

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

**Neue Nitridosilicate und ihre Verwendung für  
phosphor-konvertierte LEDs**

Dipl.-Chem. Florian Stadler

aus

Wolfratshausen

2006

## Erklärung

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

## Ehrenwörtliche Versicherung

Diese Dissertation wurde selbständig, ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, den 30.05.2006



---

Florian Stadler

Dissertation eingereicht am 01.06.2006

1. Gutachter: Prof. Dr. W. Schnick

2. Gutachter: Prof. Dr. D. Johrendt

Mündliche Prüfung am 26. 07. 2006

## **Vielen Dank...**

Ich möchte mich sehr herzlich bei Herrn Prof. Dr. Schnick für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe, die hervorragenden Arbeitsbedingungen sowie jegliche Unterstützung bei Fragestellungen aller Art in Bezug auf das hochinteressante Forschungsthema bedanken.

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

Herrn Dr. Oliver Oeckler danke ich besonders für das jederzeit offene Ohr bei allerlei chemischen Fragen und Kristallstrukturanalysen sowie der Unterstützung beim Schreiben der ersten Publikationen. Nicht zuletzt bedanke ich mich auch für die kompetente Hilfe bei der zeitaufwändigen Durchführung und Auswertung der TEM-Untersuchungen und auch für die kritische Durchsicht und Korrektur dieser Arbeit.

Bezüglich der Transmissionselektronenmikroskopie gilt mein Dank besonders Frau Viola Duppel für die praktische Durchführung der Messungen, Herrn Prof. Dr. h.c. mult. Arndt Simon für die Bereitstellung des Geräts sowie Herrn Tobias Rosenthal, der selbständig viele wichtige Ergebnisse erarbeitet und zusammengestellt hat.

Großer Dank gilt Herrn Dr. Peter Schmidt, Herrn Prof. Dr. Thomas Jüstel, Frau Dr. Regina Müller-Mach und Herrn Gerd Müller für die hervorragende Zusammenarbeit während der Kooperation mit Philips und Lumileds. Hier sind auch Herr Dr. Jörg Meyer, Herr Volker Bachmann und Herr Dr. Andreas Tuecks zu nennen, die mir mit zahlreichen Diskussionen und Messungen meiner Proben weitergeholfen haben. Herrn Dr. Peter Schmidt danke ich überdies für die aufwändige Korrektur von großen Teilen dieser Arbeit.

Meinen Kollegen Herrn Christian Schmolke und Herrn Gunter Heymann danke ich für die stete Hilfsbereitschaft und allerlei Spaß während der Studien- und Promotionszeit. Auch Herr Dr. Christoph Krininger und Herr Sven Bornemann (Atomic...!) sind mitverantwortlich dafür, dass die Zeit schon fast zu schnell vergangen ist.

Für die Messung und Hilfe bei der Interpretation der Festkörper-NMR-Spektren möchte ich Herrn Dr. Jörn Schmedt auf der Günne, Herrn Prof. Dr. Jürgen Senker und Herrn Christian

Minke (nicht zu vergessen die massenhaften EDX-Messungen) ganz herzlich danken. Hier sind auch Frau Lena Seyfarth und Philipp von den Hoff zu erwähnen, denen ich für die Messungen und Simulationen der 2D-NMR-Spektren von  $\text{SrSi}_6\text{N}_8$  danken möchte.

Frau Juliane Kechele danke ich für die stete Hilfsbereitschaft und natürlich auch für die Übernahme und Fortführung meines LED-Themas.

Für die Messung einiger Kristalle, zahlreichen ICP-Analysen und einige Massenspektren gebührt mein Dank Herrn Dr. Peter Mayer, Herrn Helmut „Pico“ Hartl und Herrn Dr. Gerd Fischer.

Bei Herrn PD Dr. Hubert Huppertz bedanke ich mich für die allzeit gute Laune und die Möglichkeit, viele materialwissenschaftliche Praktika erleben zu dürfen.

Herrn PD Dr. Peter Kroll danke ich für die quantenmechanischen Rechnungen bzgl. der reduzierten Nitridosilicate.

In Bezug auf chemische Hilfestellungen waren mir Herr Friedrich Karau, Herr Dr. Stefan Rannabauer, Herr Dr. Sascha Correll und Herr Robert Kraut des Öfteren eine große Hilfe. Alaaf! Wir sehen uns in Andechs!

