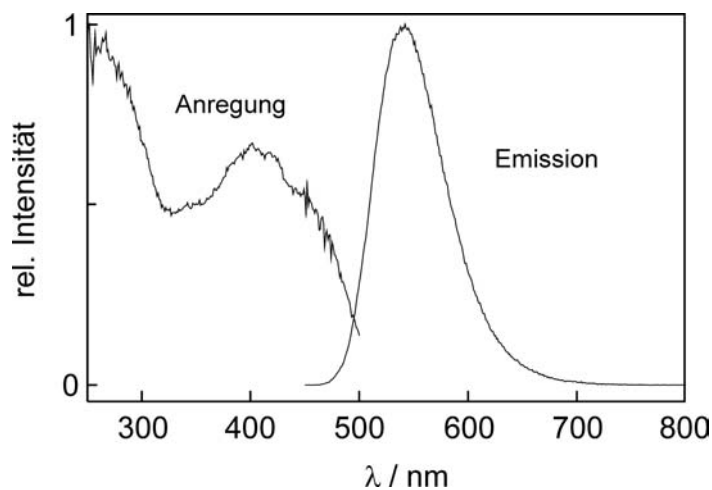


Abbildung 7—8: Anregungsspektrum ($\lambda_{\text{mon}} = 540 \text{ nm}$) und Emissionsspektrum von $\text{Sr}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]:\text{Eu}^{2+}$ ($\lambda_{\text{exc}} = 430 \text{ nm}$, Dotierung: 3.0 %).



Abbildung 7—9: Fotografien von $\text{Sr}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$ (orange) und $\text{Sr}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]:\text{Eu}^{2+}$ (grün) aufgenommen unter UV-Licht (254 nm).

7.3.3 Die Abhängigkeit der Halbwertsbreite der Emissionsbande vom Wirtsgitter

Zur Halbwertsbreite der Emissionsbande von Eu^{2+} tragen im Wesentlichen zwei Faktoren bei. Zum einen ergibt sich eine Linienverbreiterung durch zunehmende Wechselwirkung des angeregten Zustands mit Phononen; zum anderen werden Emissionsbanden durch das Vorliegen mehrerer unterschiedlicher Metalllagen, auf denen die Eu^{2+} vorliegen können, verbreitert. Die Wechselwirkung der Phononen nimmt mit zunehmendem Kovalenzgrad der Bindungen zum Netzwerk zu. Unterschiedliche Metalllagen führen durch die unterschiedliche Koordination der Eu^{2+} -Ionen zu mehreren sich überlagernden Emissionsbanden. Sind die Lagen sehr ähnlich, beobachtet man lediglich eine Verbreiterung der Emissionsbande.

Tabelle 7—4 zeigt einen Vergleich der Halbwertsbreiten der Emissionsbanden der in dieser Arbeit beschriebenen Leuchtstoffe. Für $\text{Sr}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]:\text{Eu}^{2+}$ wurde mit 75 pm die kleinste Halbwertsbreite gefunden; dies ergibt sich durch die ausschließliche Koordination der Eu^{2+} mit O-Atomen. Die Bindung $\text{Eu}-\text{O}$ ist ionischer als $\text{Eu}-\text{N}$, und die Koordination der vier kristallographisch unterschiedlichen Eu-Lagen ist sehr ähnlich. In $\text{Ba}[\text{Si}_7\text{N}_{10}]:\text{Eu}^{2+}$ liegt nur eine kristallographische Lage für die ausschließlich an N-Atome gebundenen Eu^{2+} vor, und die Bande ist nur wenig breiter als in $\text{Sr}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]:\text{Eu}^{2+}$. Die drei übrigen Leuchtstoffe $M_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$ mit $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ verfügen jeweils über zwei etwas unterschiedlich koordinierte Eu-Lagen, die ausschließlich an N-Atome gebunden sind. Sie weisen somit tendenziell die größten Linienbreiten auf.

Tabelle 7—4: Vergleich der maximalen Emissions-Wellenlängen von λ_{em} in den mit Eu^{2+} dotierten Verbindungen dieser Arbeit; mit den jeweils beobachteten Halbwertsbreiten

Verbindung	$\lambda_{\text{em}} / \text{nm}$	Halbwertsbreite / nm
$\text{Ba}[\text{Si}_7\text{N}_{10}]:\text{Eu}^{2+}$	484	79
$\text{Sr}[\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}_2]:\text{Eu}^{2+}$	542	75
$\text{Ba}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$	592	111
$\text{Sr}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$	630	86
$\text{Ca}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$	616	109

7.3.4 Die Leuchtstoffe $\text{Ba}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$ und $\text{Ba}[\text{Si}_7\text{N}_{10}]:\text{Eu}^{2+}$ im Vergleich

Van Krevel beschrieb in seiner Dissertation^[332] u. a. die zwei Leuchtstoffe $\text{Ba}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$ und $\text{Ba}[\text{Si}_7\text{N}_{10}]:\text{Eu}^{2+}$, die auch Gegenstand der Arbeiten dieser Dissertation sind. Leider verzichtete *van Krevel* in seiner Charakterisierung beider Leuchtstoffe auf die Angabe von Pulverdiffraktogrammen und gab lediglich die Ergebnisse einer Indizierung an; die so ermittelten Gitterparameter lagen in akzeptabler Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerungen, die im Rahmen dieser Arbeit an $\text{Ba}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$ und $\text{Ba}[\text{Si}_7\text{N}_{10}]:\text{Eu}^{2+}$ durchgeführt wurden. In Abbildung 7–10 werden die von *van Krevel* gemessenen Emissionsspektren von $\text{Ba}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$ und $\text{Ba}[\text{Si}_7\text{N}_{10}]:\text{Eu}^{2+}$ einander gegenübergestellt. *Van Krevel* beschrieb $\text{Ba}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$ und $\text{Ba}[\text{Si}_7\text{N}_{10}]:\text{Eu}^{2+}$ als gelbe Pulver; die Halbwertsbreiten der Emissionsbanden waren etwa 110 nm ($\text{Ba}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$) bzw. 150 nm ($\text{Ba}[\text{Si}_7\text{N}_{10}]:\text{Eu}^{2+}$) breit, $\text{Ba}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$ emittiert bei 630 nm, $\text{Ba}[\text{Si}_7\text{N}_{10}]:\text{Eu}^{2+}$ bei 660 nm.

Die in dieser Arbeit untersuchten Proben dieser Leuchtstoffe waren hingegen orange ($\text{Ba}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$) bzw. farblose ($\text{Ba}[\text{Si}_7\text{N}_{10}]:\text{Eu}^{2+}$) Pulver. Wie im vorhergehenden Kapitel beschrieben, liegt die Emissionsbande von $\text{Ba}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$ im Gegensatz zu *van Krevels* Arbeiten bei längeren Wellenlängen als die von $\text{Ba}[\text{Si}_7\text{N}_{10}]:\text{Eu}^{2+}$ gemäß den deutlich größeren Koordinationsabständen Eu–N. Hinzu kommt, dass die in dieser Arbeit bestimmten Halbwertsbreiten wesentlich kleiner sind. Die sehr breiten Emissionsbanden beider Verbindungen sowie die von den in dieser Arbeit gefundene abweichende Körperfarbe der Proben deutet auf vermutliche Verunreinigungen der von *van Krevel* untersuchten Proben hin; diese These wird durch die unterschiedliche relative Lage beider Emissionsbanden zueinander gestützt. Abbildung 7–11 zeigt die Emissionsspektren der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Proben von $\text{Ba}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$ und $\text{Ba}[\text{Si}_7\text{N}_{10}]:\text{Eu}^{2+}$.

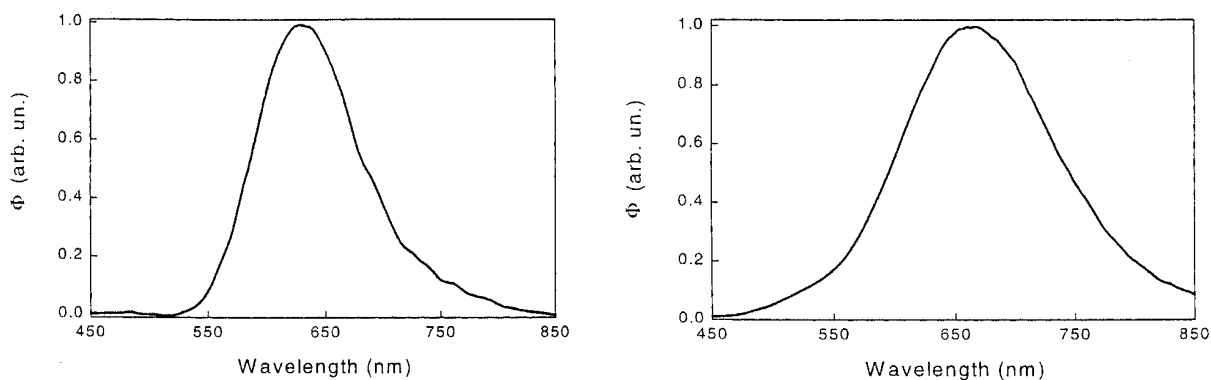


Abbildung 7–10: Von *van Krevel* gemessene Emissionsspektren von $\text{Ba}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$ (links, $\lambda_{\text{exc}} = 450 \text{ nm}$) und $\text{Ba}[\text{Si}_7\text{N}_{10}]:\text{Eu}^{2+}$ (rechts, $\lambda_{\text{exc}} = 400 \text{ nm}$).^[332]

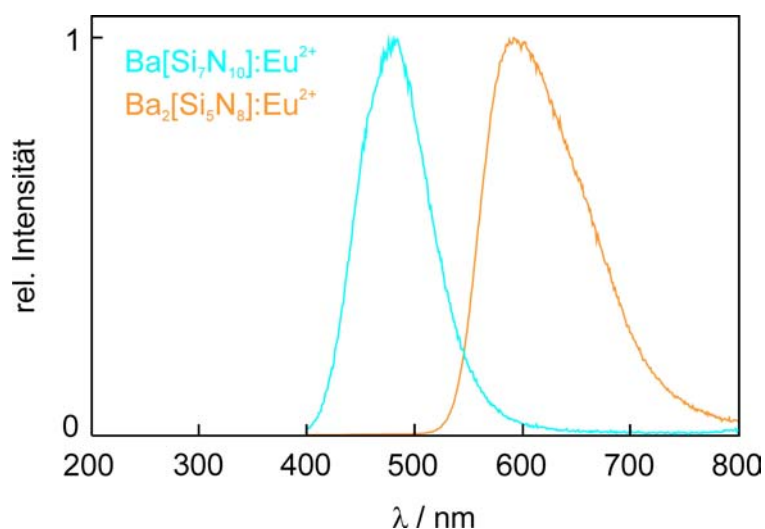


Abbildung 7—11: Emissionsspektren von $\text{Ba}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$ ($\lambda_{\text{exc}} = 430 \text{ nm}$) und $\text{Ba}[\text{Si}_7\text{N}_{10}]:\text{Eu}^{2+}$ ($\lambda_{\text{exc}} = 330 \text{ nm}$) in dieser Arbeit.

7.4 Magnetismus in den untersuchten Verbindungen

Die magnetischen Messungen der in dieser Arbeit bezüglich ihrer magnetischen Eigenschaften charakterisierten Verbindungen bestätigten mit Ausnahme von $\text{MYb}[\text{Si}_4\text{N}_{7-\delta}\text{O}_\delta]$ mit $M = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Eu}$ den aus der Röntgenstrukturanalyse geschlossenen Anteil magnetischer Ionen; bei $\text{MYb}[\text{Si}_4\text{N}_{7-\delta}\text{O}_\delta]$ mit $M = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Eu}$ deuten die experimentellen Befunde auf gemischtvalentes Yb hin. Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der beobachteten magnetischen Ordnungsphänomene sowie der ^{151}Eu -Mößbauer-Untersuchungen miteinander verglichen.

7.4.1 Magnetische Ordnung in $\text{Eu}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ und $\text{Eu}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]$

Bei 4.5(2) K ordnet $\text{Eu}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ antiferromagnetisch; die Aufnahme der Magnetisierungsisothermen unterhalb der Ordnungstemperatur zeigt einen ferromagnetischen Übergang an (Metamagnetismus). In $\text{Eu}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]$ wurde unterhalb von 13 K Ferromagnetismus gefunden. Die maximalen Magnetisierungen ergeben mit $(\text{Eu}_2[\text{Si}_5\text{N}_8])$ bzw. $(\text{Eu}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2])$ die nahezu vollständige Ausordnung der Spins im Magnetfeld. Die Abbildungen 7—12 bis 7—15 zeigen die Magnetisierungsisothermen und die Ergebnisse der Messungen, die zur Identifizierung der Ordnungstemperaturen in beiden Verbindungen führten.

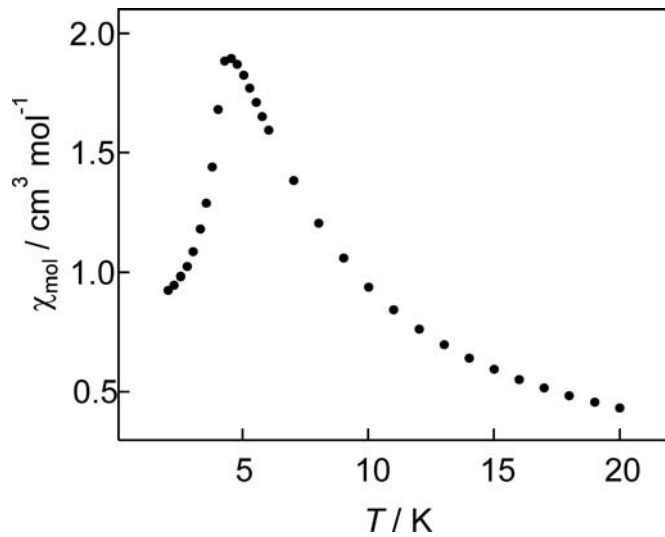


Abbildung 7—12: Magnetische Messungen an $\text{Eu}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$; Auftragung der magnetischen Suszeptibilität gegen die Temperatur im Bereich von 2 bis 20 K.

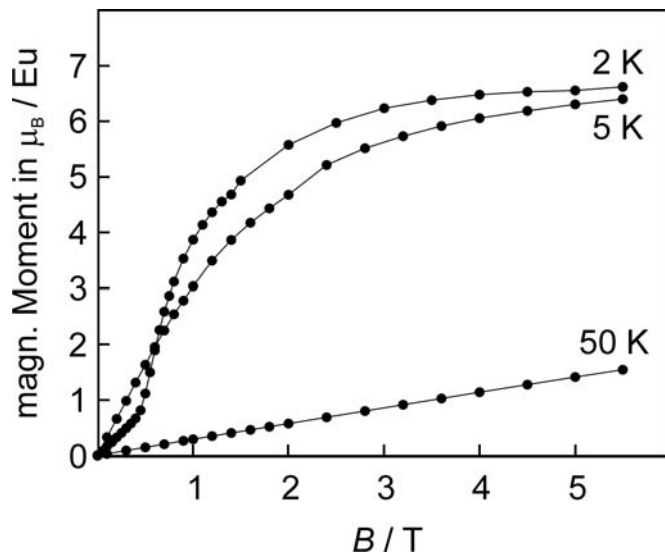


Abbildung 7—13: Magnetische Messungen an $\text{Eu}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$; Auftragung des magnetischen Moments pro Eu gegen die magnetische Feldstärke im Bereich von 0 bis 5 T bei 2, 5 bzw. 50 K.

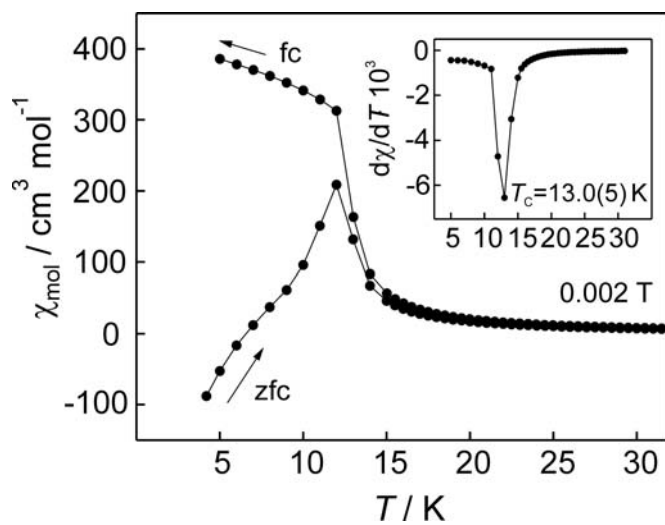


Abbildung 7—14: Magnetische Messungen an $\text{Eu}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]$; Auftragung der magnetischen Suszeptibilität gegen die Temperatur im Bereich von 4 bis 30 K gemessen im field-cooling (fc) bzw. zero-field-cooling-Modus (zfc); das Fenster zeigt die Ableitung $d\chi/dT$ im Bereich von 5 bis 30 K.

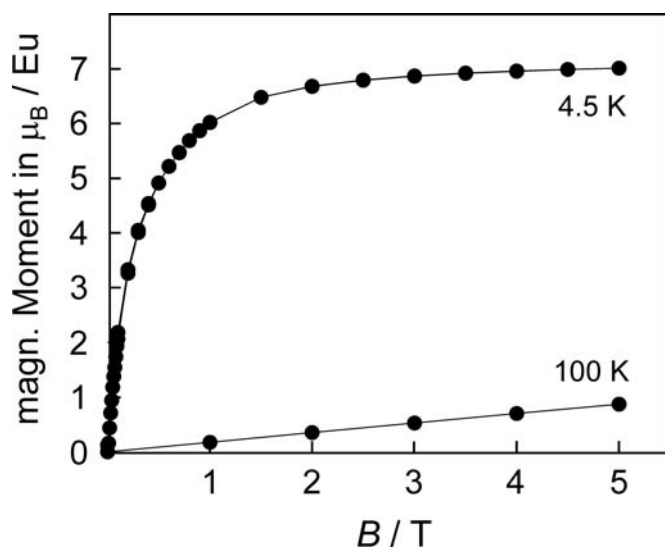


Abbildung 7—15: Magnetisierungsisothermen von $\text{Eu}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]$; Auftragung des magnetischen Moments pro Eu gegen die magnetische Feldstärke im Bereich von 0 bis 5 T bei 4.5 bzw. 100 K.

7.4.2 ^{151}Eu -Mößbauer-Spektroskopie

Im Rahmen dieser Arbeit wurden erstmals ^{151}Eu -Mößbauer-Untersuchungen an Nitridosilicaten durchgeführt. Die in Tabelle 7—5 gezeigten gemessenen chemischen Isomerieverschiebungen δ liegen mit Werten zwischen $-12.83(3)$ und $-11.82(5)$ mm s^{-1} im Bereich typischer Eu^{2+} -Verschiebungen. Zum einen wird eine zunehmende Verschiebung mit zunehmendem Abstand zum Liganden gefunden,^[333] und zum anderen nimmt die Verschiebung mit zunehmendem Kovalenzgrad der Bindungen zu den Liganden ab.^[334,335] Grundsätzlich nimmt der Kovalenzgrad der Bindung von Eu-N zu Eu-O ab (Kapitel 7.2.2). Somit lässt sich der Unterschied der chemischen Isomerieverschiebung in $\text{Eu}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]$ und $\text{Eu}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ damit erklären, dass die Eu^{2+} in $\text{Eu}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]$ ausschließlich von N koordiniert werden, während sie in $\text{Eu}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ ausschließlich von O koordiniert werden. Die Abstände Eu-N bzw. Eu-O liegen hierbei in einem ähnlichen Intervall. In $\text{EuYb}[\text{Si}_4\text{N}_{7-\delta}\text{O}_\delta]$ sind die Abstände Eu-N verglichen mit denen in $\text{Eu}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]$ deutlich größer; hierdurch ergibt sich eine deutliche Verschiebung zu kleineren δ .

Tabelle 7—5: Vergleich der Ergebnisse der ^{151}Eu -Mößbauerspektroskopischen Untersuchungen; angegeben sind die chemischen Isomerieverschiebungen δ , die Koordinationsabstände der Eu-Atome sowie die Linienbreite Γ

Verbindung	$\delta / \text{mm s}^{-1}$	$\text{Eu-N} / \text{pm}$	$\text{Eu-O} / \text{pm}$	$\Gamma / \text{mm s}^{-1}$
$\text{Eu}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$	$-12.3(1)$ bei 78 K		248 – 276	3.0(2)
$\text{Eu}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]$	$-11.82(5)$ bei 298 K	252 – 325		2.3(1)
$\text{EuYb}[\text{Si}_4\text{N}_{7-\delta}\text{O}_\delta]$	$-12.83(3)$ bei 78 K	292 – 306		2.6(1)

In Kernen mit Kernspin $I > \frac{1}{2}$ beobachtet man mit abnehmender Symmetrie der Umgebung eine Quadrupolaufspaltung. Der Kernspin von ^{151}Eu liegt bei $\frac{5}{2}$. Folglich wurde an $\text{Eu}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ und $\text{Eu}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]$ eine deutlich aufgelöste Quadrupol-Aufspaltung gemessen, während sich die hohe Lagesymmetrie der Eu^{2+} in $\text{EuYb}[\text{Si}_4\text{N}_{7-\delta}\text{O}_\delta]$ sehr schön im Auftreten nur einer Linie äußert.

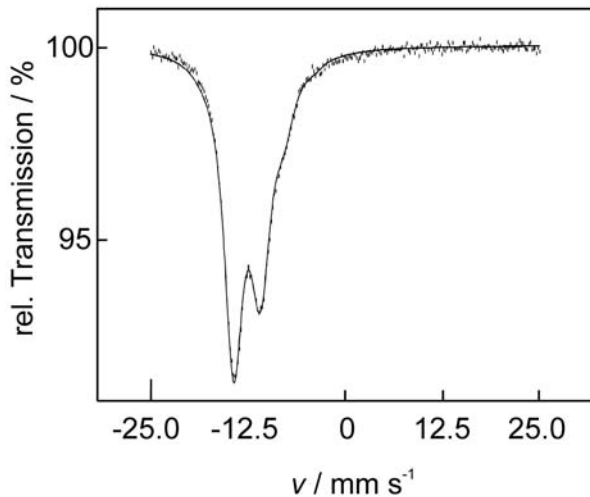


Abbildung 7—16: ^{151}Eu -Mössbauer-Spektrum von $\text{Eu}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ bei 78 K (Quelle: $^{151}\text{Sm}:\text{EuF}_3$).

Die Linienbreiten repräsentieren die Lebensdauern der angeregten Zustände (Kapitel 2.2.4) und liegen mit den hier bestimmten Γ zwischen 2.3(1) und 3.0(2) mm s^{-1} im Bereich typischer Eu^{2+} -Verbindungen. In den Indiden des Typs EuMIn mit $M = \text{Zn}, \text{Au}, \text{Pt}, \text{Pd}$ liegen die Linienbreiten zum Vergleich zwischen 2.0(4) und 4.7(9) mm s^{-1} ,^[336] in den Stanniden EuMSn mit $M = \text{Zn}, \text{Ag}, \text{Au}, \text{Pt}, \text{Pd}$ zwischen 1.92(6) und 3.5(4) mm s^{-1} .^[337] Die Abbildungen 7—16 bis 7—18 zeigen Mössbauer-Spektren der in dieser Arbeit vermessenen Verbindungen.

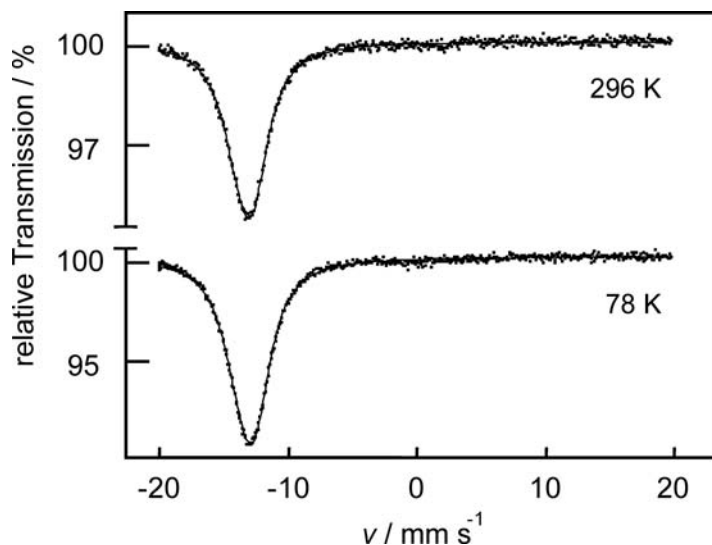


Abbildung 7—17: Gemessene und simulierte ^{151}Eu -Mössbauer-Spektren von $\text{EuYb}[\text{Si}_4\text{N}_7]$ bei 296 und 78 K (Referenz: EuF_3).