„Last but not least“ möchte ich allen weiteren Angehörigen des Arbeitskreises für die meist sehr gute Atmosphäre und das nette Arbeitsklima herzlich bedanken. Danke an Dr. Uli Baisch, Frau Dr. Sabine Beyer, Herrn Daniel Bichler, Frau Cordula Braun, Herrn Dr. Holger Emme, Frau Cora Hecht, Frau Elsbeth Hermanns, Frau Stefanie Jakob, Frau Petra Jakubcova, Frau Johanna Knyrim, Frau Dr. Alexandra Lieb, Frau Catrin Löhnert, Frau Bettina Lotsch, Herrn Thomas Miller, Frau Helen Müller, Herrn Sandro „Snorre“ Pagano, Frau Dr. Regina Pocha, Herrn Christoph Röhlich, Frau Rebecca Römer, Herrn Andreas Sattler, Herrn Wolfgang Wunschheim, Herrn Martin „Tjure“ Zeuner (ich hoffe, ich hab' niemanden vergessen...).



*„Darin besteht das Wesen der Wissenschaft. Zuerst denkt man an etwas, das wahr sein könnte. Dann sieht man nach, ob es der Fall ist und im Allgemeinen ist es nicht der Fall.“*

(Bertrand Russell)



---

<b>INHALTSVERZEICHNIS</b>	I
<b>EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG</b>	1
<b>ALLGEMEINER TEIL</b>	5
1 Präparative Methoden	5
1.1 Glove-Box	5
1.2 Hochtemperatur-Rohröfen	5
1.3 Hochfrequenzofenanlage	6
1.3.1 <i>Aufbau und Funktionsweise</i>	6
1.3.2 <i>Durchführung von Synthesen im HF-Ofen</i>	9
1.4 Kombinierte Vollglasvakuum-Schutzgasanlage	10
2 Analytische Untersuchungsmethoden	12
2.1 Röntgenbeugung	12
2.1.1 <i>Röntgenbeugung und Kristallstrukturanalyse</i>	12
2.1.2 <i>Röntgenbeugung an Pulvern</i>	13
2.1.3 <i>Einkristalldiffraktometrie</i>	14
2.1.4 <i>Verwendete Programme</i>	14
2.2 Rasterelektronenmikroskopie und EDX	15
2.3 Elementaranalyse	16
2.4 Festkörper-NMR-Spektroskopie	17
2.5 Infrarot- / Raman-Spektroskopie	18
2.6 Lumineszenzuntersuchungen	19
2.7 Transmissionselektronenmikroskopie	19
2.8 Gitterenergie-Berechnungen	20
3 Leuchtdioden – die Lichtquelle der Zukunft	21
3.1 Erzeugung von weißem Licht mit Hilfe von LEDs	21
3.2 Kenngrößen und Kriterien für Phosphore und Leuchtdioden	24
3.3 Lumineszenzeigenschaften von $\text{Eu}^{2+}$ / $\text{Eu}^{3+}$ und $\text{Ce}^{3+}$	26
3.3.1 <i>Anwendungsgebiete seltenerd-dotierter Phosphore</i>	26
3.3.2 <i><math>\text{Eu}^{2+}</math> / <math>\text{Eu}^{3+}</math></i>	27
3.3.3 <i><math>\text{Ce}^{3+}</math></i>	28
<b>SPEZIELLER TEIL</b>	30
<b>EDUKTE</b>	30
4 Verwendete Chemikalien	30
4.1 Kommerziell erhältliche Substanzen	30
4.2 Siliciumdiimid „ $\text{Si}(\text{NH})_2$ “	32
4.2.1 <i>Darstellung</i>	32
4.2.2 <i>IR-spektroskopische Charakterisierung</i>	33

4.2.3	<i>Allgemeine Bemerkungen zur Reaktion von Siliciumdiimid</i>	35
<b>REDUZIERTER NITRIDOSILICATE</b>		37
5	<b>MSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub> (M = Sr, Ba) – kristalline reduzierte Nitridosilicate mit Si-Si-Einfach-Bindungen</b>	37
5.1	<b>SrSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub></b>	37
5.1.1	<i>Stand der Forschung an reduzierten Silicaten</i>	37
5.1.2	<i>Synthese und Elementaranalyse von SrSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub></i>	38
5.1.3	<i>Röntgenographische Charakterisierung</i>	40
5.1.3.1	<i>Einkristallstrukturanalyse</i>	40
5.1.3.2	<i>Pulverdiffraktometrie und Rietveldverfeinerung</i>	42
5.1.3.3	<i>Beschreibung der Kristallstruktur von SrSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub></i>	44
5.1.4	<i><sup>29</sup>Si-NMR-Spektroskopie</i>	46
5.1.4.1	<i>1D-NMR-Spektrum</i>	46
5.1.4.2	<i>2D-NMR-Spektroskopie</i>	47
5.1.4.2.1	<i>Synthese von <sup>29</sup>SiCl<sub>4</sub></i>	48
5.1.4.2.2	<i>Bestimmung des <sup>29</sup>Si-Isotopengehalts in SiCl<sub>4</sub></i>	50
5.1.4.2.3	<i><sup>29</sup>Si-Doppelquanten-NMR-Experimente</i>	52
5.1.5	<i>Schwingungsspektroskopische Untersuchungen</i>	56
5.1.5.1	<i>Ramanspektroskopie</i>	56
5.1.5.2	<i>Infrarotspektroskopie</i>	59
5.1.6	<i>Chemische und thermische Stabilität</i>	60
5.1.7	<i>Dotierung von SrSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub> mit Eu<sup>2+</sup></i>	61
5.1.8	<i>Quantenchemische Rechnungen</i>	63
5.2	<b>BaSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub></b>	64
5.2.1	<i>Versuche zur Darstellung weiterer reduzierter Silicate</i>	64
5.2.2	<i>Synthese und EDX-Analyse von BaSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub></i>	66
5.2.3	<i>Röntgenographische Charakterisierung und Kristallstruktur</i>	67
5.2.3.1	<i>Rietveldverfeinerung</i>	67
5.2.3.2	<i>Kristallstruktur von BaSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub></i>	68
5.2.4	<i><sup>29</sup>Si-NMR-Spektroskopie</i>	69
5.2.5	<i>IR-Spektroskopie</i>	72
<b>OXONITRIDOGERÜSTSILICATE</b>		73
6	<b>Das Oxonitridosilicat BaSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub>O</b>	73
6.1	<i>Vom reduzierten zum normalvalenten Silicat</i>	73
6.2	<i>Synthese und EDX-Analytik von BaSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub>O</i>	73
6.3	<i>Röntgenographische Charakterisierung</i>	75
6.3.1	<i>Einkristallstrukturanalyse</i>	75
6.3.2	<i>Pulverdiffraktometrische Untersuchung und Rietveldverfeinerung</i>	77

6.3.3	<i>Kristallstrukturbeschreibung</i>	79
6.3.4	<i>Vergleich der Kristallstrukturen der reduzierten und oxidierten Verbindungen des Typs <math>MSi_6N_8</math> und <math>M_2Al_xSi_{12-x}N_{16-x}O_{2+x}</math> (<math>M = Sr, Ba</math>)</i>	82
6.4	$^{29}Si$ -NMR-Spektroskopie	86
6.5	Infrarotspektroskopie	87
6.6	Gitterenergie-Berechnungen (MAPLE)	88
6.7	Chemische Stabilität von $BaSi_6N_8O$	89
6.8	Lumineszenz von $BaSi_6N_8O:Eu$	89
7	Die Mischkristallreihe $Ba_{4-x}Ca_xSi_6N_{10}O$	93
7.1	Kationen- und Anionensubstitution unter Strukturerehalt	93
7.2	Darstellung und Elementaranalyse	93
7.3	Bestimmung der Phasenbreite von $Ba_{4-x}Ca_xSi_6N_{10}O$	95
7.4	Röntgenographische Strukturaufklärung	96
7.4.1	<i>Einkristallstrukturanalyse</i>	96
7.4.2	<i>Pulverdiffraktometrie</i>	99
7.4.3	<i>Beschreibung der Kristallstruktur von <math>Ba_{1.8}Ca_{2.2}Si_6N_{10}O</math></i>	101
7.4.4	<i>Vergleich der Strukturen von <math>Ba_{1.8}Ca_{2.2}Si_6N_{10}O</math> und <math>BaEu(Ba_{0.5}Eu_{0.5})YbSi_6N_{11}</math></i>	103
7.5	$^{29}Si$ -Festkörper-NMR-Spektroskopie	104
7.6	Schwingungsspektroskopie	105
7.7	Chemische Stabilität	106
7.8	Photolumineszenzuntersuchungen	106
7.8.1	<i>Dotierung mit Europium</i>	106
7.8.2	<i>Dotierung mit Cer und Co-Dotierung mit Cer und Europium</i>	109
	<b>OXONITRIDOSCHICHTSILICATE</b>	113
8	Neue Untersuchungen an $CaSi_2O_2N_2$	113
8.1	Bisheriger Kenntnisstand	113
8.2	Synthese und Elementaranalyse	113
8.3	Röntgenographische Charakterisierung	115
8.3.1	<i>Einkristallstrukturanalyse</i>	115
8.3.2	<i>Rietveldverfeinerung</i>	119
8.3.3	<i>Kristallstrukturbeschreibung</i>	120
8.4	Topochemische Reaktion von Calciumoxid und Sinoit	124
8.4.1	<i>Darstellung von Sinoit</i>	124
8.4.2	<i>Reaktion von <math>CaCO_3</math> mit <math>Si_2N_2O</math></i>	126
8.5	$^{29}Si$ -NMR-Spektroskopie	127
8.6	IR- und ramanspektroskopische Charakterisierung	128
8.7	MAPLE – Gitterenergie-Berechnungen	129
8.8	Lumineszenz von $CaSi_2O_2N_2:Eu$	130