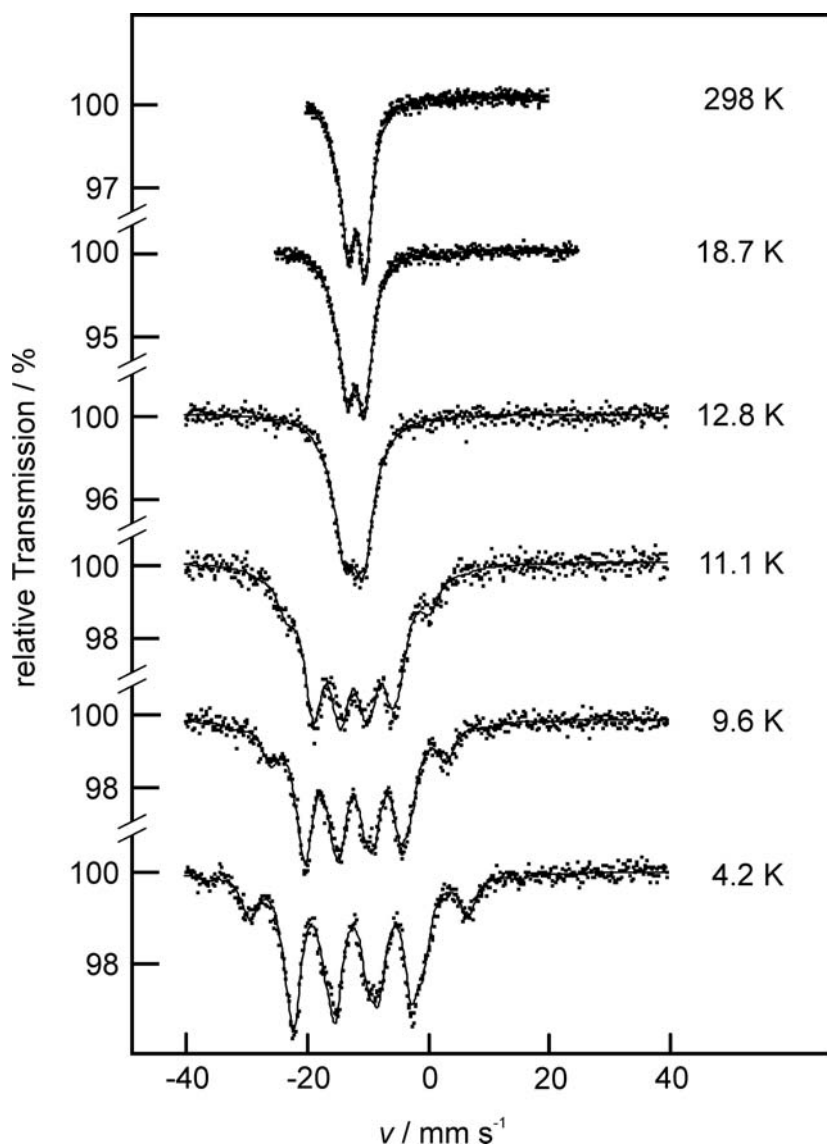


Abbildung 7—18: ^{151}Eu -Mössbauer-Spektren von $\text{Eu}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]$ bei Temperaturen von 298 K bis 4.2 K.

7.5 Einordnung der neuen Verbindungen

7.5.1 Betrachtung der Bindungslängenverteilungen

Die Abhängigkeit der Bindung Si–O in Oxosilicaten hängt nach *Liebau*^[338] linear von der Zahl der an O gebundenen Si-Atome ab. Im folgenden wurde auf der Basis von 20 auf Einkristallröntgenstrukturanalysen beruhenden Kristallstrukturen von Nitridosilicaten (Tabelle 7—6) eine Bindungslängenstatistik in Abhängigkeit von der Koordinationszahl von N durch Si erstellt. Als Kriterium zur Auswahl zuverlässiger Kristallstrukturen wurden die Gütefaktoren der Strukturösungen ausgewählt: $wR2$ sollte unter 0.1 liegen. Zusätzlich fanden die Abstände Si–N in den im Rahmen dieser Arbeit anhand von Einkristalldaten bestimmten Kristallstrukturen von $\text{Ho}_2[\text{Si}_4\text{N}_6\text{C}]$, $\text{Er}_6[\text{Si}_{11}\text{N}_{20}]\text{O}$ und $\text{Eu}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ Berücksichtigung. Aufgrund

von Symmetrioperationen gleiche Bindungslängen Si–N wurden entsprechend gewichtet. Für die Bindungslängenstatistik wurden für N^[2] und N^[3] 122 bzw. 121 Bindungslängen bestimmt. Für die sehr viel seltener gefundenen N^[1] und N^[4] ist die Datengrundlage wesentlich kleiner (7 bzw. 16 Bindungslängen).

Tabelle 7—6: Nitridosilicate, die für die Bindungslängenstatistik herangezogen wurden; die Gütefaktoren der Einkristallstrukturverfeinerungen sind angegeben

Verbindung	Gütefaktor	Verbindung	Gütefaktor
Ba ₅ [Si ₂ N ₆] ^[82]	0.037	EuYb[Si ₄ N ₇] ^[119]	0.026
Ba ₂ Nd ₇ [Si ₁₁ N ₂₃] ^[101]	0.044	Ce[Si ₃ N ₅] ^[111]	0.027
Mg[SiN ₂] ^[104]	0.033	Ca ₂ [Si ₅ N ₈] ^[122]	0.023
Mn[SiN ₂] ^[107]	0.092	Sr ₂ [Si ₅ N ₈] ^[123]	0.037
Ce ₃ [Si ₆ N ₁₁] ^[112]	0.034	Ba ₂ [Si ₅ N ₈] ^[123]	0.022
Pr ₃ [Si ₆ N ₁₁] ^[113]	0.026	Eu ₂ [Si ₅ N ₈] ^[119]	0.028
Sm ₃ [Si ₆ N ₁₁] ^[110]	0.010	Li[Si ₂ N ₃] ^[125]	0.017
Ba _{1.5} Eu _{1.5} Yb[Si ₆ N ₁₁] ^[114]	0.041	Ba[Si ₇ N ₁₀] ^[129]	0.050
SrYb[Si ₄ N ₇] ^[118]	0.023	α-Si ₃ N ₄ ^[339]	0.041
BaYb[Si ₄ N ₇] ^[117,118]	0.021	β-Si ₃ N ₄ ^[253]	0.037

Die Bindungslängenverteilung wurde über eine polynomische Funktion dritten Grades angenähert. Die allgemeine Formulierung dieser Funktion findet sich in Gleichung 7-2.

$$d(\text{Si} - \text{N}^{[x]}) = a \cdot x^3 + b \cdot x^2 + c \cdot x + d \quad \text{Gleichung 7-2}$$

$$a = -\frac{1}{6}\overline{d}^{[1]} + \frac{1}{2}\overline{d}^{[2]} - \frac{1}{2}\overline{d}^{[3]} + \frac{1}{6}\overline{d}^{[4]}$$

$$b = \frac{3}{2}\overline{d}^{[1]} - 4\overline{d}^{[2]} + \frac{7}{2}\overline{d}^{[3]} - \overline{d}^{[4]}$$

$$c = -\frac{13}{3}\overline{d}^{[1]} + \frac{19}{2}\overline{d}^{[2]} - 7\overline{d}^{[3]} + \frac{11}{6}\overline{d}^{[4]}$$

$$d = 4\overline{d}^{[1]} - 6\overline{d}^{[2]} + 4\overline{d}^{[3]} - \overline{d}^{[4]}$$

x Koordinationszahl von N durch Si
 $\overline{d}^{[x]}$ mittlerer Abstand Si–N^[x]
 $d(\text{Si} - \text{N}^{[x]})$ Abstand Si–N in Abhängigkeit von x

Unter Verwendung der in diesem Kapitel ermittelten Mittelwerte für Si–N^[CN]-Bindungslängen ergibt sich Gleichung 7-3. Trotz der relativ größeren Unsicherheit der Werte für N^[1] bzw. N^[4] aufgrund der kleineren Datengrundlage ist der Trend in den Bindungslängen klar erkennbar. Bindungslängen Si–N^[1] sind mit 175.9(4) pm im Schnitt länger als Si–N^[2] (171.9(2) pm); ausgehend von Si–N^[2] verlängern sich die Bindungen über Si–N^[3] (175.2(2) pm) bis hin zu

Si–N^[4] (191(2) pm). Die Bindungen Si–N^[1] sind länger als Si–N^[2]. Bei den Oxosilicaten ist es umgekehrt. Aufgrund der noch relativ kleinen Datengrundlage lässt sich noch nicht definitiv beurteilen, ob dies wirklich signifikant ist. In der Reihe Si–N^[2] < Si–N^[3] < Si–N^[4] werden die Bindungen länger. Dies steht in Übereinstimmung mit der zweiten *Paulingschen* Regel.^[241]

$$d(\text{Si}-\text{N}^{[x]}) = 0.9 \cdot x^3 - 1.9 \cdot x^2 - 4.6 \cdot x + 181.5$$

Gleichung 7-3

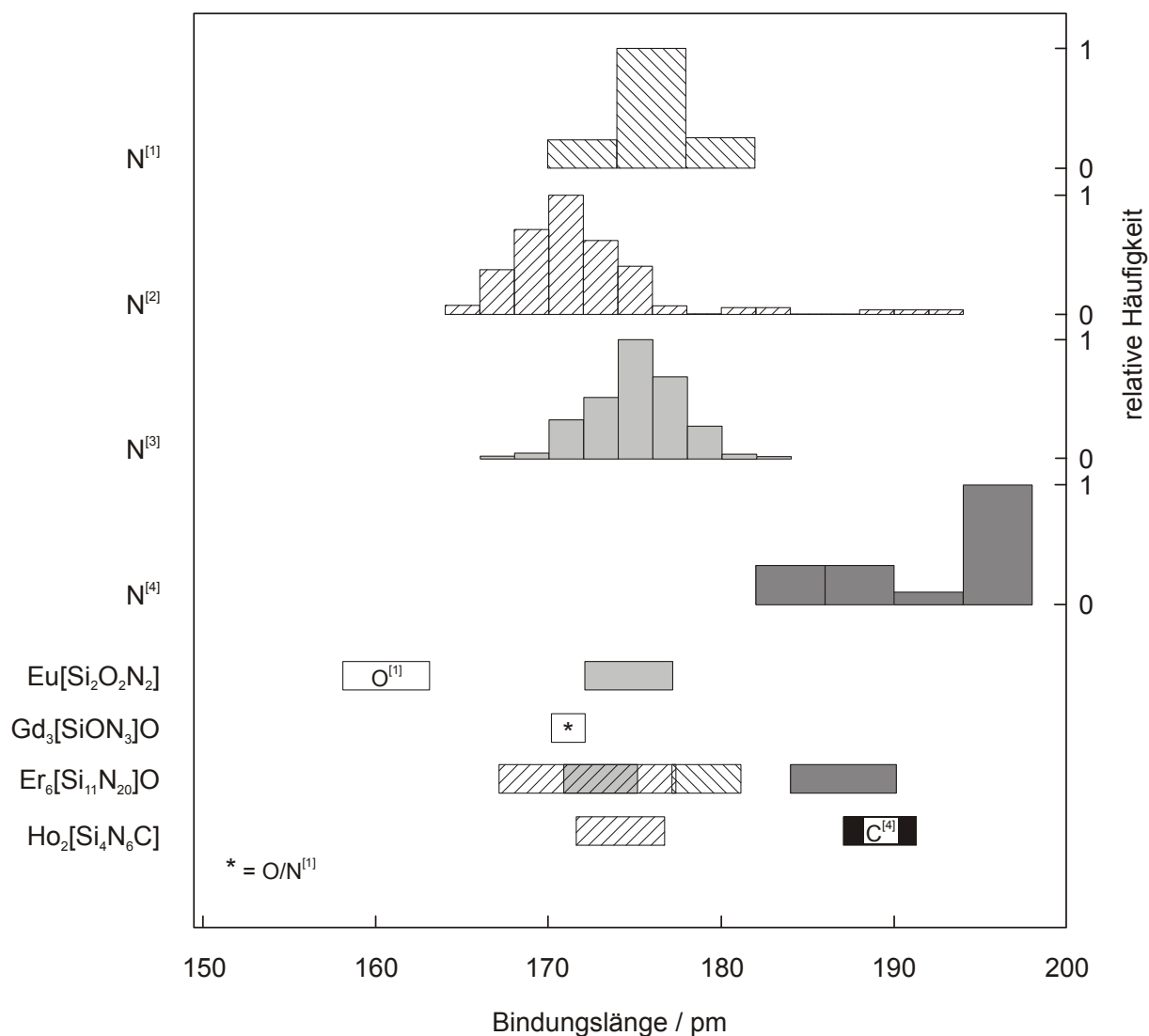


Abbildung 7—19: Der obere Abschnitt zeigt die Häufigkeitsverteilungen der Bindungslängen Si–N in Nitridosilicaten für N^[1], N^[2], N^[3] bzw. N^[4]-Atome; im unteren Abschnitt sind die Wertebereiche der der Bindungslängen Si–N der in dieser Arbeit anhand von Einkristallstrukturanalysen untersuchten Verbindungen angegeben.

Abbildung 7—19 gibt einen Überblick über die Verteilungen der Bindungslängen Si–N in den in Tabelle 7—6 aufgeführten Nitridosilicaten im Vergleich zu den Wertebereichen, innerhalb

derer die Bindungslängen Si–N in den Verbindungen dieser Arbeit variieren. In diesen Vergleich wurden nur Verbindungen einbezogen, für die die Bindungslängen Si–N anhand von Einkristall-Untersuchungen bestimmt wurden. Die für N^[1] bzw. N^[4] angegebenen Verteilungen basieren auf einer relativ kleineren Daten-Grundlage, weshalb den Häufigkeitsverteilungen der Bindungslängen Si–N breitere Wertintervalle (Balken) zugrunde liegen.

7.5.2 Vergleich kondensierter Dreier-Ring-Schichten

Die Abbildungen 7—20 bis 7—24 zeigen die bislang in Nitridosilicaten und Sialonen gefundenen Typen kondensierter Dreier-Ring-Schichten.

Je nach Anordnung der Tetraederspitzen relativ zur Schichtebene unterscheiden sich diese Schichten. *Liebau* schlug eine Nomenklatur für Schichten in Oxosilicaten vor, indem er die Orientierung Δ (abgeleitet von „directedness“) der terminalen Tetraederspitzen nach Ψ (für „up“ = „oben“) und ID (für „down“ = „unten“) unterschied.^[249]

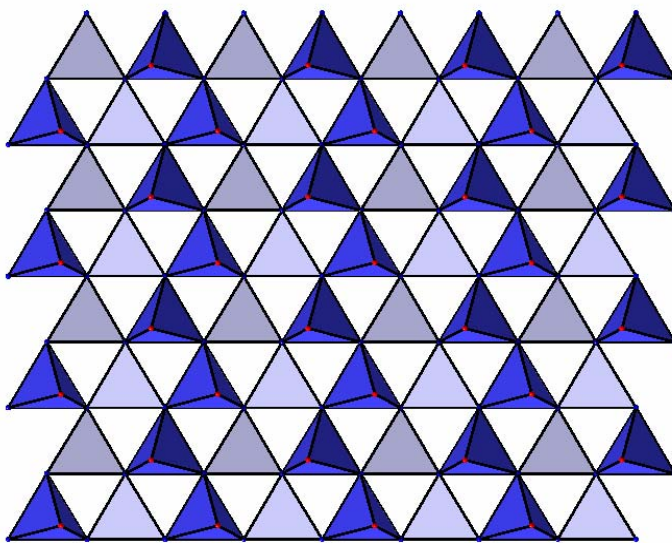


Abbildung 7—20: Kondensierte Dreier-Ring-Schichten in $\text{Eu}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ (Kapitel 5.1), $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$,^[139] $\text{Si}_2\text{N}_2\text{NH}$,^[127] $M[\text{Si}_2\text{N}_3]$ mit $M = \text{Li}, \text{Na}$ ^[124–126] und SiPN_3 ,^[128] nach unten zeigende Tetraeder sind hellgrau, aus der Papierebene nach oben heraus zeigende dunkelgrau eingezeichnet.

In den Schichten, die in den Abbildungen 7—20 bis 7—23 gezeigt werden, bilden Ψ - und ID -Tetraeder kondensierte Ketten. Die Schicht in Abbildung 7—23 weist ebenfalls kondensierte Ketten von ID -Tetraedern auf; allerdings werden diese durch Rauten kondensierter Ψ -Tetraeder, in deren Zentrum sich ein einzelnes ID -Tetraeder befindet, miteinander verknüpft.

Die Struktur der in Abbildung 7—24 gezeigten Schicht unterscheidet sich signifikant von den vier anderen. Hier liegen kondensierte Ketten von jeweils aus fünf Ψ - bzw. ID -Tetraedern gebildeten Gruppen vor.

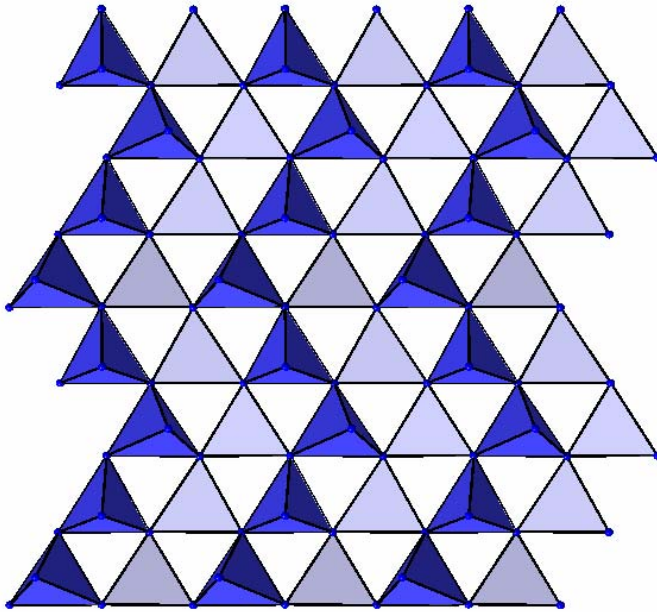


Abbildung 7—21: Kondensierte Dreier-Ring-Schichten in $\text{Ca}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]$; nach unten zeigende Tetraeder sind hellgrau, aus der Papierebene nach oben heraus zeigende dunkelgrau eingezeichnet.^[122]

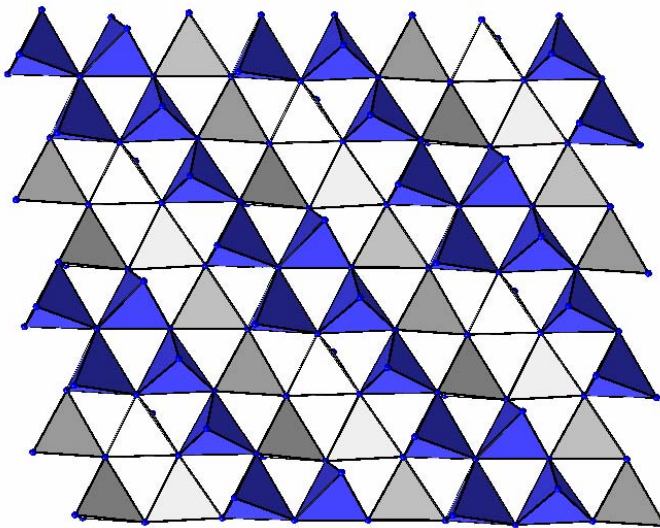


Abbildung 7—22: Kondensierte Dreier-Ring-Schichten in $\text{Ba}[\text{Si}_7\text{N}_{10}]$ nach unten zeigende Tetraeder sind hellgrau, aus der Papierebene nach oben heraus zeigende dunkelgrau eingezeichnet.^[129]

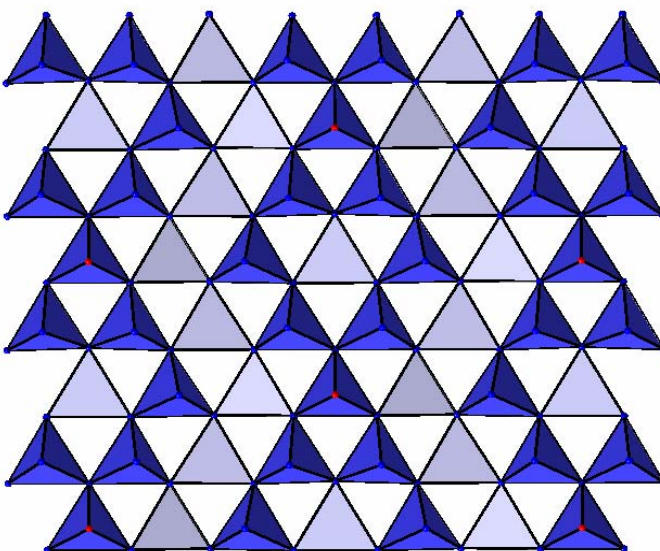


Abbildung 7—23: Kondensierte Dreier-Ring-Schichten im Schicht-Sialon $\text{Sr}_{10}\text{Sm}_6[\text{Si}_{30}\text{Al}_6\text{O}_7\text{N}_{54}]$; nach unten zeigende Tetraeder sind hellgrau, aus der Papierebene nach oben heraus zeigende dunkelgrau eingezeichnet.

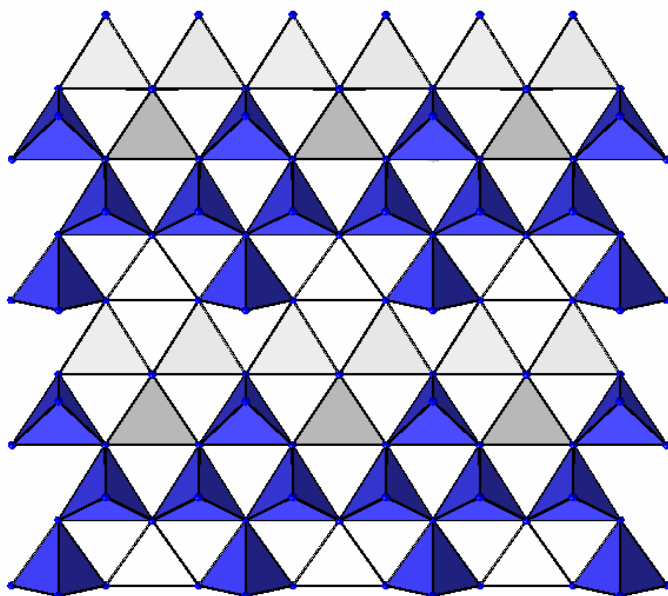


Abbildung 7—24: Kondensierte Dreier-Ring-Schichten in $M_2[Si_5N_8]$ mit $M = Sr, Ba, Eu$;^[119,123] nach unten zeigende Tetraeder sind hellgrau, aus der Papierebene nach oben heraus zeigende dunkelgrau eingezeichnet.

7.5.3 Einordnung gemäß dem Kondensationsgrad des Anions

In SiO_2 wird der für Oxosilicate maximale Kondensationsgrad^[87] von 0.5 verwirklicht. N-Atome können im Gegensatz zu Sauerstoff drei oder vier Tetraederzentren miteinander verknüpfen. Deshalb weisen eine Reihe von Nitridosilicaten einen Kondensationsgrad auf, der deutlich über 0.5 liegt.

Tabelle 7—7: Kondensationsgrad der neuen Sione und Carbidonitridosilicate dieser Arbeit (fett) und in Vergleichsverbindungen

Nitridosilicat	Kondensationsgrad κ
$Gd_3[SiON_3]O$	0.250
$Ba_5Si_2N_6$ ^[82]	0.333
$M[SiN_2]$ ($M = Be, Mg, Mn, Zn$) ^[102–108]	0.500
SiO_2	0.500
$M[Si_2O_2N_2]$ ($M = Sr, Eu$)	0.500
$MYb[Si_4N_7]$ ($M = Ba, Eu, Sr$) ^[117–119]	0.571
$Ln_2[Si_4N_6C]$ ($Ln = Tb, Ho, Er$)	0.571
$M_2[Si_5N_8]$ ($M = Ca$, ^[122] Sr, Ba , ^[123] Eu) ^[119]	0.625
$Ba[Si_7N_{10}]$ ^[129]	0.700
Si_3N_4	0.750
SiC	1

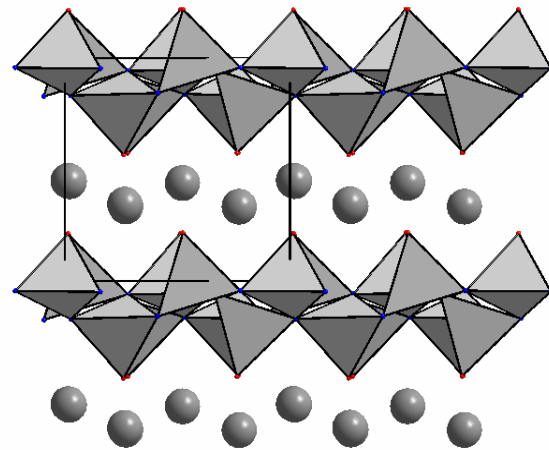
Für Nitridosilicate wird der maximale Kondensationsgrad mit 0.75 in Si_3N_4 erreicht. Gemäß Tabelle 7—7 sind die Kondensationsgrade der in dieser Arbeit beschriebenen neuen Kristallstrukturen recht heterogen über diesen Bereich verteilt. Das Inselsilicat $\text{Gd}_3[\text{SiON}_3]\text{O}$ weist mit 0.25 den kleinsten Kondensationsgrad auf, der Kondensationsgrad von $M[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ mit $M = \text{Sr}, \text{Eu}$ liegt bei 0.5. Den größten Kondensationsgrad der neuen Verbindungen markieren die Carbidonitridosilicate $\text{Ln}_2[\text{Si}_4\text{N}_6\text{C}]$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Ho}, \text{Er}$) mit einem Kondensationsgrad von 0.571.

7.5.4 Einordnung gemäß der Dimensionalität des Anions

Oxosilicate werden häufig entsprechend der Dimensionalität der Struktur des Anions gemäß *Liebau* in Insel-, Gruppen-, Ketten-, Band-, Schicht- und Tectosilicate eingeteilt.^[340] Im Rahmen dieser Arbeit wurden neue Sione und erste Repräsentanten der Carbidonitridosilicate synthetisiert, die sich als Inselsilicat ($\text{Gd}_3[\text{SiON}_3]\text{O}$, Kapitel 5.2), Schichtsilicat ($\text{Eu}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$, neuer Strukturtyp, Kapitel 5.1) bis hin zur dreidimensionalen Netzwerkstruktur eines Tectosilicats ($\text{Ho}_2[\text{Si}_4\text{N}_6\text{C}]$, neuer Strukturtyp, Kapitel 6) klassifizieren lassen.

8 Zusammenfassung

1. Schicht-Sione $\text{Eu}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ und $\text{Sr}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ (Kapitel 5.1). Das neue Schicht-Sion $\text{Eu}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ wurde ausgehend von Eu_2O_3 und $\text{Si}(\text{NH})_2$ bei $1400\text{ }^\circ\text{C}$ phasenrein in Form gelber Plättchen erhalten. Die Zusammensetzung der Verbindung wurde elementaranalytisch bestätigt. $\text{Eu}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ kristallisiert triklin in einem neuen Strukturtyp in einer Schichtstruktur ($P1$, $Z = 4$, $a = 709.8(2)$, $b = 725.6(2)$, $c = 726.9(2)$ pm, $\alpha = 88.78(3)^\circ$, $\beta = 84.79(2)^\circ$, $\gamma = 75.95(2)^\circ$, $R1 = 0.088$, $wR2 = 0.132$, 2597 F^2 -Werte, 128 Parameter). Die Daten der Einkristallstrukturanalyse in Kombination mit gitterenergetischen Rechnungen nach dem MAPLE-Konzept deuteten auf eine vollständige Ordnung von O und N hin. Senkrecht $[010]$ sind SiON_3 -Tetraeder zu Dreier-Ring-Schichten kondensiert, zwischen denen die Eu-Atome positioniert sind. ^{151}Eu -Mößbauer-Spektroskopie ergab, dass gemäß einer chemischen Isomerieverchiebung von $\delta = -12.3(1)$ mm s^{-1} ausschließlich Eu^{2+} vorliegen. Die magnetischen Messungen bestätigten zum einen über das gemessene magnetische Moment von $7.80(5)$ μ_B/Eu die Zusammensetzung der Verbindung und führten zur Erkenntnis, dass $\text{Eu}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ unterhalb der Néel-Temperatur von $T_N = 4.5(2)$ K antiferromagnetisch wird. Bei 2 K und einem kritischen Magnetfeld von $0.50(5)$ T wird ein metamagnetischer Übergang beobachtet.



Die isotype Verbindung $\text{Sr}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ wurde ausgehend von SrCO_3 und $\text{Si}(\text{NH})_2$ bei $1400\text{ }^\circ\text{C}$ nahezu phasenrein in Form eines farblosen, feinkristallinen Produkts erhalten (Rietveld-Verfeinerung: $P1$, $Z = 4$, $a = 710.22(2)$, $b = 725.39(3)$, $c = 728.02(2)$ pm, $\alpha = 88.758(3)^\circ$, $\beta = 84.732(2)^\circ$, $\gamma = 75.905(3)^\circ$, $wR_P = 0.063$, $R_{F2} = 0.084$, 298 K). $\text{Sr}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ wurde mittels ^{29}Si -MAS-NMR charakterisiert; es wurde eine einzige Signalgruppe gemessen, deren Schwerpunkt bei -54.5 ppm lag (Halbwertsbreite: 2 ppm), in Übereinstimmung mit dem der Einkristallstrukturanalyse von $\text{Eu}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ zugrunde liegenden Strukturmodell, nach dem die Schichten ausschließlich aus kondensierten SiON_3 -Tetraedern bestehen.

Die mit Eu^{2+} dotierte Verbindung $\text{Sr}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]:\text{Eu}^{2+}$ wurde ausgehend von SrCO_3 , EuF_3 und $\text{Si}(\text{NH})_2$ bei $1400\text{ }^\circ\text{C}$ in Form eines grünlichen, intensiv grün fluoreszierenden, feinkristallinen Produkts erhalten. Das Emissionsspektrum zeigt eine breite unaufgelöste Bande mit einem Emissionsmaximum bei 542 nm (Dotierung: 3.0 %); infolge von *concentration quenching*

verschiebt sich das Emissionsmaximum mit zunehmender Eu-Dotierung zu längeren Wellenlängen und liegt in $\text{Eu}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ bei 570 nm.

2. Optische Eigenschaften von $M_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$ mit $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ (Kapitel 4.1 und 4.2).

Die mit Eu^{2+} dotierten Nitridosilicate $M_2[\text{Si}_5\text{N}_8]$ ^[119,122,123] wurden ausgehend von den entsprechenden Erdalkali-Metallen Ca, Sr bzw. Ba, EuF_3 und $\text{Si}(\text{NH})_2$ bei 1600 °C phasenrein in Form grobkristalliner, orange fluoreszierender Produkte erhalten. Die Reinheit der Pulverproben wurde über Rietveld-Verfeinerungen bestätigt ($\text{Ca}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$: Cc , $Z = 2$, $a = 1434.319(8)$, $b = 560.598(4)$, $c = 968.102(5)$ pm, $\beta = 112.0461(5)^\circ$, $wR_P = 0.071$, $R_{F2} = 0.069$; $\text{Sr}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$: $Pmn2_1$, $Z = 2$, $a = 570.98(4)$, $b = 682.07(5)$, $c = 933.58(6)$ pm, $wR_P = 0.069$, $R_{F2} = 0.091$; $\text{Ba}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$: $Pmn2_1$, $Z = 2$, $a = 578.14(2)$, $b = 695.65(2)$, $c = 938.54(3)$ pm, $wR_P = 0.073$, $R_{F2} = 0.100$).

Bei $\text{Sr}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$ wurde die bei Anregung mit einem Nd:YLF-Laser ($\lambda = 1047$ nm) beobachtbare intensive Emission bei 630 nm nach Zwei-Photonen-Absorption näher untersucht. Die Intensität dieser Emission nimmt in der Mischkristallreihe um 1.5 Größenordnungen mit dem Eu-Gehalt zu und ist in $\text{Eu}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]$ nur um etwa fünf Größenordnungen schwächer als die Intensität der Fluoreszenz, die durch Anregung bei 523.5 nm (frequenzverdoppelter Nd:YLF-Laser) erzielt wird.

Die leuchtend orangen Verbindungen zeigen eine mit steigendem Eu-Gehalt leicht rotverschobene für Eu^{2+} typische breite Emissionsbande. Die Maxima dieser Emissionsbande liegen bei 630 nm (Sr), 592 nm (Ba) bzw. 616 nm (Ca).

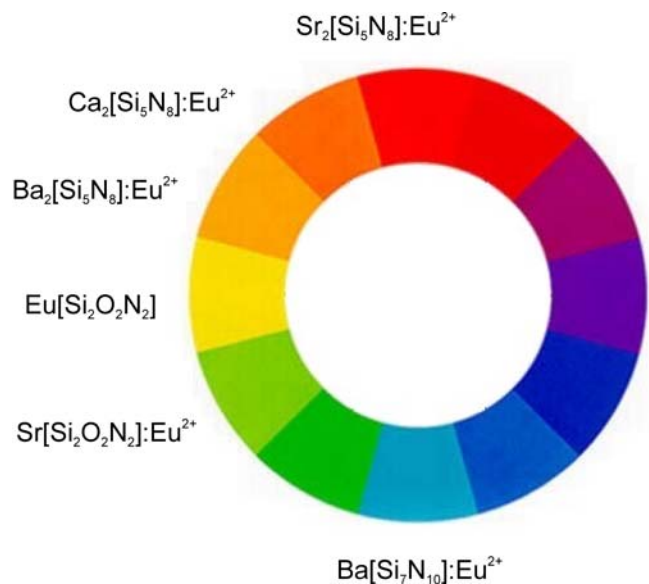
Das an $\text{Ba}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$ (Dotierung: 5.5 %) bis zu 15 min beobachtete Nachleuchten wurde als Thermolumineszenz ($T_{\text{max}} = -7$ °C) identifiziert. Die Lebensdauer der Fluoreszenz wurde an $\text{Sr}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$ zu 1.5 μs bestimmt.

3. Eignung von $\text{Sr}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$ und $\text{Sr}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]:\text{Eu}^{2+}$ als Leuchtstoffe für weiße LEDs (Kapitel 7.3.2).

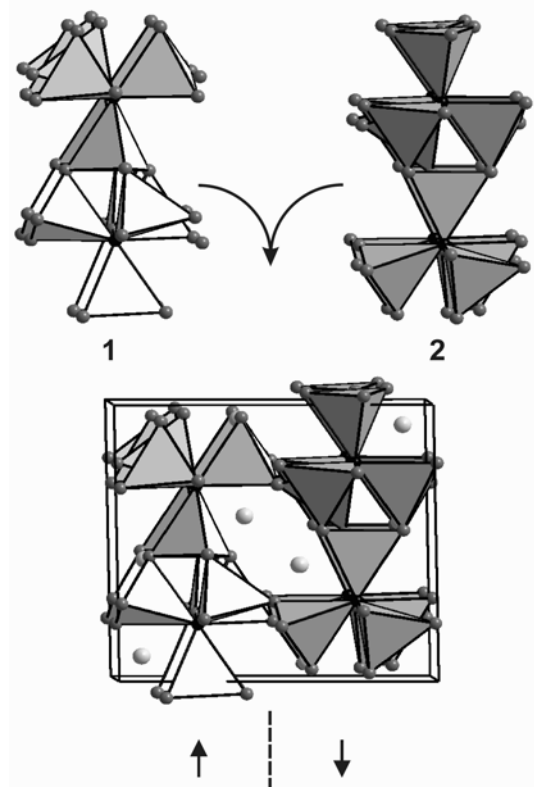
Die beiden Leuchtstoffe $\text{Sr}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$ (Rot-Komponente) und $\text{Sr}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]:\text{Eu}^{2+}$ (Grün-Komponente) erfüllen die Voraussetzungen für eine mögliche Anwendung in weißen LEDs. Sie lassen sich phasenrein herstellen und sind chemisch und thermisch bis über 270 °C stabil. Ihre Emissionsbanden liegen bei geeigneten Wellenlängen von etwa 630 nm ($\text{Sr}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$) bzw. etwa 540 nm ($\text{Sr}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]:\text{Eu}^{2+}$) und lassen sich gemäß ihrer Anregungsspektren gut bei 450 nm (blaue LED) anregen. Die Quantenausbeuten liegen bei 25 °C im Mittel bei 86 % ($\text{Sr}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$) bzw. 85 % ($\text{Sr}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]:\text{Eu}^{2+}$). Bei 270 °C von liegen die Quantenausbeuten relativ zu 25 °C bei 80 % ($\text{Sr}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$) bzw. 50 % ($\text{Sr}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]:\text{Eu}^{2+}$).



4. Der türkise Leuchtstoff Ba[Si₇N₁₀]:Eu²⁺ (Kapitel 4.3). Das mit Eu²⁺ dotierte Nitridosilicat Ba[Si₇N₁₀]^[129] wurde ausgehend von Ba, EuF₃ und Si(NH)₂ bei 1700 °C phasenrein in Form eines grobkristallinen, farblosen Produkts erhalten. Die Reinheit der untersuchten Pulverprobe wurde über eine Rietveld-Verfeinerung bestätigt (*Pc*, *Z* = 2, *a* = 686.95(2), *b* = 671.09(2), *c* = 962.95(2) pm, *β* = 106.263(2)°, *wR_P* = 0.049, *R_{F2}* = 0.087). Die für Eu²⁺ typische breite Emissionsbande wird auch in Ba[Si₇N₁₀]:Eu²⁺ gefunden. Das Maximum dieser Emissionsbande liegt bei 484 nm und ist die bislang kürzeste bei mit Eu²⁺ dotierten Nitridosilicaten beobachtete Emissionswellenlänge. Der beobachtete sehr große *Stokes*-Shift wird auf die ungewöhnlich großen Koordinationsabstände Eu–N in Ba[Si₇N₁₀]:Eu²⁺ zurückgeführt.

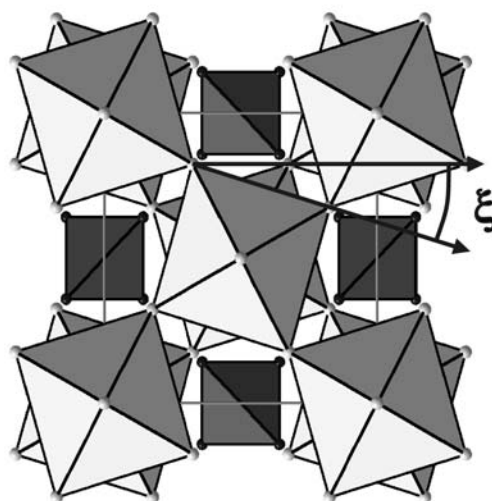


5. Die Carbidonitridosilicate Ln₂[Si₄N₆C] mit Ln = Tb, Ho, Er (Kapitel 6). Die ersten Carbidonitridosilicate Ln₂[Si₄N₆C] mit Ln = Tb, Ho, Er wurden ausgehend von den entsprechenden Lanthanoid-Metallen Tb, Ho bzw Er, Graphit und Si(NH)₂ bei Temperaturen zwischen 1600 und 1700 °C phasenrein in Form grobkristalliner Produkte erhalten. Die Struktur von Ho₂[Si₄N₆C] wurde aus Einkristalldaten gelöst (*P2₁/c*, *Z* = 4, *a* = 593.14(1), *b* = 989.74(1), *c* = 1188.59(2) pm, *β* = 119.58(4)°, *R*1 = 0.0355, *wR*2 = 0.0879, 2187 *F*²-Werte, 119 Parameter), die Gitterparameter der isotypen Verbindungen Tb₂[Si₄N₆C] und Er₂[Si₄N₆C] wurden in Rietveld-Verfeinerungen ermittelt (Tb₂[Si₄N₆C]: *a* = 594.47(5), *b* = 993.19(3), *c* = 1193.48(4) pm, *β* = 120.066(9)°, *wR_P* = 0.060, *R_{F2}* = 0.059; Er₂[Si₄N₆C]: *a* = 592.55(2), *b* = 989.83(3),



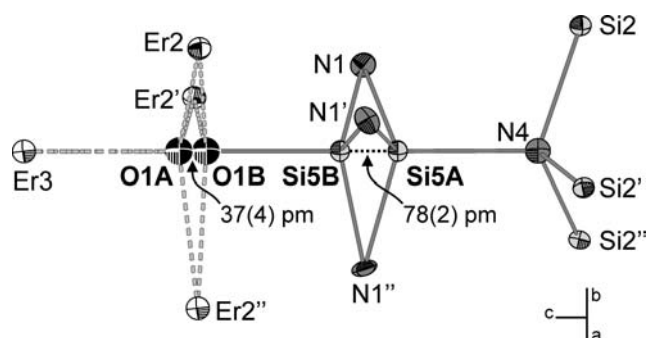
$c = 1186.93(4)$ pm, $\beta = 119.71(2)^\circ$, $wR_P = 0.031$, $R_{F2} = 0.097$). Die Zusammensetzung von $\text{Ho}_2[\text{Si}_4\text{N}_6\text{C}]$ wurde elementaranalytisch abgesichert. Die Phasen $\text{Ln}_2[\text{Si}_4\text{N}_6\text{C}]$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Ho}, \text{Er}$) kristallisieren in einem neuen Strukturtyp. Sternförmige, negativ polarisierten Kohlenstoff enthaltende, $\text{C}(\text{SiN}_3)_4$ -Einheiten werden gemäß $\left[\left(\text{Si}_4^{[4]}\text{N}_6^{[2]}\text{C}_1^{[4]} \right)^{6-} \right]$ über $\text{N}^{[2]}$ -Atome zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft, in dessen Lücken sich die Metallatome befinden. Die entstehende Netzwerkstruktur ist mit der von $\text{BaYb}[\text{Si}_4\text{N}_7]$ über *chemical twinning* verwandt. Die drei isotypen Verbindungen zeigen Curie-Weiss-Verhalten, die gemessenen magnetischen Momente von $9.57(6)$, (Tb), $10.27(4)$ (Ho) und $9.59(5)$ (Er) μ_B / Ln bestätigen die Zusammensetzungen der Verbindungen. $\text{Ho}_2[\text{Si}_4\text{N}_6\text{C}]$ erscheint je nach Art der Beleuchtung gelb oder rosa (Alexandrit-Effekt), $\text{Er}_2[\text{Si}_4\text{N}_6\text{C}]$ zeigt die für Er^{3+} typischen Absorptionsbanden und $\text{Tb}_2[\text{Si}_4\text{N}_6\text{C}]$ die für Tb^{3+} typischen Emissionsbanden.

6. Das Sion $\text{Gd}_3[\text{SiON}_3]\text{O}$ (Kapitel 5.2). Das neue Sion $\text{Gd}_3[\text{SiON}_3]\text{O}$ wurde ausgehend von $\text{Gd}_2(\text{CO}_3)_{2.5}\text{O}_{0.5}$, Gd und $\text{Si}(\text{NH})_2$ bei 1400°C in Form gelber quaderförmiger Kristalle erhalten und anhand von Einkristalldaten strukturell charakterisiert (Raumgruppe $I4/mcm$, $a = 649.1(2)$, $c = 1078.8(6)$ pm, $Z = 4$, $R1 = 0.0411$, $wR2 = 0.0769$, 405 F^2 -Werte, 19 Parameter, 123 K). Die Zusammensetzung der Verbindung wurde elementaranalytisch bestätigt. Die Struktur leitet sich von Perowskit durch tetragonale Verzerrung und hierarchische Substitution gemäß $\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{O}^{2-}$, $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Gd}^{3+}$, $\text{Sr}^{2+} \rightarrow [\text{SiON}_3]^{7-}$ ab. Die sich ergebenden OGd_6 -Oktaeder sind um $\xi = 16.47(1)^\circ$ entlang $[001]$ verdreht. Die Kristallstruktur von $\text{Gd}_3[\text{SiON}_3]\text{O}$ besteht somit aus einem kationischen Netzwerk allseits eckenverknüpfter elongierter OGd_6 -Oktaeder gemäß $[\text{OGd}_3]^{7+}$. In den verbleibenden großen Hohlräumen befinden sich isolierte $[\text{SiON}_3]^{7-}$ -Tetraeder. Bei 123 K rücken die O-Atome der OGd_6 -Oktaeder unter Ausbildung einer Split-Lage aus dem Zentrum des Oktaeders heraus. Die magnetischen Messungen zeigen über den gesamten Temperaturbereich Curie-Weiss-Verhalten und bestätigen mit einem experimentellen magnetischen Moment von $7.68(5)$ μ_B/Gd die Zusammensetzung der Verbindung. Dass $\text{Gd}_3[\text{SiON}_3]\text{O}$ im Gegensatz zu den meisten anderen Gd-Verbindungen gelb ist, liegt mutmaßlich an in der Struktur vorhandenen Defekten.



7. Magnetismus in $\text{Eu}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]$ (Kapitel 4.1.5). Das Nitridosilicat $\text{Eu}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]$ ^[119] wurde ausgehend von Eu und $\text{Si}(\text{NH})_2$ bei 1600 °C phasenrein in Form eines grobkristallinen, karminroten Produkts erhalten. Die Reinheit der Pulverprobe wurde über eine Rietveld-Verfeinerung bestätigt ($Pmn2_1$, $Z = 2$, $a = 571.35(1)$, $b = 681.94(2)$, $c = 933.73(2)$ pm, $wR_p = 0.039$, $R_{F2} = 0.094$). Magnetische Messungen zeigen oberhalb 50 K Curie-Weiss-Verhalten und bestätigten mit einem magnetischen Moment von $7.67(5) \mu_B/\text{Eu}$ die Zusammensetzung der Verbindung. Bei tiefen Temperaturen ordnet $\text{Eu}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]$ ferromagnetisch. Die unerwartet hohe Curie-Temperatur wurde zu $T_C = 13.0(5)$ K bestimmt. Die Sättigungsmagnetisierung lag bei 4.5 K und 5 T bei $7.0(1) \mu_B/\text{Eu}$. Die beiden Eu-Lagen konnten durch ^{151}Eu -Mößbauer-Spektroskopie nicht unterschieden werden. Die Messung bei Raumtemperatur ließ sich mit einem einzigen Parametersatz anpassen. Die chemische Isomerieverschiebung lag bei $\delta = -11.82(5) \text{ mm s}^{-1}$. Bei 4.2 K wurde eine Hyperfeinfeldaufspaltung mit einem Hyperfeinfeld von $24.9(2)$ T an den Eu-Kernen beobachtet.

8. Das Sion $\text{Er}_6[\text{Si}_{11}\text{N}_{20}]\text{O}$ (Kapitel 5.3). Das Sion $\text{Er}_6[\text{Si}_{11}\text{N}_{20}]\text{O}$ wurde ausgehend von $\text{Er}_2(\text{CO}_3)_3$, Er und $\text{Si}(\text{NH})_2$ bei 1650 °C in Form rosafarbener Stäbchen phasenrein erhalten und erneut^[133] anhand von Einkristalldaten strukturell charakterisiert (Raumgruppe $P31c$, $a = 978.8(4)$, $c = 1058.8(6)$ pm, $Z = 2$, $R1 = 0.0757$, $wR2 = 0.0897$, 3647 F^2 -Werte, 122 Parameter). Die Daten der Einkristallstrukturanalyse deuteten in Kombination mit gitterenergetischen Rechnungen nach dem MAPLE-Konzept auf eine vollständige Ordnung von O und N hin. Die Struktur besteht aus einem dreidimensionalen Netzwerk eckenverknüpfter SiN_4 -Tetraeder, in dessen Lücken sich Er^{3+} - und isolierte O^{2-} -Ionen befinden. Die isolierten O^{2-} sind fehlgeordnet verzerrt tetraedrisch von Er^{3+} (Modell A, Anteil: 85.7(9) %) bzw. als terminale $\text{O}^{[1]}$ von einem Si und drei Er^{3+} umgeben (Modell B, Anteil: 14.3(9) %). Die magnetischen Messungen zeigen über den gesamten Temperaturbereich Curie-Weiss-Verhalten und bestätigten mit einem experimentellen magnetischen Moment von $9.38(5) \mu_B/\text{Er}$ die Zusammensetzung der Verbindung. Das UV-Vis-Reflexionsspektrum zeigt die für Er^{3+} typischen Absorptionsbanden.



9. Magnetismus in $MYb[Si_4N_{7-\delta}O_\delta]$ mit $M = Sr, Ba, Eu$ (Kapitel 5.4). Die Verbindungen $MYb[Si_4N_{7-\delta}O_\delta]$ mit $M = Sr, Ba, Eu$ wurden ausgehend von Sr, Ba und Eu bzw. Yb und $Si(NH)_2$ bei Temperaturen zwischen 1500 und 1700 °C phasenrein in Form feinkristalliner Produkte erhalten. Die Rietveld-Verfeinerungen der Gitterparameter stimmen gut mit denen der Einkristalldaten^[117–119] überein ($SrYb[Si_4N_7]$: $P6_3mc$, $Z = 2$, $a = 599.73(2)$, $c = 978.14(3)$ pm, $wR_P = 0.037$, $R_{F2} = 0.091$; $BaYb[Si_4N_7]$: $a = 603.119(8)$, $c = 983.70(2)$ pm, $wR_P = 0.062$, $R_{F2} = 0.049$; $EuYb[Si_4N_7]$: $a = 599.408(6)$, $c = 977.18(2)$ pm, $wR_P = 0.065$, $R_{F2} = 0.043$). Die röntgenographischen Untersuchungen lieferten keine Hinweise für eine Teilbesetzung der Metall-Lagen.

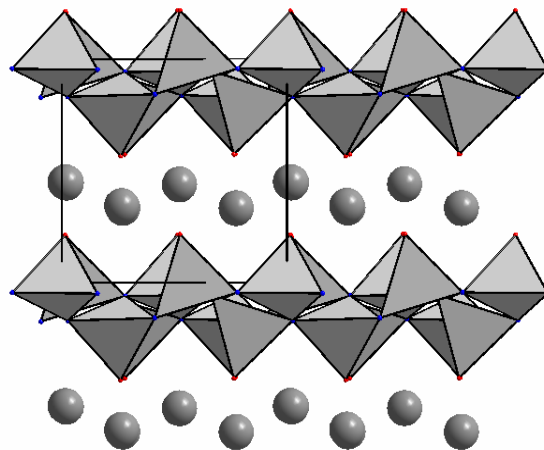
Die magnetischen Messungen der drei isotypen Verbindungen zeigen Curie-Weiss-Verhalten mit den experimentellen magnetischen Momenten von 3.03(2), (Sr), 2.73(2) (Ba) und 9.17(2) (Eu) $\mu_B / F.E.$. Gemäß diesen magnetischen Momenten lag offensichtlich ein Teil der Yb-Ionen nicht als Yb^{3+} , sondern als diamagnetische Yb^{2+} vor. Die gemessenen magnetischen Momente erfordern somit die Gemischtvalenz von Yb. Die im Netzwerk des polymeren Anions dadurch notwendige Ladungskompensation erfolgt sehr wahrscheinlich durch die partielle Substitution der in der Struktur enthaltenen $N^{[2]-}$ -Atome durch $O^{[2]-}$ -Atome gemäß $MYb^{III}_{1-\delta}Yb^{II}_\delta[Si_4N_{7-\delta}O_\delta]$ mit $M = Sr, Ba, Eu$. Die hierfür benötigten Spuren Sauerstoff stammen aus den als Edukt verwendeten leicht mit Sauerstoff kontaminierten Metallen. Für eine als Erklärung für die zu gering ausgefallenen magnetischen Momente alternativ denkbare Unterbesetzung der Yb-Lagen ergaben die Rietveld-Verfeinerungen keinerlei Hinweise. ^{151}Eu -Mößbauer-Spektren bei 78 K zeigen ein einzelnes Signal bei einer chemischen Isomerieverschiebung von $\delta = -12.83(3)$ mm s⁻¹ und einer Quadrupol-aufspaltung von $\Delta E_Q = 5.7(8)$ mm s⁻¹. Aufgrund der magnetischen Messungen wurde die maximale Phasenbreite von $MYb[Si_4N_{7-\delta}O_\delta]$ mit $M = Sr, Ba, Eu$ zu $\delta \in [0 | 0.729(3)]$ bestimmt.