8.8.1	<i>Anregungs- und Emissionsspektren</i>	130
8.8.2	<i>Thermal-Quenching-Verhalten</i>	131
8.8.3	<i>Weitere optische Charakterisierung</i>	132
9	Niedrig kondensierte Schichtsilicate - $Ba_3Si_6O_9N_4$ und $Eu_3Si_6O_9N_4$	133
9.1	$Ba_3Si_6O_9N_4$	133
9.1.1	<i>(Oxo-)Nitridoschichtsilicate</i>	133
9.1.2	<i>Darstellung und Elementaranalyse</i>	133
9.1.3	<i>Röntgenographische Charakterisierung</i>	134
9.1.3.1	<i>Einkristallstrukturanalyse</i>	134
9.1.3.2	<i>Pulverdiffraktometrie</i>	136
9.1.3.3	<i>Beschreibung der Kristallstruktur von <math>Ba_3Si_6O_9N_4</math></i>	137
9.1.4	<i><math>^{29}Si</math>-Festkörper-NMR-Spektroskopie</i>	140
9.1.5	<i>Infrarotspektroskopie</i>	142
9.1.6	<i>Gitterenergie-Berechnungen (MAPLE)</i>	143
9.1.7	<i>Untersuchung zur chemischen Stabilität</i>	143
9.1.8	<i>Lumineszenzuntersuchungen an <math>Ba_3Si_6O_9N_4</math></i>	144
9.2	$Eu_3Si_6O_9N_4$	146
9.2.1	<i>Darstellung und Elementaranalyse</i>	146
9.2.2	<i>Rietveldverfeinerung</i>	146
9.2.3	<i>MAPLE-Berechnungen an <math>Eu_3Si_6O_9N_4</math></i>	148
9.2.4	<i>Existiert ein isotypes „<math>Sr_3Si_6O_9N_4</math>“?</i>	149
10	HRTEM-Untersuchungen der Oxonitridosilicate $MSi_2O_2N_2$ (M = Eu, Sr, Ba)	151
10.1	Grundlagen zur TEM-Analytik	151
10.1.1	<i>Betriebsarten des TEM</i>	151
10.1.2	<i>Elektronenbeugung</i>	151
10.1.3	<i>Hochauflösung</i>	153
10.2	Realstrukturphänomene und deren Auswirkungen auf die Kristallstruktur-analyse von $EuSi_2O_2N_2$	154
10.2.1	<i>Problemstellung</i>	154
10.2.2	<i>Darstellung von <math>EuSi_2O_2N_2</math></i>	156
10.2.3	<i>Ergebnisse der TEM-Untersuchungen</i>	156
10.2.3.1	<i>Elektronenbeugung und Verzwillingung</i>	156
10.2.3.2	<i>Kristallstrukturanalyse unter Einbeziehung des Zwillingsgesetzes</i>	158
10.2.3.3	<i>Kristallstrukturbeschreibung</i>	161
10.2.3.4	<i>Auswertung der Hochauflösungsabbildungen</i>	164
10.3	$Eu_5Cl(SiO_4)_3$ – ein gemischtvalentes Seltenerdhalogenidsilicat	166
10.3.1	<i>Forschung an Silicathalogeniden</i>	166
10.3.2	<i>Darstellung und EDX-Charakterisierung</i>	167
10.3.3	<i>Röntgenographische Analytik</i>	168
10.3.3.1	<i>Einkristallstrukturanalyse und Strukturbeschreibung</i>	168