10. Synthese (Kapitel 7.1). Die zur Darstellung von Nitridosilicaten, Sionen und Sialonen etablierte Technik der induktiven Wärmeerzeugung in Hochfrequenzöfen konnte erfolgreich auf die Synthese von Carbidonitridosilicaten übertragen werden.

Es ist am Beispiel von $Sr[Si_2O_2N_2]$ gelungen, eine Synthese vom Hochfrequenzofen auf einen Widerstandsofen zu übertragen. Als Edukte fanden „ $Si(NH)_2$ “, Lanthanoid-Metalle und einige ihrer Carbonate, Oxide oder Fluoride sowie die Erdalkali-Metalle Ca, Sr und Ba nebst $SrCO_3$ Verwendung. Alle in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen fielen bei Temperaturen zwischen 1400 und 1700 °C in grobkristalliner Form an, die röntgenographische Methoden zur Strukturbestimmung bzw. Überprüfung der Reinheit ermöglichten. Von wenigen Ausnahmen abgesehen, fielen die Verbindungen phasenrein an.

9 Summary

1. Layer sions $\text{Eu}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ and $\text{Sr}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ (Chapter 5.1). The novel layer oxonitrido-silicate $\text{Eu}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ was obtained as a coarsely crystalline yellowish product by reacting Eu_2O_3 and $\text{Si}(\text{NH})_2$ at a maximum temperature of 1400 °C. The composition of the compound was confirmed by elemental analysis. $\text{Eu}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ crystallises in a new structure type forming a layered structure ($P1$, $Z = 4$, $a = 709.8(2)$, $b = 725.6(2)$, $c = 726.9(2)$ pm, $\alpha = 88.78(3)^\circ$, $\beta = 84.79(2)^\circ$, $\gamma = 75.95(2)^\circ$, $R1 = 0.088$, $wR2 = 0.132$, 2597 F^2 values, 128 parameters, 298 K). A crystallographic differentiation of N/O was achieved by lattice energetic calculations using the MAPLE concept in combination with a careful evaluation of the single-crystal structure analysis. Perpendicular $[010]$ SiON_3 tetrahedra are condensed to form Dreier ring layers. The Eu atoms are positioned between these layers.



Magnetic susceptibility measurements revealed Curie-Weiss behaviour above 150 K with an experimental magnetic moment of $7.80(5) \mu_B/\text{Eu}$, indicating divalent europium. Antiferromagnetic ordering was detected at 4.5(2) K. $\text{Eu}[\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}_2]$ shows a metamagnetic transition for magnetic field strengths above 0.50(5) T. The saturation magnetic moment was $6.62(2) \mu_B/\text{Eu}$ at 5.5 T and 2 K. The four crystallographically different europium sites could not be distinguished by ^{151}Eu Mössbauer spectroscopy. The room temperature spectrum could be fitted by only one signal at an isomer shift of $\delta = -12.3(1) \text{ mm s}^{-1}$ subject to quadrupole splitting of $\Delta E_Q = -2.3(1) \text{ mm s}^{-1}$ and an asymmetry parameter of 0.46(3). At 4.2 K only a small line broadening was detected.

Isotypic $\text{Sr}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ was obtained by reaction of SrCO_3 and $\text{Si}(\text{NH})_2$ at a temperature of 1400 °C as an almost single-phase colourless, microcrystalline product. The lattice parameters of $\text{Sr}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ were obtained from a Rietveld refinement ($P1$, $Z = 4$, $a = 710.22(2)$, $b = 725.39(3)$, $c = 728.02(2)$ pm, $\alpha = 88.758(3)^\circ$, $\beta = 84.732(2)^\circ$, $\gamma = 75.905(3)^\circ$, $wR_P = 0.063$, $R_{F2} = 0.084$).

$\text{Sr}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ was characterised by ^{29}Si MAS NMR. A single signal group was detected centred at -54.5 ppm (full width at half maximum: 2 ppm). This value agrees well with the structure model of $\text{Eu}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$. According to this, the layers solely consist of condensed Q^3 type SiON_3 tetrahedra.

Eu^{2+} doped sions $\text{Sr}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]:\text{Eu}^{2+}$ were synthesised by reaction of SrCO_3 , EuF_3 and $\text{Si}(\text{NH})_2$ at a maximum temperature of $1400\text{ }^\circ\text{C}$ as a greenish, microcrystalline product. Under UV excitation the samples exhibit strong green fluorescence. The emission spectrum of $\text{Sr}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]:\text{Eu}^{2+}$ shows a broad unresolved emission band peaking at 542 nm (Eu concentration: 3.0%). Due to concentration quenching the emission band is shifted towards longer wavelengths along with an increasing concentration of Eu^{2+} . In $\text{Eu}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ the maximum emission wavelength was detected at 570 nm .

2. Optical properties of $M_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$ with $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ (Chapters 4.1 and 4.2). The Eu^{2+} doped nitridosilicates $M_2[\text{Si}_5\text{N}_8]$ with $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ^[119,122,123] were synthesised by reacting the respective alkaline earth metal with EuF_3 and $\text{Si}(\text{NH})_2$ at a maximum temperature of $1600\text{ }^\circ\text{C}$ as single-phase coarsely crystalline bright orange products. The purity of the powder samples was checked by Rietveld refinements of the lattice parameters ($\text{Ca}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$: space group Cc , $Z = 2$, $a = 1434.319(8)$, $b = 560.598(4)$, $c = 968.102(5)$ pm, $\beta = 112.0461(5)^\circ$, $wR_p = 0.071$, $R_{F2} = 0.069$; $\text{Sr}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$: $Pmn2_1$, $Z = 2$, $a = 570.98(4)$, $b = 682.07(5)$, $c = 933.58(6)$ pm, $wR_p = 0.069$, $R_{F2} = 0.091$; $\text{Ba}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$: $Pmn2_1$, $Z = 2$, $a = 578.14(2)$, $b = 695.65(2)$, $c = 938.54(3)$ pm, $wR_p = 0.073$, $R_{F2} = 0.100$).

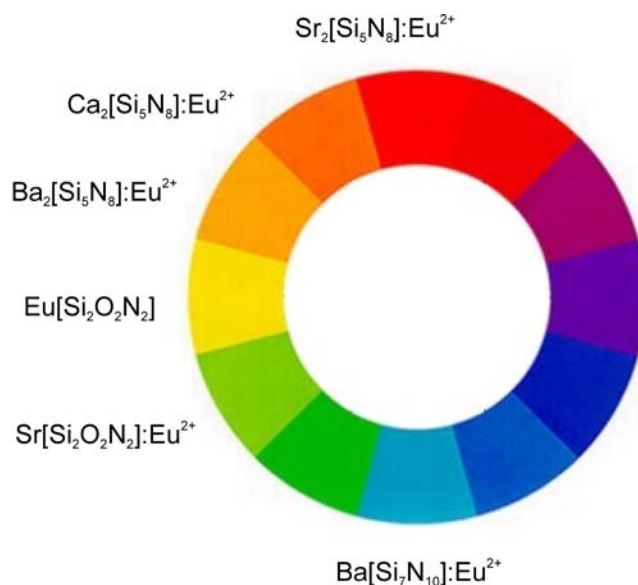
Excitation in a series of $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x[\text{Si}_5\text{N}_8]$ $x \in [0.01 | 2]$ compounds with intense laser light (Nd:YLF laser, $\lambda = 1047\text{ nm}$) revealed strong fluorescence emission peaking at 630 nm due to two-photon absorption. The emission intensity raises by 1.5 orders of magnitude in the series with an increasing Eu content. In $\text{Eu}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]$ this emission was only approximately five orders of magnitude weaker than the emission intensity recorded upon excitation by the frequency-doubled Nd:YAG laser radiation ($\lambda = 523.5\text{ nm}$). The emission spectra of $M_2[\text{Si}_5\text{N}_8]$ with $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ showed broad unresolved emission bands peaking at 616 nm (Ca), 630 nm (Sr) and 592 nm (Ba), respectively, as expected for Eu^{2+} . These bands are red-shifted with increasing Eu content due to concentration quenching. The up to 15 min observed afterglow in $\text{Ba}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$ (Eu concentration: 5.5%) was identified as thermoluminescence ($T_{\text{max}} = -7\text{ }^\circ\text{C}$). The fluorescence lifetime of $\text{Sr}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$ was found to be $1.5\text{ }\mu\text{s}$.

3. Applicability of the phosphors $\text{Sr}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$ and $\text{Sr}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]:\text{Eu}^{2+}$ in white LEDs (Chapter 7.3.2). The phosphors $\text{Sr}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$ (red component) and $\text{Sr}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]:\text{Eu}^{2+}$ (green component) satisfy the requirements for a possible application in white LEDs. They can be obtained as single-phase microcrystalline products and are chemically inert and thermally stable. Their fluorescence emission bands are suitably positioned peaking at approximately 630 nm ($\text{Sr}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$) and



540 nm ($\text{Sr}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]:\text{Eu}^{2+}$), respectively. According to their excitation spectra both phosphors can be excited at 450 nm (blue LED). The quantum efficiencies of the phosphors at 25 °C were 86 % ($\text{Sr}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$) and 85 % ($\text{Sr}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]:\text{Eu}^{2+}$), respectively. At 270 °C the relative quantum efficiencies compared to 25 °C were 80 % ($\text{Sr}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$) and 50 % ($\text{Sr}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]:\text{Eu}^{2+}$), respectively.

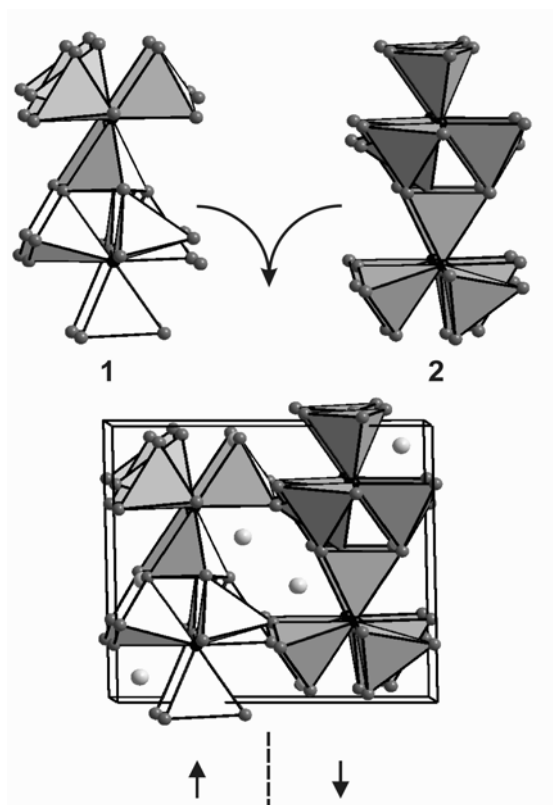
4. The turquoise phosphor $\text{Ba}[\text{Si}_7\text{N}_{10}]:\text{Eu}^{2+}$ (Chapter 4.3). The Eu^{2+} doped nitridosilicate $\text{Ba}[\text{Si}_7\text{N}_{10}]$ ^[129] was obtained as a single-phase coarsely crystalline colourless product by reaction of Ba, EuF_3 and $\text{Si}(\text{NH})_2$ at a maximum temperature of 1700 °C. The purity of the powder sample was checked by a Rietveld refinement of the lattice parameters (Pc , $Z = 2$, $a = 686.95(2)$, $b = 671.09(2)$, $c = 962.95(2)$ pm, $\beta = 106.263(2)^\circ$, $wR_p = 0.049$, $R_{F2} = 0.087$). The emission spectrum of $\text{Ba}[\text{Si}_7\text{N}_{10}]:\text{Eu}^{2+}$ shows a broad unresolved emission band typical for Eu^{2+} peaking at 484 nm. This is the shortest emission wavelength detected in Eu^{2+} doped nitridosilicates so far. The observed relatively large Stokes-shift was assigned to the long coordination distances $\text{Eu}-\text{N}$ in $\text{Ba}[\text{Si}_7\text{N}_{10}]:\text{Eu}^{2+}$.



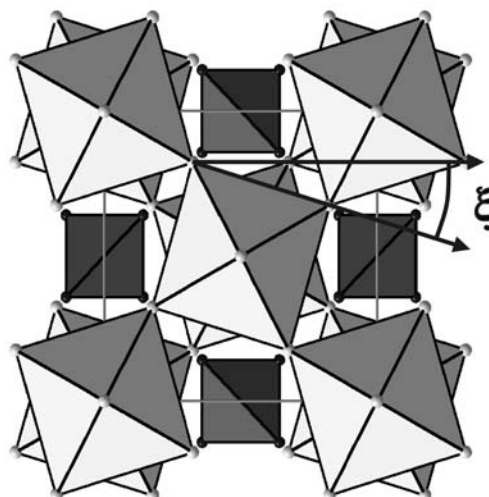
5. The carbidonitridosilicates $\text{Ln}_2[\text{Si}_4\text{N}_6\text{C}]$ with $\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Ho}, \text{Er}$ (Chapter 6). The first carbidonitridosilicates $\text{Ln}_2[\text{Si}_4\text{N}_6\text{C}]$ mit $\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Ho}, \text{Er}$ were obtained by reacting the respective lanthanoid metal with graphite and $\text{Si}(\text{NH})_2$ at temperatures between 1600 and 1700 °C. The single-phase products were obtained as coarsely crystalline products. The structure of $\text{Ho}_2[\text{Si}_4\text{N}_6\text{C}]$ was determined from single-crystal data ($P2_1/c$, $Z = 4$, $a = 593.14(1)$, $b = 989.74(1)$, $c = 1188.59(2)$ pm, $\beta = 119.58(4)^\circ$, $R1 = 0.0355$, $wR2 = 0.0879$, 2187 F^2 values, 119 parameters). The lattice parameters of the isotopic compounds $\text{Tb}_2[\text{Si}_4\text{N}_6\text{C}]$ and $\text{Er}_2[\text{Si}_4\text{N}_6\text{C}]$ were obtained by Rietveld refinements ($\text{Tb}_2[\text{Si}_4\text{N}_6\text{C}]$: $a = 594.47(5)$, $b = 993.19(3)$, $c = 1193.48(4)$ pm, $\beta = 120.066(9)^\circ$, $wR_p = 0.060$, $R_{F2} = 0.059$; $\text{Er}_2[\text{Si}_4\text{N}_6\text{C}]$: $a = 592.55(2)$, $b = 989.83(3)$, $c = 1186.93(4)$ pm, $\beta = 119.71(2)^\circ$, $wR_p = 0.031$, $R_{F2} = 0.097$). The composition of $\text{Ho}_2[\text{Si}_4\text{N}_6\text{C}]$ was checked by quantitative elemental analysis. $\text{Ln}_2[\text{Si}_4\text{N}_6\text{C}]$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Ho}, \text{Er}$) crystallise in a new structure type which can be derived from the $\text{BaYb}[\text{Si}_4\text{N}_7]$ structure by chemical twinning. The carbidonitridosilicates contain a condensed

network ${}^3\left[\left(\text{Si}_4^{[4]}\text{N}_6^{[2]}\text{C}_1^{[4]}\right)^{6-}\right]$ of corner-sharing star like $\text{C}(\text{SiN}_3)_4$ units. The lanthanoid ions are situated in channels along $[100]$.

Magnetic susceptibility measurements of all three compounds reveal Curie-Weiss behaviour above 150 K with experimental magnetic moments of 9.57(6), (Tb), 10.27(4) (Ho) and 9.59(5) (Er) $\mu_{\text{B}} / \text{Ln}$, indicating trivalent Ln. The Weiss constants are $-15(1)$ (Tb), $-11(1)$ (Ho) and $-5(1)$ K (Er). The UV-Vis absorption spectra of $\text{Ln}_2[\text{Si}_4\text{N}_6\text{C}]$ ($\text{Ln} = \text{Ho}, \text{Er}$) show the typical absorption bands of the respective Ln^{3+} ions, and the emission spectrum of $\text{Tb}_2[\text{Si}_4\text{N}_6\text{C}]$ shows the typical emission bands of Tb^{3+} . Under UV light $\text{Ho}_2[\text{Si}_4\text{N}_6\text{C}]$ exhibits a yellowish colour while under light of longer wavelength it looks pink (Alexandrite effect).



6. The sion oxide $\text{Gd}_3[\text{SiON}_3]\text{O}$ (Chapter 5.2). The novel oxonitridosilicate oxide $\text{Gd}_3[\text{SiON}_3]\text{O}$ was synthesised by reaction of $\text{Gd}_2(\text{CO}_3)_{2.5}\text{O}_{0.5}$, Gd and $\text{Si}(\text{NH})_2$ at a temperature of 1400 °C as a coarsely crystalline yellowish product. The crystal structure was determined by single-crystal data ($I4/mcm$, $a = 649.1(2)$, $c = 1078.8(6)$ pm, $Z = 4$, $R1 = 0.0411$, $wR2 = 0.0769$, 405 F^2 values, 19 parameters, 123 K). The composition of the compound was confirmed by a quantitative elemental analysis. The crystal structure of $\text{Gd}_3[\text{SiON}_3]\text{O}$ is isotypic with that of $\text{Ba}_3[\text{SiO}_4]\text{O}$ and $\text{Cs}_3[\text{CoCl}_4]\text{Cl}$ and is derived from the perovskite structure type by a hierarchical substitution $\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{O}^{2-}$, $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Gd}^{3+}$, $\text{Sr}^{2+} \rightarrow [\text{SiON}_3]^{7-}$. The resulting OGd_6 octahedra are twisted by $\xi = 16.47(1)^\circ$ around $[001]$. The low-temperature single-crystal data investigation led to a crystallographic splitting of the central O atom which could not be resolved at room temperature.

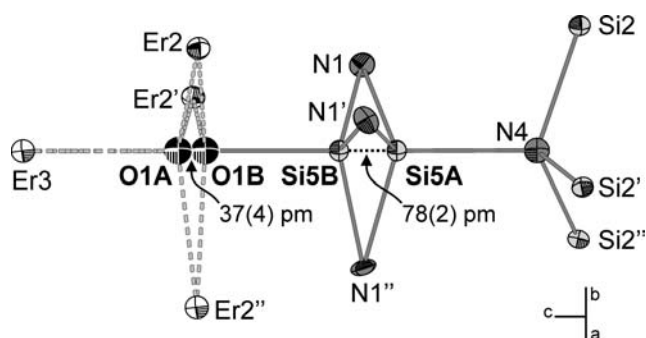


Temperature dependent magnetic susceptibility measurements of $\text{Gd}_3[\text{SiON}_3]\text{O}$ revealed Curie–Weiss behaviour from 2 to 300 K with an experimental magnetic moment of $7.68(5) \mu_{\text{B}}/\text{Gd}$, indicating trivalent gadolinium. There is no evidence for magnetic ordering down to 2 K. According to the paramagnetic Curie temperature of $-7(1)$ K, the exchange between the gadolinium magnetic moments is supposed to be only weak.

Contrarily to most other Gd compounds, $\text{Gd}_3[\text{SiON}_3]\text{O}$ exhibits a yellowish body colour. This can presumably be explained by defects in the crystal structure.

7. Magnetism in $\text{Eu}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]$ (Chapter 4.1.5). The nitridosilicate $\text{Eu}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]$ ^[119] was obtained single-phase by reaction of Eu with $\text{Si}(\text{NH})_2$ at a maximum temperature of 1600 °C as a coarsely crystalline red product. The purity of the powder samples was checked by a Rietveld refinement ($Pmn2_1$, $Z = 2$, $a = 571.35(1)$, $b = 681.94(2)$, $c = 933.73(2)$ pm, $wR_p = 0.039$, $R_{F2} = 0.094$). The $\text{Eu}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]$ structure consists of a three-dimensional network of corner sharing SiN_4 tetrahedra in which the europium ions occupy two crystallographically different sites.^[119] Magnetic susceptibility measurements of $\text{Eu}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]$ show Curie–Weiss behaviour above 50 K with an experimental magnetic moment of $7.67(5) \mu_{\text{B}}/\text{Eu}$, indicating divalent europium. Ferromagnetic ordering was detected at a quite high temperature of 13.0(5) K. The saturation magnetic moment was $7.0(1) \mu_{\text{B}}/\text{Eu}$ at 5 T and 4.5 K. The two europium sites could not be distinguished by ^{151}Eu Mössbauer spectroscopy. The room temperature spectrum could be fitted by only one signal at an isomer shift of $\delta = -11.82(5) \text{ mm s}^{-1}$ subject to quadrupole splitting of $\Delta E_Q = 16.8(2) \text{ mm s}^{-1}$ and an asymmetry parameter of 0.67(7). At 4.2 K full magnetic hyperfine field splitting is observed with a hyperfine field of 24.9(2) T at the europium nuclei.

8. The sion $\text{Er}_6[\text{Si}_{11}\text{N}_{20}]\text{O}$ (Chapter 5.3). Single-phase $\text{Er}_6[\text{Si}_{11}\text{N}_{20}]\text{O}$ was synthesised by the reaction of $\text{Er}_2(\text{CO}_3)_3$, Er and $\text{Si}(\text{NH})_2$ at a temperature of 1650 °C as a coarsely crystalline, pink product. The crystal structure^[133] was redetermined by a single-crystal X-ray diffraction study ($P31c$, $a = 978.8(4)$, $c = 1058.8(6)$ pm, $Z = 2$, $R1 = 0.0757$, $wR2 = 0.0897$, 3647 F^2 values, 122 parameters). A crystallographic differentiation of N/O was achieved by lattice energetic calculations using the MAPLE concept in combination with a careful evaluation of the single-crystal structure analysis. The crystal structure of $\text{Er}_6[\text{Si}_{11}\text{N}_{20}]\text{O}$ consists of a three-dimensional network built up by corner sharing SiN_4 tetrahedra. The Er^{3+} and “isolated” O^{2-} ions are situated in the voids of the structure. The “isolated” O^{2-} are distributed



on two crystallographic split positions. They are either tetrahedrally coordinated by Er^{3+} (model A, fraction: 85.7(9) %) or act as terminal $\text{O}^{[1]}$ surrounded by one Si and three Er^{3+} (model B, fraction: 14.3(9) %).

Temperature dependent magnetic susceptibility measurements of $\text{Er}_6[\text{Si}_{11}\text{N}_{20}]\text{O}$ revealed Curie–Weiss behaviour from 2 to 300 K with an experimental magnetic moment of $9.38(5) \mu_{\text{B}}/\text{Er}$, indicating trivalent erbium. There was no evidence for magnetic ordering down to 2 K. According to the paramagnetic Curie temperature of $-6.1(5)$ K, the exchange between the erbium magnetic moments is supposed to be only weak. The UV-Vis absorption spectrum of $\text{Er}_6[\text{Si}_{11}\text{N}_{20}]\text{O}$ showed the typical absorption bands of Er^{3+} .

9. Magnetism in $\text{MYb}[\text{Si}_4\text{N}_{7-\delta}\text{O}_\delta]$ with $M = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Eu}$ (Chapter 5.4). The compounds $\text{MYb}[\text{Si}_4\text{N}_{7-\delta}\text{O}_\delta]$ with $M = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Eu}$ were obtained as microcrystalline products by reacting Sr, Ba, Eu and Yb, respectively, with $\text{Si}(\text{NH})_2$ at temperatures between 1500 and 1700 °C. Rietveld refinements of the lattice constants were performed ($\text{SrYb}[\text{Si}_4\text{N}_7]$: $P6_3mc$, $Z = 2$, $a = 599.73(2)$, $c = 978.14(3)$ pm, $wR_{\text{P}} = 0.037$, $R_{\text{F}2} = 0.091$; $\text{BaYb}[\text{Si}_4\text{N}_7]$: $a = 603.119(8)$, $c = 983.70(2)$ pm, $wR_{\text{P}} = 0.062$, $R_{\text{F}2} = 0.049$; $\text{EuYb}[\text{Si}_4\text{N}_7]$: $a = 599.408(6)$, $c = 977.18(2)$ pm, $wR_{\text{P}} = 0.065$, $R_{\text{F}2} = 0.043$); these agree with the previously published single-crystal data.^[117–119] Furthermore, the Rietveld refinements confirmed full occupancies of the crystallographic positions of Yb and M ($M = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Eu}$), respectively.

Magnetic susceptibility measurements of $\text{MYb}[\text{Si}_4\text{N}_7]$ ($M = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Eu}$) exhibit paramagnetic behaviour with experimental magnetic moments of $3.03(2)$, (Sr), $2.73(2)$ (Ba), and $9.17(2)$ (Eu) μ_{B} per formula unit. According to the non-magnetic character of the alkaline earth cations, the ytterbium atoms are in a mixed valent state $\text{Yb}^{\text{II}}/\text{Yb}^{\text{III}}$. This is presumably realised by a partial $\text{N}^{3- [2]}/\text{O}^{2- [2]}$ exchange resulting in compositions $\text{MYb}^{\text{III}}_{1-\delta}\text{Yb}^{\text{II}}_{\delta}[\text{Si}_4\text{N}_{7-\delta}\text{O}_\delta]$ with $M = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Eu}$. ^{151}Eu Mössbauer spectra of $\text{EuYb}[\text{Si}_4\text{N}_7]$ at 78 K show a single signal at an isomer shift of $\delta = -12.83(3)$ mm s^{-1} subject to quadrupole splitting of $\Delta E_{\text{Q}} = 5.7(8)$ mm s^{-1} . This is consistent with purely divalent europium in $\text{EuYb}[\text{Si}_4\text{N}_7]$. According to the experimental magnetic measurements the phase width in $\text{MYb}[\text{Si}_4\text{N}_{7-\delta}\text{O}_\delta]$ with $M = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Eu}$ was found to be within the range $\delta \in [0 | 0.729(3)]$.

10. Synthesis (Chapter 7.1). The concept of high-temperature synthesis in radio frequency furnaces to obtain crystalline nitridosilicates, sions and sialones could be extended to carbidonitridosilicates. The synthesis of $\text{Sr}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ could be transferred from a radio frequency furnace synthesis to a high-temperature resistance furnace.

As starting materials „ $\text{Si}(\text{NH})_2$ “, lanthanoid metals and earth alkaline metals, various lanthanoid carbonates, oxides or fluorides and SrCO_3 were used. The syntheses led to the formation of coarsely crystalline and in general single-phase products at temperatures

between 1400 and 1700 °C. New crystal structures were determined and refined by various X-ray based methods investigations. Previously known structures were confirmed by Rietveld analyses.

10 Ausblick

Während in früheren Arbeiten auf dem Gebiet der Nitridosilicate, Sione und Sialone die Erweiterung der strukturellen Möglichkeiten und die Identifikation neuer Strukturtypen im Zentrum des Interesses stand,^[49,147,163,204] wurde im Rahmen dieser Arbeit mit der systematischen Untersuchung der optischen und magnetischen Eigenschaften von bereits bekannten Nitridosilicaten und Sionen bzw. der gezielten Suche nach neuen Sionen und Carbidonitridosilicaten begonnen. Aus den Ergebnissen dieser Arbeiten ergeben sich neue Fragestellungen und Perspektiven.

Im Gegensatz zu den bislang hauptsächlich untersuchten dotierten Silicaten und Sulfiden weisen die in dieser Arbeit vorgestellten neuen Leuchtstoffe in der Koordinationssphäre des Aktivator-Ions Stickstoff auf. Sie sind zudem von beeindruckender chemischer und thermischer Stabilität; dies trifft für Silicate und Sulfide nicht zu. Die vorgestellten Verbindungen zeigen, dass mit Eu^{2+} dotierten Sionen und Nitridosilicaten sämtliche sichtbaren Spektralfarben von blau über grün, gelb, orange bis hin zu rot zugänglich sind. Weitere Untersuchungen sollten die Synthese von Leuchtstoffen ermöglichen, deren Emissionswellenlänge gezielt auf eine bestimmte Anwendung hin ausgerichtet wird.

Ausgehend von orange emittierendem $\text{Sr}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$ sollte sich die Wellenlänge maximaler Emission durch formale Substitution von N durch O und Si durch Al durch gezielte Variation des Ligandenfeldes der Aktivator-Ionen gemäß $\text{Sr}_2[\text{Si}_{5-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{8-x}]:\text{Eu}^{2+}$ zu kürzeren Wellenlängen verschieben lassen. Der Existenzbereich dieser hypothetischen Leuchtstoffe lässt sich durch die Zahl der in der Struktur von $\text{Sr}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]$ vorhandenen $\text{N}^{[3]}$ einschränken auf $x \leq 4$. Zusätzlicher Einbau von Ba^{2+} , das zur Aufweitung der Kationenplätze und somit ebenfalls zu einer geringeren Ligandenfeldaufspaltung der d-Niveaus der Eu^{2+} -Ionen führt, sollte gemäß $\text{Sr}_{2-y}\text{Ba}_y[\text{Si}_{5-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{8-x}]:\text{Eu}^{2+}$ das Spektrum zusätzlich erweitern. Die Vergrößerung des Kationenplatzes sollte auch eine Vergrößerung des *Stokes-Shifts* verursachen und zu einer geringeren Überlappung von Anregungs- und Emissionsspektrum führen. Dies verringert den Effekt des *concentration quenching* und erlaubt höhere Dotierungsgrade.

Als Nebenprodukt der Synthese des orangen Leuchtstoffs $\text{Sr}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$ wurde eine mutmaßlich mit Eu^{2+} dotierte blauviolett fluoreszierende Verbindung entdeckt; erste Untersuchungen deuten auf eine Zusammensetzung „ $\text{Sr}[\text{Si}_6\text{N}_8\text{O}]:\text{Eu}^{2+}$ “ hin. Die nähere Charakterisierung dieser Leuchtstoffe sowie die Aufklärung ihrer Kristallstruktur sind vielversprechende Ansätze zur Identifikation neuer Leuchtstoffe.

Bekanntlich verfügen Sr^{2+} und Eu^{2+} über ähnliche Ionenradien. Nach der erfolgreichen Dotierung von $\text{Ba}[\text{Si}_7\text{N}_{10}]$ mit Eu^{2+} stellt sich daher die Frage nach der Existenz der isotypen Sr-Verbindung. Gelänge deren Synthese, sollte sich auch hier die Emissionswellenlänge ausgehend von $\text{Ba}[\text{Si}_7\text{N}_{10}]:\text{Eu}^{2+}$, das blau fluoresziert, zu deutlich längeren Wellenlängen durch partiellen Einbau von Sr^{2+} stufenlos einstellen lassen. Interessant erscheint auch die Fragestellung, wie sich der sehr große in $\text{Ba}[\text{Si}_7\text{N}_{10}]:\text{Eu}^{2+}$ beobachtete *Stokes-Shift* auf dem Weg hin zu einem denkbaren $\text{Sr}[\text{Si}_7\text{N}_{10}]:\text{Eu}^{2+}$ entwickelt.

Weitere Versuche deuten auf die Existenz von $\text{Ca}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]:\text{Eu}^{2+}$ hin, das vermutlich wie $M[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ mit $M = \text{Sr}, \text{Eu}$ in einer Schichtstruktur kristallisiert.^[341] Hochdruck-Untersuchungen an diesen Verbindungen könnten zu kondensierten Netzwerkstrukturen führen, die gemäß $\left[\left(\text{Si}_2^{[4]}\text{O}_2^{[2]}\text{N}_2^{[2]} \right)^{2-} \right]_3$ ähnlich zu SiO_2 kristallisieren sollten.

Weitere wichtige Aktivator-Ionen für Leuchtstoffe sind u. a. Ce^{3+} , Tb^{3+} , Er^{3+} .^[223,342] Als Wirtsverbindungen bieten sich Y-, La- bzw. Gd-Verbindungen an, die ihrerseits keine Lumineszenz im sichtbaren Spektralbereich bzw. im IR zeigen. Somit könnte die Dotierung von $\text{Gd}_2[\text{Si}_4\text{N}_6\text{C}]:\text{Tb}^{3+}$ einen neuen grün emittierenden Leuchtstoff ergeben. Erste Versuche deuten auf die Existenz des möglicherweise effizienten gelben Leuchtstoffes $\text{Y}_2[\text{Si}_4\text{N}_6\text{C}]:\text{Ce}^{3+}$ hin. Dieser könnte aufgrund seiner zu erwartenden hohen chemischen und thermischen Stabilität beispielsweise in Konkurrenz zum bekannten gelben Leuchtstoff $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ treten.

In dieser Arbeit ist es zum ersten Mal gelungen, negativ polarisierten Kohlenstoff definiert in ein Si–N–Netzwerk einzuführen; diese Erweiterung der strukturellen Möglichkeiten hin zu Carbidonitridosilicaten lässt die Existenz sehr hochkondensierter Phasen enormer Dichte erwarten. C zieht die Koordination durch vier Si-Atome vor, während N die Koordination durch drei Si bevorzugt. Der höchstmögliche Kondensationsgrad in Nitridosilicaten wird im Si_3N_4 mit 0.75 erreicht. Wenn immer mehr Si-Atome durch quartäre $\text{C}^{[4]}$ -Brücken verknüpft werden, ergibt sich als neue Grenze ein Kondensationsgrad von 1 (SiC). Durch die Zunahme des Kovalenzgrads bei formaler Substitution von N durch C sollten Verbindungen im System Si_3N_4 -SiC sehr hart sein. Ein wichtiges Ziel sollte daher auch die Synthese ausreichend großer Einkristalle zur Durchführung verlässlicher Härte-Messungen sein. Es eröffnet sich somit ein vielversprechendes Gebiet mit großem Potenzial für Materialien im Phasengebiet zwischen Si_3N_4 und SiC.

Bei Yb ist neben der dreiwertigen Stufe auch die zweiwertige relativ stabil. Man findet deshalb Verbindungen, die gemischtvalentes Yb enthalten.^[306] Ein Beispiel hierfür wurde mit $\text{MYb}[\text{Si}_4\text{N}_{7-8}\text{O}_8]$ mit $M = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Eu}$ auch in dieser Arbeit besprochen. Es wäre durchaus

vielversprechend, zu untersuchen, ob sich in einem denkbaren $\text{Yb}_2[\text{Si}_4\text{N}_6\text{C}]$ ebenfalls gemischtvalentes Yb befindet, und wenn ja, wie die Ladungskompensation im anionischen Gitter gelingt. Hier könnte sich eine neue Modellverbindung zur Untersuchung von Substitutionseffekten ergeben.

Die Carbidonitridosilicate $\text{Ln}[\text{Si}_4\text{N}_6\text{C}]$ mit $\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Ho}, \text{Er}$ (Kapitel 6) stehen in struktureller Verwandtschaft mit den Nitridosilicaten $\text{MYb}[\text{Si}_4\text{N}_7]$ mit $M = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Eu}$ ^[117–119]. Die Ergebnisse dieser Arbeit deuten die Möglichkeit der formalen Substitution von N durch O in diesen Verbindungen innerhalb einer Phasenbreite an (Kapitel 5.4). Deshalb erscheint auch eine formale Substitution der in den Carbidonitridosilicaten vorhandenen $\text{N}^{[2]}$ durch $\text{O}^{[2]}$ vielversprechend. Diese Substitution führt zu den hypothetischen Carbidoxonitridosilicaten $\text{M}^{3+}_{2-x/3}[\text{Si}_4\text{N}_{6-x}\text{O}_x\text{C}]$. Diese Strukturen sollten über das molare Verhältnis O:N sehr flexibel auf den Einbau von Kationen unterschiedlicher Ladung aber ähnlicher Größe reagieren können. Somit wären Leuchtstoffe des Typs $\text{Ca}_2[\text{Si}_4\text{N}_4\text{O}_2\text{C}]:\text{Eu}^{2+}$ bzw. $\text{CaLa}[\text{Si}_4\text{N}_5\text{OC}]:\text{Eu}^{2+}$, Ce^{3+} denkbar. Nach Substitution aller $\text{N}^{[2]}$ in $\text{Ln}[\text{Si}_4\text{N}_6\text{C}]$ mit $\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Ho}, \text{Er}$ ergäbe sich ein hypothetisches Siliciumoxidcarbide $\text{Si}_4\text{O}_6\text{C}$. Die Synthese dieser Verbindung dürfte jedoch ein hochtemperaturstabilen Templat erfordern, um die Erhaltung der Hohlräume zu gewährleisten, in denen in den Carbidonitridosilicaten die Kationen positioniert sind. Die leeren Kationen-Positionen könnten sich nach Entfernung der Template zur Intercalation von Gasen eignen.

Gewisse Hinweise, dass sich gemischte Si–B–N–Netzwerke mit positiv polarisiertem Bor nur sehr schwierig bilden, gibt die von *Orth* in unserer Arbeitsgruppe erfolgreich durchgeführte Synthese und Strukturaufklärung von $\text{Ba}_4\text{Ln}_7[\text{Si}_{12}\text{N}_{23}\text{O}][\text{BN}_3]$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}$), bei der isolierte BN_3 -Einheiten in einem großporigen Si–O–N–Netzwerk vorliegen.^[303] Ein neuer Ansatz könnte die Synthese von Boridonitridosilicaten sein, in denen analog den Carbidonitridosilicaten negativ polarisiertes Bor vorliegt. Die erhaltenen Si-(B/N)-Netzwerke sollten noch kovalenter sein als in den Carbidonitridosilicaten.

Der Einsatz von Graphit als Edukt eröffnet auch die Möglichkeit, Eduktgemenge im Hochfrequenzofen induktiv über Ankopplung des den Edukten beigemengten Graphits zu erhitzen. Somit wären auch Umsetzungen in Tiegeln aus nicht-leitenden Materialien in Hochfrequenzöfen denkbar. Die Eduktgemenge könnten so sehr gleichmäßig erhitzt werden.

Ein weiteres aufregendes und unerschlossenes Gebiet sind Hochdruck-Untersuchungen an Nitridosilicaten. Hoch-Temperatur-Hoch-Druck-Untersuchungen in unserem Arbeitskreis im Bereich der Nitridophosphate zeigen,^[343,344] dass hoher Druck zu hochkondensierten Strukturen führt. 1996 gelang die Hochdruck-Synthese von $\text{Ca}[\text{Si}_2\text{O}_5]$ bei 11 GPa und 1350 °C.^[345,346] $\text{Ca}[\text{Si}_2\text{O}_5]$ besteht aus Ketten von alternierend über Ecken verknüpften SiO_6 -

Oktaedern und quadratischen SiO_5 -Pyramiden, die durch SiO_4 -Tetraeder zu einer dreidimensionalen Raumnetzstruktur verknüpft werden. Ähnliche Ergebnisse sind auch in der Chemie der Nitridosilicate wahrscheinlich. Kürzlich wurde über die Hochdruck-Synthese einer dritten Si_3N_4 -Modifikation berichtet. Im Gegensatz zu α - und β - Si_3N_4 besitzt dieses neue γ - Si_3N_4 Spinell-Struktur und besteht aus SiN_4 -Tetraedern und SiN_6 -Oktaedern im Verhältnis 1 : 2.^[14-17] Die Darstellung erfolgte in verschiedenen Ansätzen in einer laserbeheizten Diamantstempelpresse bei 13-15 GPa und 1600-1800 °C.

11 Anhang

11.1 Kristallographische Daten von $M_2[\text{Si}_5\text{N}_8]$ mit $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Eu}$

11.1.1 Literaturdaten von $\text{Sr}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]$ und Rietveld-Verfeinerung von $\text{Sr}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$

Tabelle 11-1 zeigt die Gitterparameter der Einkristallstrukturanalyse an $\text{Sr}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]$.^[123] Die der Rietveld-Verfeinerung zugrunde liegenden Ortsparameter der Atome^[123] sind dem nachfolgenden Ausdruck zu entnehmen.

Tabelle 11-1: Gitterparameter und wichtige kristallographische Daten der Einkristallstrukturanalyse von $\text{Sr}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]$ ^[123] (Standardabweichungen in Klammern)

$\text{Sr}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]$	
Raumgruppe: $Pmn2_1$ (Nr. 31)	$a = 571.0(2) \text{ pm}$
$Z = 2$	$b = 682.2(2) \text{ pm}$
	$c = 934.1(2) \text{ pm}$
	$V = 363.9(2) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$

1Sr2Si5N8:Eu2+

PUBTABLE Version MS-DOS 2002-12-27T18:15:21 Page 1

GENLES was run on 2002-12-27T18:14:28 Total cycles run 149

The Current Least-Squares controls are

Maximum number of cycles is 3

I/Sigl cut-off is 1.00

Anisotropic thermal factors are defined by

$$T = \exp(h^{**2} \text{astr}^{**2} u_{11} + \dots + 2 \cdot h \cdot k \cdot \text{astr} \cdot \text{bstr} \cdot u_{12} + \dots)$$

Space group P m n 21

The lattice is acentric primitive orthorhombic Laue symmetry mmm

Multiplicity of a general site is 4

The location of the origin is arbitrary in z

The equivalent positions are:

- (1) X Y Z (2) -X Y Z
 (3) 1/2+X -Y 1/2+Z (4) 1/2-X -Y 1/2+Z

Lattice constants are

a = 5.7098(4) b = 6.8207(5) c = 9.3358(6)

Alpha = 90 Beta = 90 Gamma = 90

Cell volume = 363.59(4)

1Sr2Si5N8:Eu2+

PUBTABLE Version MS-DOS 2002-12-27T18:15:21 Page 2

Name	X	Y	Z	Ui/Ue*100	Site sym	Mult	Type	Seq	Fractn
Sr1	.000000	.869450	.000000	2.00	M(100)	2	SR	1	.9700
Eu1	.000000	.869450	.000000	2.00	M(100)	2	EU	2	.0300
Sr1	.000000	.881640	.368630	2.00	M(100)	2	SR	3	.9700
Eu1	.000000	.881640	.368630	2.00	M(100)	2	EU	4	.0300
Si1	.251760	.666930	.683580	2.00	1	4	SI	5	1.0000
Si2	.000000	.054930	.677110	2.00	M(100)	2	SI	6	1.0000
Si3	.000000	.419580	.461920	2.00	M(100)	2	SI	7	1.0000
Si4	.000000	.401350	.902280	2.00	M(100)	2	SI	8	1.0000
N1	.000000	.190900	.520400	2.00	M(100)	2	N	9	1.0000
N2	.247810	.912170	.672820	2.00	1	4	N	10	1.0000
N3	.248880	.444340	.010510	2.00	1	4	N	11	1.0000
N4	.000000	.587190	.773450	2.00	M(100)	2	N	12	1.0000
N5	.000000	.171500	.835500	2.00	M(100)	2	N	13	1.0000
N6	.000000	.427010	.272240	2.00	M(100)	2	N	14	1.0000

11.1.2 Literaturdaten von Ba₂[Si₅N₈] und Rietveld-Verfeinerung von Ba₂[Si₅N₈]:Eu²⁺

Tabelle 11-2 zeigt die Gitterparameter der Einkristallstrukturanalyse an Ba₂[Si₅N₈].^[123] Die der Rietveld-Verfeinerung zugrunde liegenden Ortsparameter der Atome^[123] sind dem nachfolgenden Ausdruck zu entnehmen.

Tabelle 11-2: Gitterparameter und wichtige kristallographische Daten der Einkristallstrukturanalyse von Ba₂[Si₅N₈]^[123] (Standardabweichungen in Klammern)

Ba ₂ [Si ₅ N ₈]	
Raumgruppe: <i>Pmn</i> 2 ₁ (Nr. 31)	<i>a</i> = 578.3(2) pm
Z = 2	<i>b</i> = 695.9(2) pm
	<i>c</i> = 939.1(2) pm
	<i>V</i> = 378.0(2) · 10 ⁶ pm ³

1Ba₂[Si₅N₈]:Eu²⁺

PUBTABLE Version Win32 Feb 04 14:12:01 2003 Page 1

GENLES was run on Feb 04 14:07:33 2003 Total cycles run 100

The Current Least-Squares controls are

Maximum number of cycles is 3

I/Sigl cut-off is 1.00

Anisotropic thermal factors are defined by

$$T = \exp(h^2 a^{*2} + 2hk a^* b^* + \dots)$$

Space group *P m n* 2₁

The lattice is acentric primitive orthorhombic Laue symmetry *mmm*

Multiplicity of a general site is 4

The location of the origin is arbitrary in *z*

The equivalent positions are:

(1) *X Y Z* (2) *-X Y Z*

(3) *1/2+X -Y 1/2+Z* (4) *1/2-X -Y 1/2+Z*

Lattice constants are

a = 5.78143(11) b = 6.95646(16) c = 9.38543(21)

Alpha = 90 Beta = 90 Gamma = 90

Cell volume = 377.465(14)

1Ba2[Si5N8]:Eu2+

PUBTABLE Version Win32 Feb 04 14:12:01 2003 Page 2

Name	X	Y	Z	Ui/Ue*100	Site sym	Mult	Type	Seq	Fractn
Ba1	0.000000	0.869450	0.000000	2.00	M(100)	2	BA	1	0.9700
Eu1	0.000000	0.869450	0.000000	2.00	M(100)	2	EU	2	0.0300
Ba2	0.000000	0.881640	0.368630	2.00	M(100)	2	BA	3	0.9700
Eu2	0.000000	0.881640	0.368630	2.00	M(100)	2	EU	4	0.0300
Si1	0.251760	0.666930	0.683580	2.00	1	4	SI	5	1.0000
Si2	0.000000	0.054930	0.677110	2.00	M(100)	2	SI	6	1.0000
Si3	0.000000	0.419580	0.461920	2.00	M(100)	2	SI	7	1.0000
Si4	0.000000	0.401350	0.902280	2.00	M(100)	2	SI	8	1.0000
N1	0.000000	0.190900	0.520400	2.00	M(100)	2	N	9	1.0000
N2	0.247810	0.912170	0.672820	2.00	1	4	N	10	1.0000
N3	0.248880	0.444340	0.010510	2.00	1	4	N	11	1.0000
N4	0.000000	0.587190	0.773450	2.00	M(100)	2	N	12	1.0000
N5	0.000000	0.171500	0.835500	2.00	M(100)	2	N	13	1.0000
N6	0.000000	0.427010	0.272240	2.00	M(100)	2	N	14	1.0000

11.1.3 Literaturdaten und Rietveld-Verfeinerung von $\text{Eu}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]$

Tabelle 11-3 zeigt die Gitterparameter der Einkristallstrukturanalyse von $\text{Eu}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]$.^[119] Die der Rietveld-Verfeinerung zugrunde liegenden Ortsparameter der Atome^[119] sind dem nachfolgenden Ausdruck zu entnehmen.

Tabelle 11-3: Gitterparameter und wichtige kristallographische Daten der Einkristallstrukturanalyse von $\text{Eu}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]$ ^[119] (Standardabweichungen in Klammern)

$\text{Eu}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]$	
Raumgruppe: $Pmn2_1$ (Nr. 31)	$a = 932.6(3)$ pm
$Z = 2$	$b = 681.4(2)$ pm
	$c = 570.8(2)$ pm
	$V = 362.7(2) \cdot 10^6$ pm ³

1Eu2[Si5N8]

PUBTABLE Version Win32 Feb 03 00:07:35 2003 Page 1

GENLES was run on Feb 03 00:05:02 2003 Total cycles run 189

The Current Least-Squares controls are

Maximum number of cycles is 3

I/Sigl cut-off is 1.00

Anisotropic thermal factors are defined by

$$T = \exp(h^2 a^{*2} u_1^2 + \dots + 2 h k a^* b^* u_{12} + \dots)$$

Space group $P m n 2_1$

The lattice is acentric primitive orthorhombic Laue symmetry mmm

Multiplicity of a general site is 4

The location of the origin is arbitrary in z

The equivalent positions are:

- (1) X Y Z (2) -X Y Z
 (3) 1/2+X -Y 1/2+Z (4) 1/2-X -Y 1/2+Z

Lattice constants are

$$a = 5.71351(10) \quad b = 6.81938(13) \quad c = 9.33733(17)$$

$$\text{Alpha} = 90 \quad \text{Beta} = 90 \quad \text{Gamma} = 90$$

Cell volume = 363.807(12)

Name	X	Y	Z	Ui/Ue*100	Site sym	Mult	Type	Seq	Fractn
Eu1	0.000000	0.116250	0.936650	2.00	M(100)	2	EU	1	1.0000
Eu2	0.000000	0.128620	0.570440	2.00	M(100)	2	EU	2	1.0000
Si1	0.000000	0.581000	0.029700	2.00	M(100)	2	SI	3	1.0000
Si2	0.000000	-0.054800	0.246000	2.00	M(100)	2	SI	4	1.0000
Si3	0.500000	0.402800	0.970400	2.00	M(100)	2	SI	5	1.0000
Si4	0.748000	0.333610	0.251400	2.00	1	4	SI	6	1.0000
N1	0.000000	0.811400	0.091000	2.00	M(100)	2	N	7	1.0000
N2	0.500000	0.173300	0.908500	2.00	M(100)	2	N	8	1.0000
N3	0.751900	0.087600	0.238500	2.00	1	4	N	9	1.0000
N4	0.748400	0.445200	0.078600	2.00	1	4	N	10	1.0000
N5	0.000000	0.415200	0.340500	2.00	M(100)	2	N	11	1.0000
N6	0.500000	0.426400	0.340300	2.00	M(100)	2	N	12	1.0000

1Eu2[Si5N8]

PUBTABLE Version Win32 Feb 03 00:07:35 2003 Page 2

11.1.4 Einkristallstrukturbestimmung an $\text{Ba}_{1.74}\text{Eu}_{0.26}[\text{Si}_5\text{N}_8]$

Unter einem Mikroskop mit Polarisationsaufsatz wurde ein geeigneter Einkristall mit den Abmessungen $0.08 \times 0.18 \times 0.32 \text{ mm}^3$ ausgewählt, in ein Markröhrchen aus Lindemann-Glas ($\Phi = 0.20 \text{ mm}$, Fa. Hilgenberg, Malsfeld) übergeführt, abgeschmolzen und auf einem Siemens P4-Vierkreisdiffraktometer vermessen. Die aus den Intensitätsdaten ermittelten Auslöschungsbedingungen ergaben als mögliche Raumgruppen $Pmn2_1$ (Nr. 31) und $Pmmn$ (Nr. 59). Eine sinnvolle Strukturlösung ergab sich nur in der azentrischen Raumgruppe $Pmn2_1$.

Nach der Absorptionskorrektur durch ψ -Scans wurden zunächst die Lagen der Metallatome mit Hilfe Direkter Methoden ermittelt und getrennt verfeinert; anschließend ergaben sich durch Differenz-Fourier-Synthesen die Positionen der übrigen Atome. Bei der Bestimmung der Richtung der polaren Achse mit Hilfe des Flack-Parameters^[240] konnte diese nicht eindeutig ermittelt werden, weil Inversionszwillinge vorlagen. Der Volumenanteil des verfeinerten Inversionszwillings lag bei 0.60(2).

Die abschließende Strukturverfeinerung gegen F^2 konvergierte gegen $R1 = 0.0340$ und $wR2 = 0.0818$. In Tabelle 11-5 finden sich die verfeinerten Ortsparameter und die isotropen, äquivalenten Auslenkungsparameter. Anisotrope Auslenkungsparameter sind in Tabelle 11-6 aufgeführt, die interatomaren Abstände und Bindungswinkel in Tabelle 11-7 bzw. Tabelle 11-8. Die Parameter der Kristallstrukturbestimmung werden in Tabelle 11-4 zusammengefasst.