10.3.3.2	<i>Pulverdiffraktometrie</i>	174
<b>NITRIDOALUMOSILICATE</b>		175
11	<b>SrAlSi<sub>4</sub>N<sub>7</sub> - ein Silicat mit kantenverknüpften Tetraedern</b>	175
11.1	Erweiterung der strukturellen Möglichkeiten von Silicaten	175
11.2	Darstellung und EDX-Analyse	176
11.3	Röntgenographische Charakterisierung	177
11.3.1	<i>Einkristallstrukturanalyse</i>	177
11.3.2	<i>Pulverdiffraktometrie und Rietveldverfeinerung</i>	182
11.3.3	<i>Beschreibung der Kristallstruktur von SrAlSi<sub>4</sub>N<sub>7</sub></i>	183
11.4	Gitterenergie-Berechnungen	189
<b>FORSCHUNG AN LED-PHOSPHOREN</b>		191
12	<b>Erforschung und Optimierung neuer orange-roter Leuchtstoffe für den Einsatz in „warm-white-LEDs“</b>	191
12.1	Ziel des Projektes	191
12.2	Das System M <sub>2</sub> Si <sub>5</sub> N <sub>8</sub> (M = Ca, Sr, Ba)	192
12.2.1	<i>Sr<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:Eu</i>	193
12.2.1.1	<i>Photolumineszenzeigenschaften</i>	193
12.2.1.2	<i>Optische Kenngrößen von Sr<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:Eu</i>	196
12.2.1.3	<i>Thermal Quenching und Degradation in Sr<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:Eu</i>	196
12.2.2	<i>Ba<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:Eu</i>	198
12.2.2.1	<i>Kristallform und Fluoreszenz</i>	198
12.2.2.2	<i>Lumineszenzuntersuchungen an Ba<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:Eu</i>	199
12.2.2.3	<i>Optische Kenngrößen von Ba<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:Eu</i>	201
12.2.2.4	<i>Thermal Quenching und Degradationsverhalten</i>	202
12.2.2.5	<i>Auswirkung des Eu-Dotierungsgrades</i>	204
12.2.2.5.1	<i>Verschiebung der Fluoreszenzbanden</i>	204
12.2.2.5.2	<i>Beeinflussung von Form und Wachstum der Kristalle von Ba<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:Eu</i>	205
12.2.3	<i>Die Mischkristallreihe Ba<sub>x</sub>Sr<sub>2-x</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:Eu</i>	209
12.2.3.1	<i>Motivation</i>	209
12.2.3.2	<i>Entwicklung der Gitterparameter</i>	210
12.2.3.3	<i>Dotierung der Mischkristallreihe mit Eu<sup>2+</sup></i>	212
12.2.3.3.1	<i>Verschiebung des Farbpunktes und Emissionsspektren</i>	212
12.2.3.3.2	<i>Weitere optische Kenngrößen</i>	214
12.2.3.3.3	<i>Thermische und Photo-Stabilität der Phasen Ba<sub>x</sub>Sr<sub>2-x</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:Eu</i>	215
12.2.4	<i>Zusammenfassung der Eigenschaften von (Ba,Sr)<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:Eu</i>	216
12.2.5	<i>Die Mischkristallreihe Sr<sub>x</sub>Ca<sub>2-x</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:Eu</i>	217

12.2.5.1	<i>Fluoreszenz unter Berücksichtigung der Kristallstruktur</i>	217
12.2.5.2	<i>Kenngößen und Ergebnis der optischen Untersuchungen an <math>Sr_xCa_{2-x}Si_5N_8:Eu</math></i>	218
12.2.6	<i>Die Mischkristallreihe <math>Ba_xCa_{2-x}Si_5N_8:Eu</math></i>	219
12.2.6.1	<i>Lumineszenzuntersuchungen</i>	219
12.2.6.2	<i>Thermal Quenching und Degradation</i>	220
12.3	Die erste hocheffiziente warm-weiße 2-pc-LED mit ausschließlich nitridischen Materialien	221
12.3.1	<i>Konzepte für weiße LEDs</i>	221
12.3.2	<i>Technische Realisierung einer LED aus ausschließlich nitridischen Phosphoren</i>	222
12.3.2.1	<i>Aufbau der LED</i>	222
12.3.2.2	<i>Technische Daten und Messwerte</i>	224
	<b>DISKUSSION UND AUSBLICK</b>	226
	<b>ZUSAMMENFASSUNG</b>	233
	<b>SUMMARY</b>	240
	<b>ANHANG</b>	246
A1	Abkürzungsverzeichnis	246
A2	Publikationsliste	247
A2.1	Publikationsverzeichnis	247
A2.2	Patentschriften	248
A2.3	Posterbeiträge	248
A2.4	CSD-Nummern	249
A3	Indizierung des Pulverdiffraktogramms von $Sr_3Si_6O_9N_4$	250
A4	Elektronenbeugungsaufnahmen und Hochauflösungsabbildungen der TEM-Untersuchungen an $EuSi_2O_2N_2$	251
	<b>LITERATURVERZEICHNIS</b>	257
	<b>LEBENS LAUF</b>	266



---

## EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG

In allen Bereichen des täglichen Lebens und der Technik werden eingesetzte Materialien laufend verbessert und den steigenden Anforderungen angepasst. Dabei müssen erwünschte Eigenschaften weiter optimiert und Materialschwächen reduziert werden. Dies geschieht durch optimierte Synthesemethoden, den Einsatz neuer Herstellungsverfahren, Variierung der Edukte und nicht zuletzt durch die Entwicklung völlig neuer Verbindungen und Komposite.

Im Gebiet der keramischen Werkstoffe (griech.: *keramos* = Ton, aus Ton Hergestelltes) ist diese Entwicklung noch keineswegs an ihrem Ende angekommen. Dies liegt hauptsächlich an der Ausweitung der Rohstoffbasis und deren Optimierung. Ursprünglich wurden ausschließlich Tonminerale verwendet, die modelliert und anschließend „gebrannt“ wurden. Beispiele mit technischer Bedeutung sind hier in etwa die Schichtsilicate Kaolinit ( $\text{Al}_2(\text{OH})_4[\text{Si}_2\text{O}_5]$ ) und Phlogopit ( $\text{KMg}_3(\text{OH},\text{F})_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$ ).