Tabelle 11-4: Parameter der Kristallstrukturbestimmung der Phase $\text{Ba}_{2-x}\text{Eu}_x[\text{Si}_5\text{N}_8]$ ($x = 0.26$) (Standardabweichungen in Klammern)

Summenformel	$\text{Ba}_{1.74}\text{Eu}_{0.26}\text{Si}_5\text{N}_8$
Molmasse	531.01 g/mol
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$Pmn2_1$ (Nr. 31)
Diffraktometer	Siemens P4
Strahlung	Mo-K α (Graphit-Monochromator)
Meßtemperatur	293(2) K
Kristallgröße	0.08 x 0.18 x 0.32 mm ³
Farbe des Kristalls	rotorange
Gitterkonstanten	a = 577.18(4) pm b = 694.06(5) pm c = 937.45(7) pm
Zellvolumen	375.54 · 10 ⁶ pm ³
Anzahl der Formeleinheiten / Zelle	Z = 2
Röntgenographische Dichte	4.696 g/cm ³
F(000)	479.6
Absorptionskoeffizient	11.98 mm ⁻¹
Meßbereich	2° ≤ 2θ ≤ 85°
gemessene Oktanten	Asymmetrische Einheit und Friedel–Paare (h k l, –h –k –l)
Indexbereich	–10 ≤ h ≤ 10, –13 ≤ k ≤ 13, –17 ≤ l ≤ 17
Scan-Modus, Scan-Geschwindigkeit	ω-Scan, 2.5 °/min. (konstant)
gemessene Reflexe	3058
symmetrieunabhängige Reflexe	2796 ($R_{\text{int}} = 0.0122$)
beobachtete Reflexe ($F_o^2 > 2 \sigma(F_o^2)$)	2647
Korrekturen	LP-Korrektur, Extinktion
Absorptionskorrektur	ψ-Scans
min./max. Transmissionsfaktor	0.2854 / 0.8285
Extinktionskoeffizient	0.0295(14)
verfeinerte Parameter	90
max./min. Restelektronendichte	2.56 e ⁻ /Å ³ / –2.46 e ⁻ /Å ³
Flack-Parameter (siehe Text)	0.60(2)
GooF	1.079
Gütefaktoren	$R1 = 0.0340$; $wR2 = 0.0818$ $w = \left\{ \sigma^2(F_o^2) + (0.0463 \cdot P)^2 + 1.2086 \cdot P \right\}^{-1}$ mit $P = \frac{F_o^2 + 2 \cdot F_c^2}{3}$

Tabelle 11-5: Verfeinerte Ortsparameter, isotrope äquivalente Auslenkungsparameter / 10^{-4} pm² U_{eq} , die Eu-Atome wurden nur isotrop verfeinert, sowie Besetzungsfaktoren in Ba_{2-x}Eu_x[Si₅N₈] ($x = 0.26$); U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensors U_{ij} (Standardabweichungen in Klammern)

Atom	Wyckoff-Symbol	x	y	z	U_{eq}	f. o. f.
Ba1	2a	0	0.6171(2)	0.0268(2)	0.0127(2)	0.84
Eu1	2a	0	0.6340(10)	0.0335(8)	0.0060(6)	0.16
Ba2	2a	0	0.6460(2)	0.3948(1)	0.0124(2)	0.90
Eu2	2a	0	0.6202(8)	0.4014(10)	0.0054(8)	0.10
Si1	2a	½	0.8991(2)	-0.0013(2)	0.0083(2)	1
Si2	2a	0	0.4478(2)	-0.2818(2)	0.0085(2)	1
Si3	4b	0.7491(2)	0.8359(2)	-0.2836(2)	0.0082(2)	1
Si4	2a	0	0.0803(3)	-0.0649(2)	0.0079(2)	1
N1	2a	0	0.3045(7)	-0.1314(5)	0.0116(7)	1
N2	2a	½	0.6729(8)	0.0612(6)	0.0134(7)	1
N3	4b	0.7469(5)	0.9456(4)	-0.1117(3)	0.0095(4)	1
N4	4b	0.7599(5)	0.5926(4)	-0.2736(4)	0.0113(4)	1
N5	2a	0	0.0798(7)	0.1245(5)	0.0096(6)	1
N6	2a	0	0.9228(7)	-0.3703(5)	0.0093(6)	1

Tabelle 11-6: Anisotrope und isotrope Auslenkungsparameter / 10^{-4} pm² U_{ij} bzw. U_{eq} in Ba_{2-x}Eu_x[Si₅N₈] ($x = 0.26$) (Standardabweichungen in Klammern); der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form $\exp[-2\pi^2 (U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2 U_{13}hla^*c^*)]$; U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensors U_{ij}

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}	U_{eq}
Ba1	0.0142(2)	0.0110(4)	0.0128(3)	-0.0009(3)	0	0	0.0127(2)
Ba2	0.0117(2)	0.0116(3)	0.0139(2)	-0.0011(3)	0	0	0.0124(2)
Si1	0.0085(6)	0.0086(5)	0.0079(5)	-0.0002(4)	0	0	0.0083(2)
Si2	0.0086(4)	0.0089(5)	0.0080(4)	-0.0005(4)	0	0	0.0085(2)
Si3	0.0082(3)	0.0088(3)	0.0077(3)	0.0004	0	0	0.0082(2)
				(3)			
Si4	0.0077(6)	0.0081(6)	0.0078(5)	0.0008(4)	0	0	0.0079(2)
N1	0.0120(17)	0.0123(15)	0.0104(16)	0.0044(11)	0	0	0.0116(7)
N2	0.0134(19)	0.0121(16)	0.0148(18)	0.0024(13)	0	0	0.0134(7)
N3	0.0093(9)	0.0105(8)	0.0088(8)	0.0005(8)	0.0001(8)	0.0014(7)	0.0095(4)
N4	0.0102(9)	0.0091(9)	0.0145(13)	0.0012(8)	0.0011(9)	0.0011(8)	0.0113(4)
N5	0.0088(14)	0.0111(16)	0.0088(13)	-0.0001(12)	0	0	0.0096(6)
N6	0.0072(13)	0.0123(15)	0.0085(13)	0.0011(11)	0	0	0.0093(6)

Tabelle 11-7: Interatomare Abstände / pm in $Ba_{2-x}Eu_x[Si_5N_8]$ ($x = 0.26$) (Standardabweichungen in Klammern)

Ba1–N1	262.8(5)	Ba2–N2	270.8(5)	Si1–N2	167.5(5)
Ba1–N4a	280.5(4)	Ba2–N4a	273.5(3)	Si1–N6	174.3(5)
Ba1–N4b	280.5(4)	Ba2–N4b	273.5(3)	Si1–N3a	179.0(3)
Ba1–N2a	293.0(1)	Ba2–N1a	291.7(1)	Si1–N3b	179.0(3)
Ba1–N2b	293.0(1)	Ba2–N1b	291.7(1)		
Ba1–N3a	300.3(3)	Ba2–N6	292.3(5)	Si2–N2	169.4(5)
Ba1–N3b	300.3(3)	Ba2–N3a	317.4(3)	Si2–N4a	171.3(3)
Ba1–N4c	314.3(4)	Ba2–N3b	317.4(3)	Si2–N4b	171.3(3)
Ba1–N4d	314.3(4)			Si2–N1	172.6(5)
Ba1–N5	333.9(5)				
Eu1–N1	276.0(9)	Eu2–N2	252.6(9)	Si3–N4	169.2(3)
Eu1–N4a	282.8(7)	Eu2–N4a	266.8(7)	Si3–N6	176.7(3)
Eu1–N4b	282.8(7)	Eu2–N4b	266.9(7)	Si3–N5	177.5(3)
Eu1–N2a	291.0(2)	Eu2–N1a	294.9(2)	Si3–N3	178.3(3)
Eu1–N2b	291.0(2)	Eu2–N1b	294.9(2)		
Eu1–N3a	294.3(7)	Eu2–N6	299.9(8)	Si4–N1	167.6(5)
Eu1–N3b	294.3(7)	Eu2–N3a	317.3(3)	Si4–N5	177.5(4)
Eu1–N4c	320.7(7)	Eu2–N3b	317.3(3)	Si4–N3a	178.9(3)
Eu1–N4d	320.7(7)			Si4–N3b	178.9(3)
Eu1–N5	320.8(9)				
Ba1–Eu2	351.1(9)	Ba1–Ba2	345.5(2)	Ba1–Ba1	573.9(1)
Ba2–Eu1	338.9(8)	Eu1–Eu2	345.1(10)	Ba2–Ba2	577.2(1)
				Eu1–Eu1	577.2(1)
				Eu2–Eu2	575.1(1)

Tabelle 11-8: Winkel in den SiN_4 -Tetraedern in $Ba_{2-x}Eu_x[Si_5N_8]$ ($x = 0.26$) in ° (Standardabweichungen in Klammern)

N2–Si1–N6	114.7(3)	N4–Si3–N6	109.6(2)
N2–Si1–N3	111.8(2)	N4–Si3–N5	112.7(2)
N6–Si1–N3	106.2(2)	N6–Si3–N5	109.1(2)
N3a–Si1–N3b	105.5(2)	N4–Si3–N3	112.1(2)
		N6–Si3–N3	106.0(2)
		N5–Si3–N3	107.0(2)
N2–Si2–N4	109.2(2)	N1–Si4–N5	112.0(3)
N4a–Si2–N4b	107.9(2)	N1–Si4–N3	113.2(2)
N2–Si2–N1	115.2(2)	N5–Si4–N3	104.1(2)
N4–Si2–N1	107.5(2)	N3a–Si4–N3b	109.5(2)

11.1.5 Literaturdaten von $\text{Ca}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]$ und Rietveld-Verfeinerung von $\text{Ca}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$

Tabelle 11-9 zeigt die Gitterparameter der Einkristallstrukturanalyse von $\text{Ca}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]$.^[122] Die der Rietveld-Verfeinerung zugrunde liegenden Ortsparameter der Atome^[122] sind dem nachfolgenden Ausdruck zu entnehmen.

Tabelle 11-9: Gitterparameter und wichtige kristallographische Daten der Einkristallstrukturanalyse von $\text{Ca}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]$ ^[122] (Standardabweichungen in Klammern)

$\text{Ca}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]$	
Raumgruppe: Cc (Nr. 9)	$a = 1435.2(3) \text{ pm}$
$Z = 4$	$b = 561.0(1) \text{ pm}; \beta = 112.06(3)^\circ$
	$c = 968.9(2) \text{ pm}$
	$V = 723.0(9) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$

1Ca2[Si5N8]:Eu2+

PUBTABLE Version Win32 Feb 01 17:58:10 2003 Page 1

GENLES was run on Feb 01 17:54:24 2003 Total cycles run 324

The Current Least-Squares controls are

Maximum number of cycles is 3

Maximum atom shift is 0.00

I/SigI cut-off is 1.00

Anisotropic thermal factors are defined by

$$T = \exp(h^2 a^2 \sigma_{11} + \dots + 2 h k a b \sigma_{12} + \dots)$$

Space group C c

The lattice is acentric C-centered monoclinic Laue symmetry 2/m

Multiplicity of a general site is 4

The unique axis is b

The location of the origin is arbitrary in x z

The equivalent positions are:

(1) X Y Z (2) X -Y 1/2+Z

Lattice constants are

a = 14.34319(8) b = 5.605980(32) c = 9.68102(5)

Alpha = 90 Beta = 112.0461(5) Gamma = 90

Cell volume = 721.511(8)

1Ca2[Si5N8]:Eu2+

PUBTABLE Version Win32 Feb 01 17:58:10 2003 Page 2

Name	X	Y	Z	Ui/Ue*100	Site sym	Mult	Type	Seq	Fractn
Ca1	0.000000	0.763700	0.000000	2.00	1	4	CA	1	0.9700
Eu1	0.000000	0.763700	0.000000	2.00	1	4	EU	2	0.0300
Ca2	0.611200	0.745700	0.200000	2.00	1	4	CA	3	0.9700
Eu2	0.611200	0.745700	0.200000	2.00	1	4	EU	4	0.0300
Si1	0.058100	0.805500	0.353900	2.00	1	4	SI	5	1.0000
Si2	0.755700	0.209700	0.318200	2.00	1	4	SI	6	1.0000
Si3	0.754500	0.496600	0.063100	2.00	1	4	SI	7	1.0000
Si4	0.362700	0.207800	0.368100	2.00	1	4	SI	8	1.0000
Si5	0.855200	0.002700	0.126400	2.00	1	4	SI	9	1.0000
N1	0.986600	0.638000	0.428900	2.00	1	4	N	10	1.0000
N2	0.128600	0.009000	0.995900	2.00	1	4	N	11	1.0000
N3	0.795900	0.242400	0.170200	2.00	1	4	N	12	1.0000
N4	0.802700	0.748400	0.175200	2.00	1	4	N	13	1.0000
N5	0.979800	0.999000	0.217800	2.00	1	4	N	14	1.0000
N6	0.833500	0.014500	0.934900	2.00	1	4	N	15	1.0000
N7	0.630900	0.157000	0.273200	2.00	1	4	N	16	1.0000
N8	0.796000	0.482600	0.416100	2.00	1	4	N	17	1.0000

11.2 Literaturdaten von Ba[Si₇N₁₀] und Rietveld-Verfeinerung von Ba[Si₇N₁₀]:Eu²⁺

Tabelle 11-10 zeigt die Gitterparameter der Einkristallstrukturanalyse von Ba[Si₇N₁₀].^[129] Die der Rietveld-Verfeinerung zugrunde liegenden Ortsparameter der Atome^[129] sind dem nachfolgenden Ausdruck zu entnehmen.

Tabelle 11-10: Gitterparameter und wichtige kristallographische Daten der Einkristallstrukturanalyse von Ba[Si₇N₁₀]^[129] (Standardabweichungen in Klammern)

Ba[Si ₇ N ₁₀]	
Raumgruppe: <i>Pc</i> (Nr. 7)	$a = 687.29(3) \text{ pm}$
$Z = 2$	$b = 671.29(3) \text{ pm}; \beta = 106.269(3)^\circ$
	$c = 963.28(4) \text{ pm}$
	$V = 426.63(3) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$

1BaSi7N10:Eu2+

PUBTABLE Version MS-DOS 2002-10-09T10:54:30 Page 1

GENLES was run on 2002-10-09T10:53:55 Total cycles run 106

The Current Least-Squares controls are

Maximum number of cycles is 3

I/Sigl cut-off is 1.00

Anisotropic thermal factors are defined by

$$T = \exp(h^2 \text{astr}^2 u_{11} + \dots + 2hk \text{astr} bstr u_{12} + \dots)$$

Space group *Pc*

The lattice is acentric primitive monoclinic Laue symmetry 2/m

Multiplicity of a general site is 2

The unique axis is b

The location of the origin is arbitrary in x z

The equivalent positions are:

(1) X Y Z (2) X -Y 1/2+Z

Lattice constants are

a = 6.86946(12) b = 6.71086(11) c = 9.62946(16)

Alpha = 90 Beta = 106.2630(15) Gamma = 90

Cell volume = 426.155(13)

Name	X	Y	Z	Ui/Ue*100	Site sym	Mult	Type	Seq	Fractn
Ba1	.287060	.599040	.712250	2.00	1	2	BA	1	.9700
Eu1	.287060	.599040	.712250	2.00	1	2	EU	2	.0231
Si1	.684600	.472100	.555340	2.00	1	2	SI	3	1.0000
Si2	-.132290	.473200	.867230	2.00	1	2	SI	4	1.0000
Si3	.178440	1.124090	.846930	2.00	1	2	SI	5	1.0000
Si4	.438240	1.106050	.612310	2.00	1	2	SI	6	1.0000
Si5	.624960	1.118600	.922730	2.00	1	2	SI	7	1.0000
Si6	.812200	.871170	.726510	2.00	1	2	SI	8	1.0000
Si7	-.004770	.865200	1.031640	2.00	1	2	SI	9	1.0000
N1	-.102400	.632100	1.015400	2.00	1	2	N	10	1.0000
N2	.650300	1.369200	.904400	2.00	1	2	N	11	1.0000
N3	.487400	1.333900	.556100	2.00	1	2	N	12	1.0000
N4	.074400	1.338400	.868700	2.00	1	2	N	13	1.0000
N5	-.226400	.617600	.711300	2.00	1	2	N	14	1.0000
N6	.828400	1.036900	1.063300	2.00	1	2	N	15	1.0000
N7	.614700	.999000	.763300	2.00	1	2	N	16	1.0000
N8	.408300	.922000	.476800	2.00	1	2	N	17	1.0000
N9	.217200	.889700	1.171100	2.00	1	2	N	18	1.0000
N10	.034100	.915000	.862900	2.00	1	2	N	19	1.0000

11.3 Details zu den EHTB-Rechnungen an Sr[Si₂O₂N₂]:Eu²⁺

Tabelle 11-11: Basis-Sätze, die den EHTB-Rechnungen an Sr[Si₂O₂N₂]:Eu²⁺ zugrunde liegen; angegeben sind die Slater-Orbitale (STO), deren Valenzschalen-Ionisierungspotenziale H_{ij} sowie Orbital-Parameter ξ_1 , c₁, ξ_2 und c₂

STO	H _{ij} / eV	ξ_1	c ₁	ξ_2	c ₂
Eu 6s	-5.940000	1.750000	0.560300	1.000000	0.557300
Eu 6p	-2.840000	1.400000			
Eu 5d	-6.400000	2.650000	0.520000	1.200000	0.640000
Eu 4f	-8.460000	10.100000	0.432000	5.000000	0.712800
Si 3s	-17.299999	1.383000			
Si 3p	-9.200000	1.383000			
O 2s	-32.299999	2.275000			
O 2p	-14.800000	2.275000			
N 2s	-26.000000	1.950000			
N 2p	-13.400000	1.950000			

Entsprechend ihrer Zusammensetzung verfügen die jeweiligen der Struktur von Eu[Si₂O₂N₂] entnommenen Komplexe über insgesamt 183 (Eu1 und Eu3) bzw. 175 Valenzelektronen (Eu2 und Eu4).

Tabelle 11-12: Berechnung der Zahl der Valenzelektronen der Komplex-Anionen

	Eu1/Eu3: [Eu(SiN ₃ O) ₃ (Si ₃ N ₇ O ₃)] ³⁴⁻	Eu2/Eu4: [Eu(SiN ₃ O)(Si ₂ N ₅ O ₂)(Si ₃ N ₇ O ₃)] ³¹⁻
Eu	+9	+9
Si	+24	+24
O	-36	-36
N	-80	-75
Ladung	-34	-31
gesamt	183 (davon 7 f-Elektronen)	175 (davon 7 f-Elektronen)
Zahl der MOs (s/p-Block)	(183 – 7)/2 = 88	(175 – 7)/2 = 84
	MO 1 - 88: s/p block MOs	MO 1 - 84: s/p block MOs
	MO 89 - 95: f block MOs	MO 85 - 91: f block MOs
	MO 96 - 100: d block MOs	MO 92 - 96: d block MOs

Tabelle 11-13: Ergebnisse der EHTB-MO-Rechnungen für $[\text{Eu1}(\text{SiO}_4)_5]^{18-}$ in $(\text{Sr}_{0.95}\text{Ba}_{0.05})_2[\text{SiO}_4]$ und $\text{Ba}_2[\text{SiO}_4]$

Bindung	$(\text{Sr}_{0.95}\text{Ba}_{0.05})_2[\text{SiO}_4]$		$\text{Ba}_2[\text{SiO}_4]$	
	Bindungslänge / pm	Population / N_e	Bindungslänge / pm	Population / N_e
Eu – O1	238.6	0.1548	264.0	0.1340
Eu – O2'	277.1	0.0182	291.5	0.0015
Eu – O2(2x)	284.3	0.0278	308.2	0.0316
Eu – O3(2x)	284.6	0.0228	290.3	0.0296
Eu – O3'(2x)	297.2	0.0072	306.0	0.0040
Eu – O3''(2x)	302.1	< 0	317.4	0.0014
		Σ 0.2886		Σ 0.2687
	$\Delta E(\text{d-d}) = 6.90 \text{ eV}$		$\Delta E(\text{d-d}) = 4.98 \text{ eV}$	

Tabelle 11-14: Ergebnisse der EHTB-MO-Rechnungen für $[\text{Eu2}(\text{SiO}_4)_6]^{22-}$ in $(\text{Sr}_{0.95}\text{Ba}_{0.05})_2[\text{SiO}_4]$ und $\text{Ba}_2[\text{SiO}_4]$

Bindung	$(\text{Sr}_{0.95}\text{Ba}_{0.05})_2[\text{SiO}_4]$		$\text{Ba}_2[\text{SiO}_4]$	
	Bindungslänge / pm	Population / N_e	Bindungslänge / pm	Population / N_e
Eu – O3(2x)	250.7	0.1379	268.6	0.1256
Eu – O2'	262.2	0.1348	269.9	0.1256
Eu – O3'(2x)	260.9	0.0607	275.5	0.0543
Eu – O2	262.2	0.0436	275.9	0.0510
Eu – O1	259.3	0.0376	284.6	0.0239
		Σ 0.6132		Σ 0.5603
	$\Delta E(\text{d-d}) = 6.92 \text{ eV}$		$\Delta E(\text{d-d}) = 5.22 \text{ eV}$	

11.4 Zur Größe der Hohlräume im Gd₃O-Netzwerk in Gd₃[SiON₃]O

Die Gitterkonstante der Struktur im hypothetischen unverzerrten Strukturmodell von Gd₃[SiON₃]O (Raumgruppe $Fm\bar{3}c$) ergibt sich durch Multiplikation von $a = 650.4(2)$ pm mit $2/\sqrt{2} \approx 1.414$, dem c/a -Verhältnis in Perowskit in einer tetragonal innenzentrierten Elementarzelle, und man erhält $c = 919.8$ pm. Diese Gitterkonstante entspricht der Gitterkonstante in der kubischen Elementarzelle. Den nachfolgenden Rechnungen liegt für Gd³⁺ ein Ionenradius von 94 pm^[288] zugrunde. Die Vorgangsweise folgt Abbildung 5—42 (S. 157).

Zur Berechnung des Hohlraumes im unverzerrten Strukturmodell von Gd₃[SiON₃]O (Raumgruppe $Fm\bar{3}c$, $a = 919.8(6)$ pm) nach der hierarchischen Substitution ausgehend von Perowskit wird von zwölf identischen Si–Gd-Abständen ausgegangen; die zwölf Gd-Atome sind kuboktaedrisch um das Si angeordnet und der Hohlraum kann in guter Näherung als kugelförmig angenommen werden. Mit dem Abstand von

$$d(\text{Si} - \text{Gd}_{\text{unv}}) = \left| \left(0 \quad \frac{1}{4} \quad \frac{1}{4} \right) \right|_{Fm\bar{3}c} = 325.2(3) \text{ pm} \quad \text{Gleichung 11-1}$$

ergibt sich somit für dessen Volumen $V_{HR\text{unv}}$

$$V_{HR\text{unv}} = \frac{4}{3} \pi \left(d(\text{Si} - \text{Gd}_{\text{unv}}) - r(\text{Gd}^{3+}) \right)^3 = 51.77(6) \cdot 10^6 \text{ pm}^3 \quad \text{Gleichung 11-2}$$

Auf dem Weg zur realisierten Struktur folgt zunächst die Ausdehnung der Elementarzelle vom idealen c/a -Verhältnis von $2/\sqrt{2} \approx 1.414$ auf 1.66(3), d. h. das a/c -Verhältnis sinkt von $\sqrt{2}/2 \approx 0.707$ auf 0.603(1) (siehe Tabelle 5—26). Betrachtet man in dieser gedehnten Zelle die unverzerrte Variante mit $x = 0.25$ ($\xi = 0$) gemäß Abbildung 5—42 (unten), ergeben sich acht identische Si–Gd₂-Abstände von 354.5(2) pm sowie vier identische Si–Gd₁-Abstände von 325.2(1) pm und entsprechend folgt für das Volumen des sich ergebenden Ellipsoids

$$\begin{aligned} V_{HR\text{unverz}}^{I4/mcm} &= \frac{4}{3} \pi \left(d(\text{Si} - \text{Gd}_1) - r(\text{Gd}^{3+}) \right) \left(d(\text{Si} - \text{Gd}_2) - r(\text{Gd}^{3+}) \right)^2 = \\ &= 65.57(7) \cdot 10^6 \text{ pm}^3 \end{aligned} \quad \text{Gleichung 11-3}$$

Der Ellipsoid hat eine recht große numerische Exzentrizität von $\varepsilon = 0.46$ (Kugel: $\varepsilon = 0$).

Die beschriebene Ausdehnung der Elementarzelle führt somit zu einer Vergrößerung des Hohlraums um annähernd 27%. Zur Berechnung des Hohlraumes im experimentell bestimmten Strukturmodell von $\text{Gd}_3[\text{SiON}_3]\text{O}$, das aus dem bis hierher beschriebenen durch die Torsion der Oktaederstränge hervorgeht ($x = 0.17611(9)$, $\xi = 16.47(1)^\circ$), wird von den kürzesten acht Si–Gd-Abständen (jeweils vier gleich lange zu Gd1 mit 325.2(1) pm bzw. Gd2 mit 314.7(2) pm) ausgegangen. Die vier kürzeren Si–Gd-Abstände durchstoßen die vier Flächenschwerpunkte des zentralen SiON_3 -Tetraeders. Auch in diesem Fall kann der Hohlraum in guter Näherung als Ellipsoid angenähert werden. Somit folgt für V_{HR}

$$V_{HR}^{I4/mcm} = \frac{4}{3} \pi (d(\text{Si} - \text{Gd1}) - r(\text{Gd}^{3+})) (d(\text{Si} - \text{Gd2}) - r(\text{Gd}^{3+}))^2 = \text{Gleichung 11-4}$$

$$= 47.17(5) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$$

Die Dehnung der Elementarzelle samt anschließender Torsion der verzerrten Oktaeder führt somit insgesamt zu einer Volumenkontraktion von etwa 9%. Zudem sinkt die numerische Exzentrizität des Ellipsoids auf $\varepsilon = 0.30$, der Hohlraum wird also „sphärischer“.

11.5 Kristallographische Daten von $MYb[Si_4N_{7-8}O_8]$ mit $M = Sr, Ba, Eu$

11.5.1 Literaturdaten und Rietveld-Verfeinerung von $SrYb[Si_4N_7]$

Tabelle 11—15 zeigt die Gitterparameter der Einkristallstrukturanalyse von $SrYb[Si_4N_7]$.^[118] Die der Rietveld-Verfeinerung zugrunde liegenden Ortsparameter der Atome^[118] werden in Tabelle 11—16 aufgeführt.

Tabelle 11—15: Gitterparameter und wichtige kristallographische Daten der Einkristallstrukturanalyse von $SrYb[Si_4N_7]$ ^[118] (Standardabweichungen in Klammern)

$SrYb[Si_4N_7]$		
Raumgruppe: $P6_3mc$ (Nr. 186)	$a = 598.80(3)$ pm	
$Z = 2$	$c = 974.99(9)$ pm	
	$V = 302.76(4) \cdot 10^6$ pm ³	

Tabelle 11—16: Verfeinerte Ortsparameter der Atome in $SrYb[Si_4N_7]$ ^[118] (Standardabweichungen in Klammern)

Atom	Wyckoff-Symbol	x	y	z
Yb	$2b$	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0.45120(2)
Sr	$2b$	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0.08011(5)
Si(1)	$2a$	0	0	0.5274(2)
Si(2)	$6c$	0.82634(9)	0.6527(2)	0.2610(2)
N(1)	$6c$	0.5106(3)	0.4894(3)	0.3143(3)
N(2)	$6c$	0.1535(3)	0.3071(6)	0.5867(3)
N(3)	$2a$	0	0	0.3360(5)

11.5.2 Literaturdaten und Rietveld-Verfeinerung von BaYb[Si₄N₇]

Tabelle 11—17 zeigt die Gitterparameter der Einkristallstrukturanalyse von BaYb[Si₄N₇].^[117,118] Die der Rietveld-Verfeinerung zugrunde liegenden Ortsparameter der Atome^[117,118] werden in Tabelle 11—18 aufgeführt.

Tabelle 11—17: Gitterparameter und wichtige kristallographische Daten der Einkristallstrukturanalyse von BaYb[Si₄N₇]^[117,118] (Standardabweichungen in Klammern)

BaYb[Si ₄ N ₇]	
Raumgruppe: <i>P6₃mc</i> (Nr. 186)	<i>a</i> = 603.07(2) pm
<i>Z</i> = 2	<i>c</i> = 981.98(4) pm
	<i>V</i> = 309.29(2) · 10 ⁶ pm ³

Tabelle 11—18: Verfeinerte Ortsparameter der Atome in BaYb[Si₄N₇]^[117,118] (Standardabweichungen in Klammern)

Atom	Wyckoff-Symbol	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Yb	<i>2b</i>	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	0.2362(1)
Ba	<i>2b</i>	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0.36264(3)
Si(1)	<i>2a</i>	0	0	0.3138(2)
Si(2)	<i>6c</i>	0.17430(7)	0.3486(2)	0.0471(2)
N(1)	<i>6c</i>	0.0226(5)	0.5113(3)	0.0994(3)
N(2)	<i>6c</i>	0.8466(3)	-0.3068(5)	0.3730(3)
N(3)	<i>2a</i>	0	0	0.1216(4)

11.5.3 Literaturdaten und Rietveld-Verfeinerung von EuYb[Si₄N₇]

Tabelle 11—19 zeigt die Gitterparameter der Einkristallstrukturanalyse von EuYb[Si₄N₇].^[119] Die der Rietveld-Verfeinerung zugrunde liegenden Ortsparameter der Atome^[119] werden in Tabelle 11—20 aufgeführt. Anschließend folgt der Ausdruck einer kurzen Zusammenfassung der Rietveld-Verfeinerung.

Tabelle 11—19: Gitterparameter und wichtige kristallographische Daten der Einkristallstrukturanalyse von EuYb[Si₄N₇]^[119] (Standardabweichungen in Klammern)

EuYb[Si ₄ N ₇]	
Raumgruppe: <i>P6₃mc</i> (Nr. 186)	<i>a</i> = 598.22(3) pm
<i>Z</i> = 2	<i>c</i> = 974.55(4) pm
	<i>V</i> = 302.03(2) · 10 ⁶ pm ³

Tabelle 11—20: Verfeinerte Ortsparameter der Atome in EuYb[Si₄N₇]^[119] (Standardabweichungen in Klammern)

Atom	Wyckoff-Symbol	x	y	z
Yb	<i>2b</i>	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	0.5488(1)
Eu	<i>2b</i>	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	0.91966(3)
Si(1)	<i>2a</i>	0	0	0.4730(2)
Si(2)	<i>6c</i>	0.17359(7)	0.3472(2)	0.7391(2)
N(1)	<i>6c</i>	0.4898(3)	0.5102(3)	0.6858(3)
N(2)	<i>6c</i>	0.8463(3)	-0.3074(6)	0.4137(2)
N(3)	<i>2a</i>	0	0	0.6643(4)

12 Publikationen

Wesentliche Ergebnisse der vorliegenden Arbeit wurden in den folgenden Publikationen veröffentlicht. Die kristallographischen Daten der entsprechenden über Einkristallstrukturanalysen charakterisierten Verbindungen wurden beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Karlsruhe (e-mail: crysdta@fiz-karlsruhe.de) hinterlegt.

Luminescence in Eu²⁺-doped Ba₂Si₅N₈: Fluorescence, Thermoluminescence, and Upconversion.

H. A. Höpfe, H. Lutz, P. Morys, W. Schnick, A. Seilmeier
J. Phys. Chem. Solids **2000**, *61*, 2001.

Light-Emitting Device Comprising an Eu(II)-activated Phosphor.

P. Schmidt, T. Jüstel, W. Mayr, H.-D. Bausen, W. Schnick, H. A. Höpfe
Patentanmeldung, EP/14.10.2002/EP02022898.7.

Illumination System Comprising a Radiation Source and a Fluorescent Material.

H. A. Höpfe, T. Jüstel, P. J. Schmidt, W. Schnick
Patentanmeldung, EP/13.12.2002/EP02102752.9.

High-Temperature Synthesis, Crystal Structure, Optical Properties, and Magnetism of the Carbidonitridosilicates Ho₂[Si₄N₆C] and Tb₂[Si₄N₆C].

H. A. Höpfe, G. Kotzyba, R. Pöttgen, W. Schnick
J. Mater. Chem. **2001**, *11*, 3300.
CSD-412000 (Ho₂[Si₄N₆C])

Synthesis, Crystal Structure, Magnetism, and Optical Properties of Gd₃[SiON₃]O, an Oxonitridosilicate Oxide with Non-Condensed SiON₃ Tetrahedra.

H. A. Höpfe, G. Kotzyba, R. Pöttgen, W. Schnick
J. Solid State Chem. **2002**, *157*, 393.
CSD-412373 (Röntgendaten bei 293 K)
CSD-412-374 (Röntgendaten bei 123 K)

Hyperfine Interactions in the 13 K Ferromagnet $\text{Eu}_2\text{Si}_5\text{N}_8$.

H. A. Höpfe, H. Trill, B. D. Mosel, H. Eckert, G. Kotzyba, R. Pöttgen, W. Schnick

J. Phys. Chem. Solids **2002**, 63, 853.

Neue Vertreter des $\text{Er}_6[\text{Si}_{11}\text{N}_{20}]\text{O}$ -Strukturtyps – Hochtemperatur-Synthesen und Kristallstrukturen von $\text{Ln}_{(6+x/3)}[\text{Si}_{(11-y)}\text{Al}_y\text{N}_{(20+x-y)}]\text{O}_{(1-x+y)}$ mit $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Er}, \text{Yb}, \text{Dy}$ und $0 \leq x \leq 3, 0 \leq y \leq 3$.

K. Köllisch, H. A. Höpfe, H. Huppertz, M. Orth, W. Schnick

Z. Anorg. Allg. Chem. **2001**, 627, 1371.

CSD-411423 ($\text{Er}_6[\text{Si}_{11}\text{N}_{20}]\text{O}$)

Oligonary Nitrides and Oxonitrides of Si, P, Al, and B with Rare Earth or Transition Metals as well as Molecular Precursor Compounds with Nitrido Bridges M-N-Si (M = Ti, Zr, Hf, W, Sn).

W. Schnick, R. Bettenhausen, B. Götze, H. A. Höpfe, H. Huppertz, E. Irran, K. Köllisch, R. Lauterbach, M. Orth, S. Rannabauer, T. Schlieper, B. Schwarze, F. Wester

Z. Anorg. Allg. Chem. **2003**, 629, im Druck.

13 Lebenslauf

- 07.10.1972 geboren in Nürnberg als drittes Kind des Dipl.-Ing. Eckard Höpfe und der Volksschullehrerin a. D. Hildburg Höpfe, geb. Spangenberg;
Familienstand: ledig; Kinder: keine
- 18.09.1979 – Grundschule (1. – 4. Jgst.) in Postbauer-Heng / Lkrs. Neumarkt (Opf.)
31.07.1983
- 01.08.1983 – Rottmayr-Gymnasium in Laufen a. d. Salzach (5. – 13. Jgst.) mit Abschluss
08.07.1992 der Allgemeinen Hochschulreife
- 01.10.1992 – Ableistung des Grundwehrdienstes in der 6. Batterie des Gebirgsflug-
30.09.1993 abwehrregiments 8, I. Gebirgsdivision, Traunstein
- 02.11.1993 – Studium im Diplomstudiengang Chemie an der Universität Bayreuth
01.08.1998 **Oktober 1995: Vordiplom**
- März – September 1997: ERASMUS-Programm:** Beurlaubung für ein „project work“ in der Arbeitsgruppe von Dr. Guy C. Lloyd-Jones (Organic Chemistry Section, University of Bristol) über die Cyclopropanierung α,β -ungesättigter Ketone
- August 1998: Diplom;** Anfertigung der Diplomarbeit in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. W. Schnick mit dem Thema: „Synthese, Charakterisierung und optische Eigenschaften farbiger Nitridosilicate“
- seit 15.09.1998 Nach dem Umzug nach München Anstellung als wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. W. Schnick (Ludwig-Maximilians-Universität München) mit dem Ziel der Promotion über „Optische, magnetische und strukturelle Eigenschaften von Nitridosilicaten, Oxonitridosilicaten und Carbidonitridosilicaten“.

14 Literaturverzeichnis

- [1] D. R. Askeland, *Materialwissenschaften*, Spektrum, Heidelberg **1996**.
- [2] H. Yanagida, K. Kuomoto, M. Miyayama, *The Chemistry of Ceramics*, Wiley & Sons, Chichester **1996**.
- [3] H. P. Baldus, O. Wagner, M. Jansen, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1992**, 271, 821.
- [4] H. P. Baldus, M. Jansen, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 338; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 328.
- [5] R. M. Hagenmayer, U. Müller, C. J. Benmore, J. Neufeind, M. Jansen, *J. Mater. Chem.* **1999**, 9, 2865.
- [6] P. Kroll, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 2616; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, 37, 2527.
- [7] R. Riedel, A. Kienzle, W. Dreßler, L. Ruwisch, J. Bill, F. Aldinger, *Nature* **1996**, 382, 796.
- [8] H. P. Baldus, G. Passing, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1994**, 346, 617.
- [9] M. A. Rooke, P. M. A. Sherwood, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 285.
- [10] S. M. Wiederhorn, M. K. Ferber, *Curr. Opin. Solid State Mat.* **2001**, 5, 311.
- [11] V. L. Solozhenko, D. Andrault, G. Fiquet, M. Mezouar, D. C. Rubie, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 78, 1385.
- [12] H. Sun, S.-H. Jhi, D. Roundy, M. L. Cohen, S. G. Louie, *Phys. Rev. B* **2001**, 64, 94108.
- [13] V. L. Solozhenko, *High Press. Res.* **2002**, 22, 519.
- [14] A. Zerr, G. Miehe, G. Serghiou, M. Schwarz, E. Kroke, R. Riedel, H. Fueß, P. Kroll, R. Boehler, *Nature* **1999**, 400, 340.
- [15] M. Schwarz, G. Miehe, A. Zerr, E. Kroke, B. T. Poe, H. Fueß, R. Riedel, *Adv. Mater.* **2000**, 12, 883.
- [16] E. Soignard, M. Somayazulu, J. Dong, O. F. Sankey, P. F. McMillan, *J. Phys. - Condens. Mat.* **2001**, 13, 557.
- [17] T. Sekine, *J. Am. Cer. Soc.* **2002**, 85, 113.
- [18] I. Tanaka, F. Oba, T. Sekine, E. Ito, A. Kubo, K. Tatsumi, H. Adachi, T. Yamamoto, *J. Mater. Res.* **2002**, 17, 731.
- [19] K. Tatsumi, I. Tanaka, H. Adachi, *J. Am. Ceram. Soc.* **2002**, 85, 7.

- [20] W. Schnick, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1649; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1580.
- [21] A. Y. Liu, M. L. Cohen, *Science* **1989**, *245*, 841.
- [22] G. Demazeau, *J. Phys. Condens. Matter* **2002**, *14*, 11031.
- [23] E. Kroke, M. Schwarz, E. Horath-Bordon, P. Kroll, B. Noll, A. D. Norman, *New J. Chem.* **2002**, *26*, 508.
- [24] S. Natarajan, M. Eswaramoorthy, A. K. Cheetham, C. N. R. Rao, *Chem. Commun.* **1998**, 1561.
- [25] J. M. Thomas, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 963; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 913.
- [26] C. G. Guizard, A. C. Julbe, A. Ayrat, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 55.
- [27] M. E. Davis, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1745.
- [28] K. A. Friedrich, *Nachr. Chem.* **2000**, *48*, 1210.
- [29] A. S. Arico, P. Creti, P. L. Antonucci, J. Cho, H. Kim, V. Antonucci, *Electrochim. Acta.* **1998**, *43*, 3719.
- [30] J. G. Bednorz, K. A. Müller, *Z. Phys. B: Condens. Matter* **1986**, *64*, 189.
- [31] C. N. R. Rao, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 1.
- [32] R. J. Cava, *J. Amer. Ceram. Soc.* **2000**, *83*, 5.
- [33] R. Waser, *J. Eur. Ceram. Soc.* **1999**, *19*, 655.
- [34] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, J. Akimitsu, *Nature* **2001**, *410*, 63.
- [35] S. Yamanaka, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **2000**, *30*, 53.
- [36] R. L. Comstock, *J. Mater. Sci.* **2002**, *13*, 509.
- [37] C. N. R. Rao, J. Gopalakrishnan, „*New Directions in Solid State Chemistry*“, 2nd ed., Cambridge University Press, Cambridge, **1997**, S. 426.
- [38] W. A. Thornton, *J. Opt. Soc. Am.* **1971**, *61*, 1155.
- [39] M. Koedam, J. J. Opstelten, *Light Res. Technol.* **1971**, *3*, 205.
- [40] C. R. Ronda, *J. Luminesc.* **1997**, *72-74*, 49.
- [41] J. M. P. J. Verstegen, D. Radielovic, L. E. Vrenken, *J. Electrochem. Soc.* **1974**, *121*, 1627.
- [42] W. M. P. van Kemenade, H. C. G. Verhaar, *J. Mater. Chem. Phys.* **1992**, *31*, 213.
- [43] R. Chapoulie, S. Dubernet, M. Schvoerer, *J. Mater. Chem. Phys.* **1991**, *30*, 47.
- [44] K. N. Kim, H.-K. Jung, H. D. Park, D. Kim, *J. Luminesc.* **2002**, *99*, 169.
- [45] G. Craford, Lumileds Lighting Inc., San José, USA.
- [46] S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh, *Appl. Phys. Lett.* **1994**, *64*, 1687.

- [47] M. Born, T. Jüstel, *Physik J.* **2003**, 2, 43.
- [48] F. M. Steranka, J. Bhat, D. Collins, L. Cook, M. G. Craford, R. Fletcher, N. Gardner, P. Grillot, W. Goetz, M. Keuper, R. Khare, A. Kim, M. Krames, G. Harbers, M. Ludowise, P. S. Martin, M. Misra, G. Mueller, R. Mueller-Mach, S. Rudaz, Y.-C. Shen, D. Steigerwald, S. Stockman, S. Subramanya, T. Trottier, J. J. Wierer, *Phys. Status Sol. A* **2002**, 194, 380.
- [49] H. Huppertz, *Dissertation*, Universität Bayreuth **1997**.
- [50] L. Smart, E. Moore, *Solid State Chemistry – An Introduction*, 2nd ed., VCH, Weinheim, **1996**, S. 102.
- [51] SHELXTL X-Ray Single Crystal Analysis System, Version 5.1, Siemens Analytical X-Ray Instruments Inc., Madison, **1997**.
- [52] W. Herrendorf, H. Bärnighausen, „*HABITUS: A Program for Crystal Shape Optimization and Numerical Absorption Correction*“, Universitäten Karlsruhe / Giessen, **1997**.
- [53] *International Tables for Crystallography*, 2. Auflage, Kluwer Academic Publishers, London, **1989**, Vol. A.
- [54] H. Hauptman, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 600; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 603.
- [55] J. Karle, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 611; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 614.
- [56] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, 1. Auflage, Teubner, Stuttgart, **1994**, S. 157.
- [57] Y. Amemiya, J. Miyahara, *Nature* **1988**, 336, 89.
- [58] K. Brandenburg, „*DIAMOND*“, Version 2.1, **1999**.
- [59] WinX^{POW} Software, STOE & Cie. GmbH, Darmstadt, **1998**.
- [60] J. W. Visser, *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, 2, 89.
- [61] P.-E. Werner, „*TREOR 90*“, *Trial and Error Program for Indexing of Unknown Powder Patterns*, Universität Stockholm, **1990**.
- [62] P.-E. Werner, L. Eriksson, M. Westdahl, *J. Appl. Crystallogr.* **1985**, 18, 367.
- [63] R. B. von Dreele, A. C. Larson, *General Structure Analysis System*, Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748, **1990**.
- [64] H. G. O. Becker, *Photochemie*, 1. Auflage, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1975**, S. 59.
- [65] B. Di Bartolo, *Luminescence of Inorganic Solids*, 1. Auflage, Plenum Press, New York, **1978**, S. 463.
- [66] G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, 4. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim, **1997**, S. 600.

- [67] P. Heinz, A. Seilmeier, *Opt. Lett.* **1996**, *21*, 54.
- [68] OPUS/IR, Vers. 2.0, Fa. Bruker, Analytische Meßtechnik, Karlsruhe, **1984**.
- [69] H. Lueken, *Magnetochemie*, Teubner, Stuttgart, **1999**, S. 38.
- [70] R. L. Mössbauer, *Z. Phys.* **1958**, *151*, 124.
- [71] R. L. Mössbauer, *Hyperfine Interact.* **2000**, *126*, 1.
- [72] P. Gütlich, *Chem. Uns. Zeit* **1970**, *4*, 133.
- [73] P. Gütlich, *Chem. Uns. Zeit* **1971**, *5*, 131.
- [74] G. M. Kalvius, U. Zahn, P. Kienle, H. Eicher, *Z. Naturforsch. A* **1962**, *17*, 494.
- [75] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, 1. Aufl., VCH, Weinheim, **1990**.
- [76] P. Diehl, E. Fluck, H. Günther, R. Kosfeld, J. Seelig, „*NMR – Basic principles and progress*“, Vol. 30, Springer, Berlin, **1994**.
- [77] A. Della Giusta, G. Ottonello, L. Secco, *Acta Crystallogr. B* **1990**, *46*, 160.
- [78] E. E. Foord, S. D. Birmingham, F. Demartin, T. Pilati, C. M. Gramaccioli, F. E. Lichte, *Canad. Mineral.* **1993**, *31*, 337.
- [79] V. Kahlenberg, G. Dörsam, M. Wendschuh-Josties, R. X. Fischer, *J. Solid State Chem.* **1999**, *146*, 380.
- [80] Y. Le Page, G. Donnay, *Acta Crystallogr. B* **1976**, *32*, 2456.
- [81] R. Marchand, *C. R. Acad. Sci., Ser. Ilc: Chim.* **1976**, *283*, 281.
- [82] H. Yamane, F. J. DiSalvo, *J. Alloys Compd.* **1996**, *240*, 33.
- [83] E. Irran, K. Köllisch, S. Leoni, R. Nesper, P. F. Henry, M. T. Weller, W. Schnick, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2714.
- [84] R. Marchand, Y. Laurent, J. Lang, *Acta Crystallogr. B* **1969**, *25*, 2157.
- [85] W. E. Klee, *Z. Kristallogr.* **1987**, *179*, 67.
- [86] G. Thimm, S. Schumacher, W. Uhr, W. E. Klee, „*TOPOLAN: Topological Analysis of Crystal Structures*“, Universität Karlsruhe, **1993**.
- [87] Der Kondensationsgrad sei definiert als das Verhältnis der Zahl der Tetraederzentren T zur Zahl der an diese gebundenen Atome X ($\kappa = \frac{T}{X}$) und beträgt im Falle von SiO₂ $\kappa = 0.5$. In den aus SiN₄-Tetraedern aufgebauten Nitridosilicaten finden sich bei einem molaren Verhältnis Si:N > 1:2 auch verbrückende Atome (N^[3]), die jeweils drei Si miteinander verbinden. Insofern erweitern die Nitridosilicate die strukturellen Möglichkeiten der Silicate und führen bei einem Verhältnis Si:N > 1:2 zu höher kondensierten Raumnetzstrukturen, für die es bei den Oxosilicaten keine Analoga gibt. Nitridosilicate mit einem Kondensationsgrad größer als 0.5 werden als hochkondensiert bezeichnet. Ein Endpunkt zunehmender Vernetzung wird bei den

Nitridosilicaten mit $\kappa = 0.75$ in Si_3N_4 erreicht, in dem gemäß ${}^3\left[\left(\text{Si}_3^{[4]}\text{N}_4^{[3]}\right)\right]_{\infty}$ alle Stickstoffatome ($\text{N}^{[3]}$) jeweils drei benachbarte Si verbinden.

- [88] H. Lux, *Z. Elektrochem.* **1930**, *45*, 303.
- [89] H. Flood, T. Förland, *Acta Chem. Scand.* **1947**, *1*, 592.
- [90] H. Flood, T. Förland, *Acta Chem. Scand.* **1947**, *1*, 781.
- [91] H. Flood, T. Förland, B. Roald, *Acta Chem. Scand.* **1947**, *1*, 790.
- [92] W. Schnick, H. Huppertz, R. Lauterbach, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 289.
- [93] C. M. Fang, H. T. Hintzen, R. A. de Groot, G. de With, *J. Alloys Compd.* **2001**, *322*, L1.
- [94] F. Liebau, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1845; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 1733.
- [95] A. Weiss, A. Weiss, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1954**, *276*, 95.
- [96] J. Lang, J.-P. Charlot, *Rev. Chim. Miner.* **1970**, *7*, 121.
- [97] F. Ottinger, R. Nesper, *8th Europ. Conf. Solid State Chem.* **2001**, Oslo, P201.
- [98] R. Nesper, *persönliche Mitteilung*.
- [99] R. Juza, H. H. Weber, E. Meyer-Shimon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1953**, *273*, 48.
- [100] A. T. Dadd, P. Hubberstey, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1982**, 2175.
- [101] H. Huppertz, W. Schnick, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2765; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2651.
- [102] P. Eckerlin, A. Rabenau, H. Nortmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1967**, *353*, 113.
- [103] P. Eckerlin, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1967**, *353*, 225.
- [104] J. David, Y. Laurent, J. Lang, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* **1970**, *93*, 153.
- [105] M. Wintenberger, F. Tcheou, J. David, J. Lang, *Z. Naturforsch. B* **1980**, *35*, 604.
- [106] M. Wintenberger, R. Marchand, M. Maunaye, *Solid State Commun.* **1977**, *21*, 733.
- [107] M. Maunaye, R. Marchand, J. Guyader, Y. Laurent, J. Lang, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* **1971**, *94*, 561.
- [108] T. Endo, Y. Sato, H. Takizawa, M. Shimada, *J. Mater. Sci. Lett.* **1992**, *11*, 424.
- [109] H. Hillebrecht, J. Curda, L. Schröder, H. G. v. Schnering, *Abstract-Band zur 31. Jahrestagung der DGK* **1994**, 80.
- [110] J. Gaudé, J. Lang, D. Louër, *Rev. Chim. Min.* **1983**, *20*, 523.
- [111] M. Woike, W. Jeitschko, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5105.
- [112] T. Schlieper, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 1535.
- [113] T. Schlieper, W. Schnick, *Z. Kristallogr.* **1996**, *211*, 254.
- [114] H. Huppertz, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 371.
- [115] D. Peters, E. F. Paulus, H. Jacobs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, *584*, 129.