Zu den sog. *sonderkeramischen* Werkstoffen, die meist keine Tonmineralanteile mehr enthalten, zählen z.B. die Oxidkeramiken wie  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , MgO oder  $\text{TiO}_2$ , die Ferroelektrika ( $\text{BaTiO}_3$ ) oder die Nichtoxidkeramiken. Saphir ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) wird beispielsweise als korrosions- und hitzebeständiges Fenstermaterial für Weltraumflugkörper eingesetzt. Daneben sind natürlich auch die Hochtemperatursupraleiter  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-8}$  von *Bednorz* und *Müller* zu nennen, die oberhalb von  $-196\text{ °C}$  den elektrischen Strom widerstandsfrei leiten können. <sup>[1, 2]</sup> Die Nichtoxidkeramiken zeichnen sich insbesondere durch große Härte und chemische sowie thermische Stabilität aus, weshalb hier die Forschungsbemühungen breit gefächert sind. Diese brachten auf dem Gebiet der superharten Materialien z.B. die Verbindung *c*- $\text{BC}_2\text{N}$  hervor, die nach Diamant das zweithärteste bekannte Material sein soll. <sup>[3, 4]</sup> Hauptvertreter der Nichtoxidkeramiken sind die Carbide, Silicide oder Nitride wie AlN, BN oder  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

Weitere Anwendungsgebiete werden durch Keramik-Metall-Verbundmaterialien (*Cermets*) erschlossen. In diesen Werkstoffen werden die Vorteile der Keramiken wie große Härte, hoher Schmelzpunkt und Hitzebeständigkeit mit denen von Metallen (Verbesserung der Zähigkeit und Schlagfestigkeit) kombiniert. Zur Herstellung werden Verfahren wie z.B. die Pulvermetallurgie verwendet. Hier wird das Keramikpulver mit Metallpulvern vermengt, unter hohem Druck gepresst und anschließend gesintert. Nach dem Mahlen des Produkts können die Cermets in Pressformen in die gewünschte Form gebracht werden. Anwendungen

sind z.B. die Auskleidung von Verbrennungskammern von Düsentriebwerken und Raketen, Schmelzriegel, Schweißelektroden usw.

Auf der anderen Seite stehen zwischen Keramiken und Gläsern die Glaskeramiken, die durch partielle Kristallisation geeigneter Gläser hergestellt werden. Vorteilhafte Eigenschaften sind z.B. hohe Temperaturwechselbeständigkeit in Verbindung mit sehr kleinen Ausdehnungskoeffizienten oder Durchlässigkeit für IR-Strahlung ohne bemerkenswerte Wärmeleitfähigkeit. Aus Glaskeramiken werden z.B. Herdplatten, Geschirr, Düsen, Kugellager (vgl. Abbildung 1) oder Laborausstattungen wie Tischplatten oder Kolben hergestellt.



**Abbildung 1:** Keramische Kugellager basierend auf  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{AlN}$ ,  $\text{ZrO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .<sup>[5]</sup>

Die außerordentliche Breite der Anwendungen von Keramiken wird insbesondere an der Klasse der Nitrido- und Oxonitridosilicate deutlich, mit der sich diese Arbeit eingehend beschäftigt. Dabei sind an erster Stelle die einfachsten Si-N- bzw. Si-O-N-Verbindungen zu nennen: Siliciumnitrid ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) und Sinoit ( $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ). Beide Substanzen lassen sich als Hochleistungskeramiken im Turbinen- und Motorenbau einsetzen.<sup>[6, 7]</sup> Hier ist das Oxidationsverhalten wichtig.  $\text{Si}_3\text{N}_4$  überzieht sich beim Glühen an Luft mit einer dünnen  $\text{SiO}_2$ -Schicht und ist so bis zu  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  beständig.<sup>[8]</sup> Die Verdichtung und Sinterung der Pulver zu fertigen Keramikteilen kann dabei z.B. durch Heißpressen bei 140 bar Druck und Temperaturen um  $1700\text{ }^\circ\text{C}$  erreicht werden. Vorteile der Bauteile sind u.a. eine hohe mechanische Festigkeit bei geringer Dichte.<sup>[8]</sup> Des Weiteren lassen sich Kompositmaterialien wie mit Si-O-N-Fasern verstärktes Aluminium herstellen, womit hochstabile und zugleich sehr leichte Materialien entstehen.<sup>[9, 10]</sup>