- [116] Die Koordinaten von N2 wurden in der Publikation und Strukturdatenbank nicht korrekt wiedergegeben und führten zu unsinnigen Abständen; als korrekter Wert wurde vom Autor für N2 angegeben: Lage $12d$, $x = \frac{1}{8}$, $y = -0.2853$, $z = -0.0353$.
- [117] H. Huppertz, W. Schnick, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2115; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1983.
- [118] H. Huppertz, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 212.
- [119] H. Huppertz, W. Schnick, *Acta Crystallogr. C* **1997**, *53*, 1751.
- [120] Z. Inoue, M. Mitomo, N. II, *J. Mater. Sci.* **1980**, *15*, 2915.
- [121] M. Woike, W. Jeitschko, *Z. Kristallogr.* **1996**, *211*, 813.
- [122] T. Schlieper, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 1037.
- [123] T. Schlieper, W. Milius, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 1380.
- [124] J. David, Y. Laurent, J.-P. Charlot, J. Lang, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* **1973**, *96*, 21.
- [125] M. Orth, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1426.
- [126] H. Jacobs, H. Mengis, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1953**, *273*, 48.
- [127] D. Peters, H. Jacobs, *J. Less-Comm. Met.* **1989**, *146*, 241.
- [128] H. P. Baldus, W. Schnick, J. Lücke, U. Wannagat, G. Bogedain, *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 845.
- [129] H. Huppertz, W. Schnick, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 249.
- [130] A. G. Petukhov, W. R. L. Lambrechts, B. Segall, *Phys. Rev. B* **1994**, *49*, 4549.
- [131] W. A. Groen, M. J. Kraan, G. De With, *J. Eur. Ceram. Soc.* **1993**, *12*, 413.
- [132] C. M. Fang, R. A. De Groot, R. Bruls, H. T. Hintzen, G. De With, *J. Phys.: Condens. Matter* **1999**, *11*, 4833.
- [133] M. Woike, W. Jeitschko, *J. Solid State Chem.* **1997**, *129*, 312.
- [134] C. M. Fang, H. T. Hintzen, G. De With, R. A. De Groot, *J. Phys.: Condens. Matter* **2001**, *13*, 67.
- [135] K. Uheda, H. Takizawa, T. Endo, H. Yamane, M. Shimada, C.-M. Wang, M. Mitomo, *J. Luminesc.* **2000**, *87–89*, 967.
- [136] L. Weiss, T. Engelhardt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1909**, *65*, 38.
- [137] C. Brosset, I. Idrestedt, *Nature* **1964**, *201*, 1211.
- [138] I. Idrestedt, C. Brosset, *Acta Chem. Scand.* **1964**, *18*, 1879.
- [139] J. Sjöberg, G. Helgesson, I. Idrestedt, *Acta Crystallogr.* **1991**, *C47*, 2438.

- [140] M. Wada, A. Inoue, S. Okutani, E. Sakamoto, K. Takahashi, M. Okano, K. Izumo, T. Katou, H. Kumagal, M. Nishida, Y. Tendow, M. Shima, H. Yabuki, A. Okada, S. Yabuki, H. Nakatani, Y. Chiba, N. Tazima, S. Moriuchi, R. Sakamoto, K. Fujitaka, S. Abe, K. Aral, I. Urabe, K. Yamasaki, T. Tsujimoto, T. Yoshimoto, K. Okamoto, K. Katsurayama, I. Aoyama, F. Tohyama, *Rep. Inst. Phys. Chem. Res.* **1983**, *59*, 1.
- [141] P. Boch, J. C. Glandus, *J. Mater. Sci.* **1979**, *14*, 379.
- [142] R. R. Wills, S. Holmquist, J. M. Wimmer, J. A. Cunningham, *J. Mater. Sci.* **1976**, *11*, 1305.
- [143] R. R. Wills, R. W. Stewart, J. A. Cunningham, J. M. Wimmer, *J. Mater. Sci.* **1976**, *11*, 749.
- [144] S. J. Louisnathan, *Z. Kristallogr.* **1970**, *131*, 314.
- [145] P. L. Wang, P.-E. Werner, *J. Mater. Sci.* **1997**, *32*, 1925.
- [146] P. L. Wang, P.-E. Werner, L. Gao, R. K. Harris, D. P. Thompson, *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 2127.
- [147] R. Lauterbach, *Dissertation*, Universität Bayreuth **1999**.
- [148] K. J. D. MacKenzie, G. J. Gainsford, M. J. Ryan, *J. Eur. Cer. Soc.* **1996**, *16*, 553.
- [149] R. Lauterbach, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 429.
- [150] K. Liddell, D. P. Thompson, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 507.
- [151] S. Podsiadlo, *J. Therm. Anal.* **1987**, *32*, 771.
- [152] B. Winkler, M. Hytha, U. Hantsch, V. Milman, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *343*, 622.
- [153] K. Köllisch, W. Schnick, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 368; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 357.
- [154] W. Schnick, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3511; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3309.
- [155] D. P. Thompson, *J. Mater. Sci.* **1977**, *12*, 2344.
- [156] R. Riedel, A. Greiner, G. Miehe, W. Dressler, H. Fuess, J. Bill, F. Aldinger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 603.
- [157] R. Riedel, E. Kroke, A. Greiner, A. O. Gabriel, L. Ruwisch, J. Nicolich, P. Kroll, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 2964.
- [158] M. Woerle, H.-J. Muhr, H. Meyer zu Altenschildesche, R. Nesper, *J. Alloys Compd.* **1997**, *260*, 80.
- [159] P. Dorenbos, *J. Alloys Compd.* **2002**, *341*, 156.
- [160] B. T. Matthias, R. M. Bozorth, J. H. Van Vleck, *Phys. Rev. Letters* **1961**, *5*, 160.
- [161] D. B. McWhan, P. C. Souers, G. Jura, *Phys. Rev.* **1966**, *143*, 385.
- [162] B. Stroka, J. Wosnitza, E. Scheer, H. v. Löhneysen, W. Park, K. Fischer, *Z. Phys. B - Cond. Matter* **1992**, *89*, 39.

- [163] T. Schlieper, *Dissertation*, Universität Bayreuth, **1995**.
- [164] J. Röhler, G. Kaindl, *Solid State Commun.* **1980**, 36, 1055.
- [165] C. R. Ronda, T. Jüstel, H. Nikol, *J. Alloys Compd.* **1998**, 275-277, 669.
- [166] R. Shen–Kang, W. Ming–Wen, D. Juan, S. Miang–Zeng, *J. Alloys Compd.* **1997**, 249, 234.
- [167] A. Meijerink, G. Blasse, *J. Phys. D* **1991**, 24, 626.
- [168] A. Meijerink, G. Blasse, L. Struye, *Mater. Chem. Phys.* **1989**, 21, 997.
- [169] W. Rossner, B. C. Grabmaier, *J. Luminesc.* **1991**, 48/49, 29.
- [170] S. Ekambaram, K. C. Patil, *J. Alloys Compd.* **1997**, 248, 7.
- [171] G. Blasse, *J. Alloys Compd.* **1993**, 192, 17.
- [172] M. Fox, *Optical Properties of Solids*, 1. Auflage, Oxford University Press, Oxford, **2001**, S. 198.
- [173] X. Zhang, X. Liu, J. P. Jouart, G. Mary, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 287, 659.
- [174] W. T. Carnall, P. R. Fields, K. Rajnak, *J. Chem. Phys.* **1968**, 49, 4443.
- [175] W. T. Carnall, P. R. Fields, K. Rajnak, *J. Chem. Phys.* **1968**, 49, 4447.
- [176] W. T. Carnall, P. R. Fields, K. Rajnak, *J. Chem. Phys.* **1968**, 49, 4424.
- [177] W. T. Carnall, P. R. Fields, R. Sarup, *J. Chem. Phys.* **1972**, 57, 43.
- [178] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, de Gruyter, Berlin, **1995**, S. 1776.
- [179] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. A* **1976**, 32, 751.
- [180] H. N. Russel, W. Albertson, D. N. Davis, *Phys. Rev.* **1941**, 60, 653.
- [181] F. D. S. Butement, *Trans. Faraday Soc.* **1948**, 44, 617.
- [182] J. L. Sommerdijk, A. Bril, *J. Luminesc.* **1976**, 11, 363.
- [183] J. M. P. J. Verstegen, J. L. Sommerdijk, A. Bril, *J. Luminesc.* **1974**, 9, 420.
- [184] vgl. Lit. [37], S. 318.
- [185] G. Güntherodt, *Phys. Condens. Matter* **1974**, 18, 37.
- [186] H. Bärnighausen, *J. Prakt. Chem.* **1966**, 34, 7.
- [187] O. D. McMasters, K. A. Gschneidner, E. Kaldis, G. Sampietro, *J. Chem. Thermodyn.* **1974**, 6, 845.
- [188] F. Levy, *Phys. Kondens. Mater.* **1969**, 10, 71.
- [189] A. A. Eliseev, O. A. Sadovskaya, *Inorg. Mater. - Engl. Tr.* **1977**, 3, 1127.
- [190] S. Kamiyama, M. Iwaya, H. Amano, I. Akasaki, *Phys. Stat. Sol. A* **2002**, 194, 393.
- [191] vgl. Lit. [172], S. 105.
- [192] U. Kaufmann, M. Kunzer, K. Köhler, H. Obloh, W. Pletschen, P. Schlotter, J. Wagner, A. Ellens, W. Rossner, M. Kobusch, *Phys. Stat. Sol. A* **2002**, 192, 246.

- [193] M. R. Davalos, A. Garcia, C. Fouassier, P. Hagenmuller, *J. Solid State Chem.* **1989**, *83*, 316.
- [194] T. E. Peters, J. A. Baglio, *J. Electrochem. Soc.* **1972**, *119*, 230.
- [195] C. Chartier, P. Benalloul, C. Barthou, J.-M. Frigerio, G. O. Mueller, R. Mueller-Mach, T. Trottier, *J. Phys. D* **2002**, *35*, 363.
- [196] R. Eholie, M. O. Gorochov, M. Guittard, M. A. Mazurier, M. J. Flahaut, *Bull. Soc. Chim. France* **1971**, 747.
- [197] T. Baby, V. P. N. Nampoori, *Solid State Commun.* **1988**, *68*, 821.
- [198] B. N. Ivanov-Emin, V. I. Ivlieva, L. A. Filatenko, M. G. Sarabiya, G. Z. Kaziev, B. E. Zaitsev, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1980**, *25*, 515.
- [199] Rhone Poulenc Industries (P. Dougier), *EP/31.10.1979/EP0012635.A1* [C. A. **1980**, *94*, P 23885].
- [200] LumiLeds Lighting (R. B. Müller-Mach, G. O. Müller, G. M. Craford), *US/28.08.2001/US 2002/0003233.A1* [C. A. **2002**, *136*, P 77089].
- [201] R. Hoppe, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 52; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, *5*, 95;
- [202] R. Hoppe, *Angew. Chem.* **1970**, *82*, 7; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1970**, *9*, 25.
- [203] R. Hübenthal, „MAPLE, Programm zur Berechnung des Madelunganteils der Gitterenergie“, Vers. 4, Universität Giessen **1993**.
- [204] K. Köllisch, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität München **2001**, S. 175.
- [205] R. Lauterbach, E. Irran, P.F. Henry, M. T. Weller, W. Schnick, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1357.
- [206] R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1956**, *283*, 196.
- [207] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 542.
- [208] A. Byström, K. A. Wilhelmi, *Acta Chem. Scand.* **1951**, *5*, 1003.
- [209] I. D. Brown, D. Altermatt, *Acta Crystallogr.* **1985**, *B41*, 244.
- [210] N. E. Brese, M. O'Keeffe, *Acta Crystallogr.* **1991**, *B47*, 192.
- [211] R. Hoppe, *Z. Kristallogr.* **1979**, *150*, 23.
- [212] R. Hoppe, S. Voigt, H. Glaum, J. Kissel, H. P. Müller, K. Bernet, *J. Less-Common Met.* **1989**, *156*, 105.
- [213] H. Lange, G. Wötting, G. Winter, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1606; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1579.
- [214] A. Graf, *Diplomarbeit*, Universität München **2001**.
- [215] K. B. Harvey, N. R. McQuaker, *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*, 4390.
- [216] W. H. Baur, *Crystallogr. Rev.* **1987**, *1*, 59.
- [217] siehe Lit. [49], S. 51.

- [218] R. Pöttgen, D. Johrendt, *Chem. Mater.* **2000**, *11*, 875.
- [219] R. Mishra, R. Pöttgen, R.-D. Hoffmann, D. Kaczorowski, H. Piotrowski, P. Mayer, C. Rosenhahn, B. D. Mosel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 1283.
- [220] F. Grandjean, G. J. Long, *Mössbauer spectroscopy applied to inorganic chemistry*, Vol. 3, Plenum Press, New York, **1989**.
- [221] H. A. Höpfe, H. Lutz, A. Seilmeier, W. Schnick, *unveröffentlicht*.
- [222] D. R. Vij, *Luminescence of Solids*, Plenum Press, London, **1998**, S. 78.
- [223] T. Jüstel, H. Nikol, C. Ronda, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3250; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 3084.
- [224] F. Seitz, *Trans. Faraday Soc.* **1939**, *35*, 74.
- [225] D. W. Cooke, R. E. Muenchhausen, B. L. Bennett, K. J. McClellan, A. M. Portis, *J. Luminesc.* **1998**, *79*, 185..
- [226] siehe Lit. [191], S. 196.
- [227] L. Eichenauer, B. Jarofke, H. C. Mertins, J. Dreyhsing, W. Busse, H. E. Gumlich, P. Benalloul, C. Barthou, J. Benoit, C. Fouassier, A. Garcia, *Phys. Status Sol. A* **1996**, *153*, 515.
- [228] siehe Lit. [191], S. 169.
- [229] vgl. Lit. [50], S. 161.
- [230] J. Qiu, K. Hirao, *Solid State Commun.* **1998**, *106*, 795.
- [231] H. Hosono, T. Kinoshita, H. Kawazoe, M. Yamazaki, Y. Yamamoto, N. Sawanobori, *J. Phys.: Condens. Matter* **1998**, *10*, 9541.
- [232] T. Matsuzawa, Y. Aoki, N. Takeuchi, Y. Murayama, *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 2670.
- [233] H. P. Schwarcz, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 637.
- [234] K. Polikreti, C. T. Michael, Y. Maniatis, *Radiat. Meas.* **2003**, *37*, 87.
- [235] J. Ren, W. Liang, M.-H. Whangbo, *Crystal and Electronic Structure Calculations Using CAESAR*, PrimeColor Software, Cary, NC, **1998**.
- [236] G. Blasse, B. C. Grabmaier, *Luminescent Materials*, Springer, Berlin **1994**.
- [237] R. Lauterbach, W. Schnick, *Solid State Sci.* **2000**, *2*, 463.
- [238] W. H. Zhu, P. L. Wang, W. Y. Sun, D. S. Yan, *J. Mater. Sci. Lett.* **1994**, *13*, 560.
- [239] P.-O. Käll, J. Grins, M. Nygren, *Acta Crystallogr. C* **1991**, *47*, 2015
- [240] H. D. Flack, D. Schwarzenbach, *Acta Crystallogr. A* **1988**, *44*, 499.
- [241] L. Pauling, „*The Nature of the Chemical Bond*“, Cornell University Press, 3rd ed., New York **1960**, S. 547.

- [242] A. Koroglu, D. C. Apperley, R. K. Harris, D. P. Thompson, *J. Mater. Chem.* **1996**, *6*, 1031.
- [243] F. Liebau, „*Structural Chemistry of Silicates*“, Springer, Berlin **1985**, S. 18.
- [244] R. M. Hazen, H. Yang, L. W. Finger, B. A. Fursenko, *Amer. Mineralogist* **1999**, *84*, 987.
- [245] B. Reynard, M. Okuno, Y. Shimada, Y. Syono, C. Willaime, *Phys. Chem. Minerals* **1999**, *26*, 432.
- [246] S. L. Lawton, W. J. Rohrbaugh, *Science* **1990**, *247*, 1319.
- [247] M. J. Annen, M. E. Davis, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *Chem. Commun.* **1991**, *1991*, 1175.
- [248] M. J. Annen, M. E. Davis, *Microporous. Mater.* **1993**, *1*, 57.
- [249] vgl. Lit. [243], S. 117.
- [250] vgl. Lit. [243], S. 200.
- [251] vgl. Lit. [243], S. 161.
- [252] R. Marchand, P. L'Haridon, Y. Laurent, *J. Solid State Chem.* **1978**, *24*, 71.
- [253] R. Grün, *Acta Crystallogr. B* **1979**, *35*, 800.
- [254] R. K. Harris, P. R. Bodart, *Mater. Res. Forum* **2000**, *325/326*, 305.
- [255] T. Sekine, M. Tansho, M. Kanzaki, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 3050.
- [256] G. R. Hatfield, B. Li, W. B. Hammond, F. Reidinger, J. Yamanis, *J. Mater. Sci.* **1990**, *25*, 4032.
- [257] S. Kohn, W. Hoffbauer, M. Jansen, R. Franke, S. Bender, *J. Non-Crystalline Solids* **1998**, *224*, 232.
- [258] M. Mägi, E. Lippman, A. Samoson, G. Engelhardt, A.-R. Grimmer, *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 1518.
- [259] T. J. Pinnavaia, I. D. Johnson, *J. Solid State Chem.* **1986**, *63*, 118.
- [260] C. Eypert-Blaison, B. Humbert, L. J. Michot, M. Pelletier, E. Sauzéat, F. Villiéras, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 4439.
- [261] D. Heidemann, W. Schwieger, K.-H. Bergk, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *555*, 129.
- [262] S. Vortmann, J. Rius, S. Siegmann, H. Gies, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 1292.
- [263] M. Borowski, I. Wolf, H. Gies, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 38.
- [264] V. Kahlenberg, B. Marler, J. C. Muñoz Acevedo, J. Patarin, *Solid State Sci.* **2002**, *4*, 1285.
- [265] P. Schmidt, Philips Forschungslaboratorien Aachen, *persönliche Mitteilung*.
- [266] M. Ishii, T. Shimanouchi, M. Nakahira, *J. Chem. Phys.* **1967**, *46*, 2707.

- [267] N. Lazarev, *Vibrational Spectra and Structure of Silicates*, Consultants Bureau, New York, **1972**.
- [268] Y. Huang, Z. Jiang, W. Schwieger, *Microporous Mesoporous Mater.* **1998**, *26*, 215.
- [269] Y. Huang, Z. Jiang, W. Schwieger, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 1210.
- [270] L. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 9003.
- [271] M. Tampier, D. Johrendt, R. Pöttgen, G. Kotzyba, H. Trill, B. D. Mosel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 1243.
- [272] M. Tampier, D. Johrendt, R. Pöttgen, G. Kotzyba, C. Rosenhahn, B. D. Mosel, *Z. Naturforsch. B* **2002**, *57*, 133.
- [273] R. Lauterbach, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 1154.
- [274] S. V. Krivovichev, S. K. Filatov, T. F. Semenova, *Russ. Chem. Rev.* **1998**, *67*, 137.
- [275] C. Feldmann, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 201.
- [276] P. Höhn, R. Kniep, *Z. Kristallogr.* **2000**, *215*, 333.
- [277] E. Tillmanns, H.–P. Grosse, *Acta Crystallogr.* **1978**, *B34*, 649.
- [278] M. Mansmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1965**, *339*, 52.
- [279] M. Lulei, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1796.
- [280] M. Scheikowski, H. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 559.
- [281] C. Rabbow, H. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 100.
- [282] B. Huang, J. D. Corbett, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 1787.
- [283] E. J. Wu, M. A. Pell, H. S. Hugh, J. A. Ibers, *J. Alloys Compd.* **1998**, *278*, 123.
- [284] D. Fenske, A. Grissinger, M. Loos, J. Magull, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *598/599*, 121.
- [285] I. N. Tselik, V. Ya. Shvartsman, V. D. Fedorenko, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1968**, *13*, 53.
- [286] H. M. Powell, A. F. Wells, *J. Chem. Soc.* **1935**, *1935*, 359.
- [287] U. Müller, „*Anorganische Strukturchemie*“, 2. Aufl., Teubner, Stuttgart, **1992**, S. 244.
- [288] R. D. Shannon, C. T. Prewitt, *Acta Crystallogr.* **1969**, *B25*, 925.
- [289] A. Bartos, K. P. Lieb, M. Uhrmacher, D. Wiarda, *Acta Crystallogr.* **1993**, *B49*, 165.
- [290] M. Schmidt, S. J. Campbell, *J. Solid State Chem.* **2001**, *156*, 292.
- [291] G. V. Samsonov, *High-Temperature Compounds of Rare Earth Metals with Nonmetals*, Consultants Bureau, New York, **1965**, S. 148.
- [292] W. A. Dollase, *Z. Kristallogr.* **1965**, *121*, 369.
- [293] M. Kaupp, B. Metz, H. Stoll, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4780; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 4607.
- [294] M. Schlesinger, T. Szczurek, G. W. F. Drake, *Solid State Commun.* **1978**, *28*, 165.
- [295] P. Dorenbos, *J. Luminesc.* **2000**, *91*, 91.

- [296] T. Ishizaka, Y. Kurokawa, *J. Luminesc.* **2000**, 92, 57.
- [297] V. Hohler, E. Funck, *Z. Naturforsch. B* **1973**, 28, 125.
- [298] R. Hubin, P. Tarte, *Spectrochim. Acta A* **1971**, 27, 683.
- [299] vgl. Lit. [178], S. 141.
- [300] K. Köllisch, H. A. Höpfe, H. Huppertz, M. Orth, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 1371.
- [301] W. F. Krupke, J. B. Gruber, *J. Chem. Phys.* **1963**, 39, 1024.
- [302] J. Rossat-Mignod, J. C. Souillat, C. Linares, *J. Phys. Chem. Solids* **1973**, 34, 371.
- [303] M. Orth, R.-D. Hoffmann, R. Pöttgen, W. Schnick, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 2791.
- [304] vgl. Lit. [49], S. 106.
- [305] C. Wickleder, *Z. Naturforsch. B* **2002**, 57, 901.
- [306] V. P. Dotsenko, I. V. Berezovskaya, P. V. Pyrogenko, N. P. Efryushina, P. A. Rodnyi, C. W. E. van Eijk, A. V. Sidorenko, *J. Solid State Chem.* **2002**, 166, 271.
- [307] vgl. Lit. [69], S. 36.
- [308] B. Winkler, Universität Frankfurt am Main, *persönliche Mitteilung*.
- [309] W. Klemm, G. Winkelmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1956**, 288, 87.
- [310] H. Bärnighausen, H. Paetow, H. P. Beck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, 403, 45.
- [311] G. Brauer, O. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1958**, 295, 218.
- [312] W. Primak, H. Kaufman, R. Ward, *J. Amer. Chem. Soc.* **1948**, 70, 2043.
- [313] S. Andersson, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, 69.
- [314] F. Zürcher, S. Wengert, R. Nesper, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 4567.
- [315] R. F. Adamsky, K. M. Merz, *Z. Kristallogr.* **1959**, 111, 350.
- [316] R. Pöttgen, D. Kaczorowski, W. Jeitschko, *J. Mater. Chem.* **1993**, 3, 253.
- [317] vgl. Lit. [241], S. 68.
- [318] M. Karl, W. Massa, S. Agarwal, A. Greiner, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1405.
- [319] D. M. Barnhart, D. L. Clark, J. C. Gordon, J. C. Huffman, R. L. Vincent, J. G. Watkin, B. D. Zwick, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 3487.
- [320] T. M. Gesing, W. Jeitschko, *Z. Naturforsch. B* **1995**, 50, 196.
- [321] G. A. Jeffrey, V. Y. Wu, *Acta Crystallogr.* **1966**, 20, 538.
- [322] G. A. Jeffrey, M. Slaughter, *Acta Crystallogr.* **1963**, 16, 177.
- [323] T. Kawamura, *Mineral. J.* **1965**, 4, 333.
- [324] *Der große Brockhaus*, Band 1, 16. Auflage, Brockhaus Wiesbaden **1952**, S. 162, 166.
- [325] W. L. Bragg, G. B. Brown, *Proc. Roy. Soc. (London)* **1926**, 110A, 34.

- [326] S. S. Matsyuk, A. N. Platonov, M. N. Taran, G. I. Smirnov, A. S. Povarennykh, *Dopov. Akad. Nauk Ukr. RSR, Ser. B: Geol., Khim. Biol. Nauki* **1980**, 1, 27.
- [327] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Swingungsfrequenzen I*, Thieme Verlag, Stuttgart, **1981**.
- [328] A. Szytuła, J. Leciejewicz, *Handbook of Crystal Structures and Magnetic Properties of Rare Earth Intermetallics*, CRC Press, Boca Raton, FL, **1994**.
- [329] S. Y. Zhang, F. M. Gao, C. X. Wu, *J. Alloys Compd.* **1998**, 275–277, 835.
- [330] J. C. Phillips, *Chem. Phys. Lett.* **1969**, 3, 286.
- [331] D. R. Lide (Hrsg.), „*CRC Handbook of Chemistry and Physics*“, CRC Press, 77th ed., Boca Raton **1996**, S. 9-74
- [332] K. v. Krevel, *Dissertation*, Universität Eindhoven, **1998**.
- [333] O. Berkooz, *J. Phys. Chem. Solids* **1969**, 30, 1763.
- [334] H. T. Hintzen, C. J. M. Denissen, H. M. van Noort, *Mater. Res. Bull.* **1989**, 24, 247.
- [335] G. Concas, C. Muntoni, G. Spano, M. Bettinelli, A. Speghini, *Z. Naturforsch. A* **2001**, 56, 267.
- [336] R. Müllmann, B. D. Mosel, H. Eckert, G. Kotzyba, R. Pöttgen, *J. Solid State Chem.* **1998**, 137, 174.
- [337] R. Müllmann, U. Ernet, B. D. Mosel, H. Eckert, R. K. Kremer, R.-D. Hoffmann, R. Pöttgen, *J. Mater. Chem.* **2001**, 11, 1133.
- [338] vgl. Lit. [243], S. 17.
- [339] K. Kato, Z. Inoue, K. Kijima, I. Kawada, H. Tanaka, T. Yamane, *J. Am. Ceram. Soc.* **1975**, 58, 90.
- [340] vgl. Lit. [243], S. 93.
- [341] H. A. Höpfe, W. Schnick, *unveröffentlicht*.
- [342] H. Maas, A. Currao, G. Calzaferri, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 2607; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2002**, 41, 2495.
- [343] K. Landskron, E. Irran, W. Schnick, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 2548.
- [344] K. Landskron, W. Schnick, *J. Solid State Chem.* **2001**, 156, 390.
- [345] R. J. Angel, N. L. Ross, F. Seifert, T. F. Fliervoet, *Nature* **1996**, 384, 441.
- [346] R. J. Angel, *Am. Mineral.* **1997**, 82, 836.