Ein bedeutendes Anwendungsfeld außerhalb der keramischen Werkstoffe liegt in der Mikroelektronik. Hier werden die meist nur wenige Nanometer dicken Siliciumoxonitridschichten mit PECVD-Verfahren (*plasma enhanced chemical vapour deposition*) auf die Bauteile (meist aus Silicium) aufgebracht. Dazu wird ein Plasma ausgehend von Precursoren wie  $\text{Si}(\text{OEt})_4$  in Stickstoffatmosphäre erzeugt und so bei  $200\text{ }^\circ\text{C}$  eine Silicatschicht

abgeschieden.<sup>[11]</sup> Dadurch entstehen chemische Sensoren<sup>[12]</sup> oder dielektrische Schranken für Halbleiter.<sup>[13]</sup>

Für optische Zwecke sind Sion-Beschichtungen aufgrund ihres hohen Brechungsindex für den Einsatz in Wellenleitern, Interferometern, Filtern usw. geeignet. Je nach Zusammensetzung lässt sich der Brechungsindex etwa zwischen 1.45 und 2.0 variieren und so den Anforderungen anpassen.<sup>[14]</sup>

Viele Nitridosilicate sind zudem sehr harte Materialien. So liegt die Vickershärte von  $\text{SrSi}_7\text{N}_{10}$  mit 16.1(5) GPa im Bereich von Korund ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ).<sup>[15]</sup> Erwähnenswert sind weiterhin die nichtlinearen optischen Eigenschaften einiger Nitridosilicate wie  $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8$  (M = Ca, Sr, Ba),  $\text{BaYbSi}_4\text{N}_7$  und  $\text{CeSi}_3\text{N}_5$ .<sup>[16]</sup> Eine Voraussetzung hierfür ist, dass die Verbindungen nicht-zentrosymmetrische Kristallstrukturen besitzen. Gepaart mit der Widerstandsfähigkeit und der vermutlich sehr hohen Zerstörungsschwelle durch die Primärstrahlung sind hier Anwendungen in der nichtlinearen Optik z.B. zum Zweck der Frequenzverdopplung denkbar.

Eine weitere Einsatzmöglichkeit für (Oxo-)Nitridosilicate liegt im Bereich der Beleuchtungsindustrie und wird sowohl durch deren thermische Stabilität als auch speziell durch die abwechslungsreichen Kristallstrukturen ermöglicht. Die Silicate können als äußerst widerstandsfähige Wirtsmaterialien für seltenerd-dotierte Leuchtstoffe dienen. Werden z.B. Europium oder Cer mit einer Konzentration von wenigen Prozent in das Kristallgitter eingebaut, können die entstandenen Verbindungen durch Bestrahlung mit ultraviolett oder blauem Licht zu Fluoreszenz angeregt werden. Je nach Koordinationssphäre des Seltenerd-Kations sind so Farben im gesamten sichtbaren Spektralbereich realisierbar. Dient als Anregungslichtquelle z.B. eine Halbleiterdiode, so kann durch Kombination unterschiedlicher Leuchtstoffe jeder beliebige Farbeindruck erzeugt werden, auch weißes Licht (vgl. Abbildung 2).



**Abbildung 2:** (In,Ga)N-Halbleiter-Dioden mit unterschiedlichen Farbkonvertern.<sup>[17]</sup>

Die Vorteile, die LEDs gegenüber konventionellen Lichtquellen wie Fluoreszenzlampen oder Glühlampen haben, werden in naher Zukunft zu einer stark zunehmenden Verbreitung der Leuchtdioden im Alltag führen. Die immer leistungsfähigeren Basis-LED-Chips machen dabei die Entwicklung immer widerstandsfähigerer Phosphore nötig, die der intensiven Primärstrahlung und den z.T. hohen Temperaturen auch bei langen Leuchtdauern ohne nennenswerte Veränderung ihrer optischen Eigenschaften standhalten können.

Auch in diesem Zusammenhang war es Ziel dieser Arbeit, neue Wirtsmaterialien aus dem Bereich der (Oxo-)Nitridosilicate darzustellen, deren optische Eigenschaften zu bestimmen und für den Einsatz in Leuchtdioden zu optimieren. Dabei stand aber auch die strukturelle Charakterisierung der Verbindungen anhand röntgenographischer Methoden wie der Einkristallstrukturanalyse im Vordergrund. Für spektroskopische Untersuchungsmethoden wie der Festkörper-NMR- oder der UV/VIS-Spektroskopie war die Darstellung größerer Mengen möglichst phasenreiner Substanzen im Hochfrequenzofen notwendig. Voraussetzung hierfür war die Synthese unter Schutzgasatmosphäre und hohen Temperaturen bis zu etwa 2000 °C.

Die vorliegende Arbeit beginnt mit der Beschreibung angewandter präparativer und analytischer Methoden und führt dann über reduzierte Nitridosilicate zu den Oxonitridosilicaten. Hier werden Aufbau und Eigenschaften neuer Gerüst- und Schichtsilicate vorgestellt. Nach der Vorstellung eines Aluminonitridosilicats mit ungewöhnlicher Kristallstruktur bildet ein ausführliches Kapitel über die Erforschung und Optimierung innovativer Leuchtstoffe für die Anwendung in weißen LEDs den Abschluss.

---

# ALLGEMEINER TEIL

## 1 Präparative Methoden

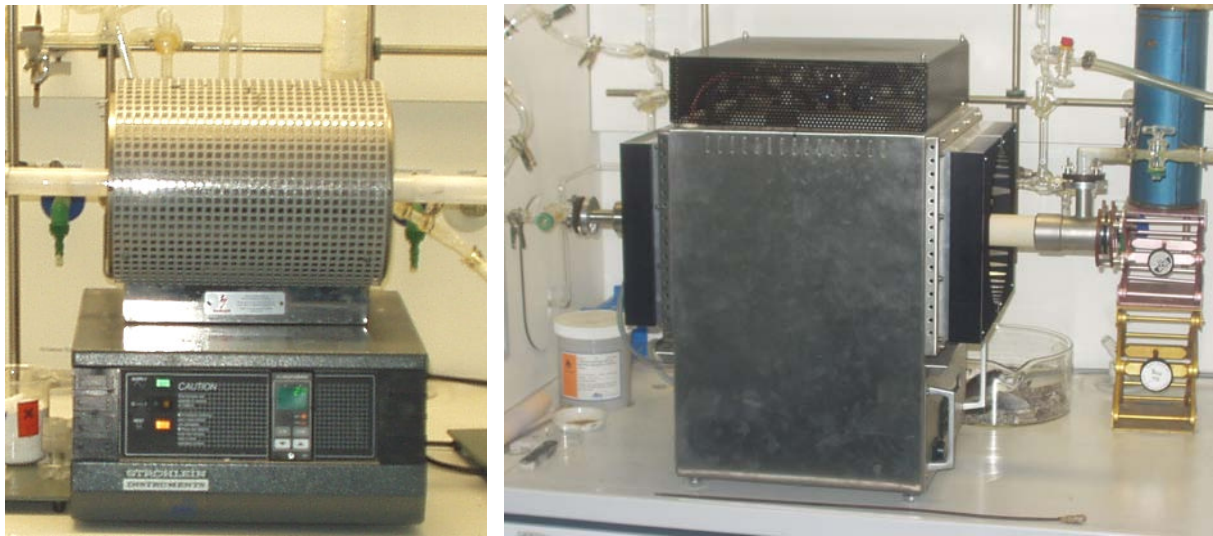
### 1.1 Glove-Box

Aufgrund der Hydrolyse- und Oxidationsempfindlichkeit der meisten verwendeten Edukte wurden diese unter Schutzgasatmosphäre gehandhabt. Zu diesem Zweck wurde eine Glove-Box („Unilab“) der Firma MBRAUN (Garching) verwendet, die mit Argon (99.98 %, Messer-Griessheim GmbH, Krefeld) geflutet war. Hier wurden sowohl die Edukte eingewogen als auch die synthetisierten Verbindungen für Messungen präpariert (z.B. Herstellung von KBr-Presslingen für die IR-Spektroskopie oder Abfüllen von Rotoren für Festkörper-NMR-spektroskopische Untersuchungen).

### 1.2 Hochtemperatur-Rohröfen

Für einige Synthesen bzw. zur Aufbereitung von Edukten, die bei der Silicatsynthese zum Einsatz kamen, wurden Öfen verschiedener Hersteller verwendet. Zum einen standen Rohröfen mit einer maximalen Heiztemperatur von 1000 °C (Ströhlein Instruments, Fa. JUWE Laborgeräte GmbH, Viersen) mit Eurotherm 808 Controllern zur Verfügung (siehe Abbildung 1-1 links). Diese wurden hauptsächlich bei der Herstellung von Siliciumdiimid (vgl. Abschnitt 4.2.1) bzw. zur Trocknung kommerziell erhältlicher Edukte verwendet.

Zum anderen konnte für Hochtemperatursynthesen (Maximaltemperatur 1700 °C, maximale Heizrate: 10 °C / min) ein Hochtemperatur-Rohrofen des Typs „Adam“ (Fa. Linn High Therm GmbH, Hirschbach) benutzt werden (siehe Abbildung 1-1 rechts). Ein Nachteil des Korundrohrs (Innendurchmesser 34 mm, beheizte Länge: 80 mm) in dieser Anlage ist allerdings, dass ab etwa 1400 °C Umgebungsluft in den Heizraum eindiffundiert, d.h. sauerstofffreie Verbindungen oberhalb dieser Temperatur in offenen Tiegeln oder Schiffchen praktisch nicht darstellbar sind. Abhilfe würde hier ein Ofenrohr aus Saphir schaffen, das bis etwa 2000 °C gasdicht bleibt. Das Temperaturprogramm für die Reaktion kann über einen Regler (SE-40-Li) gesteuert werden.



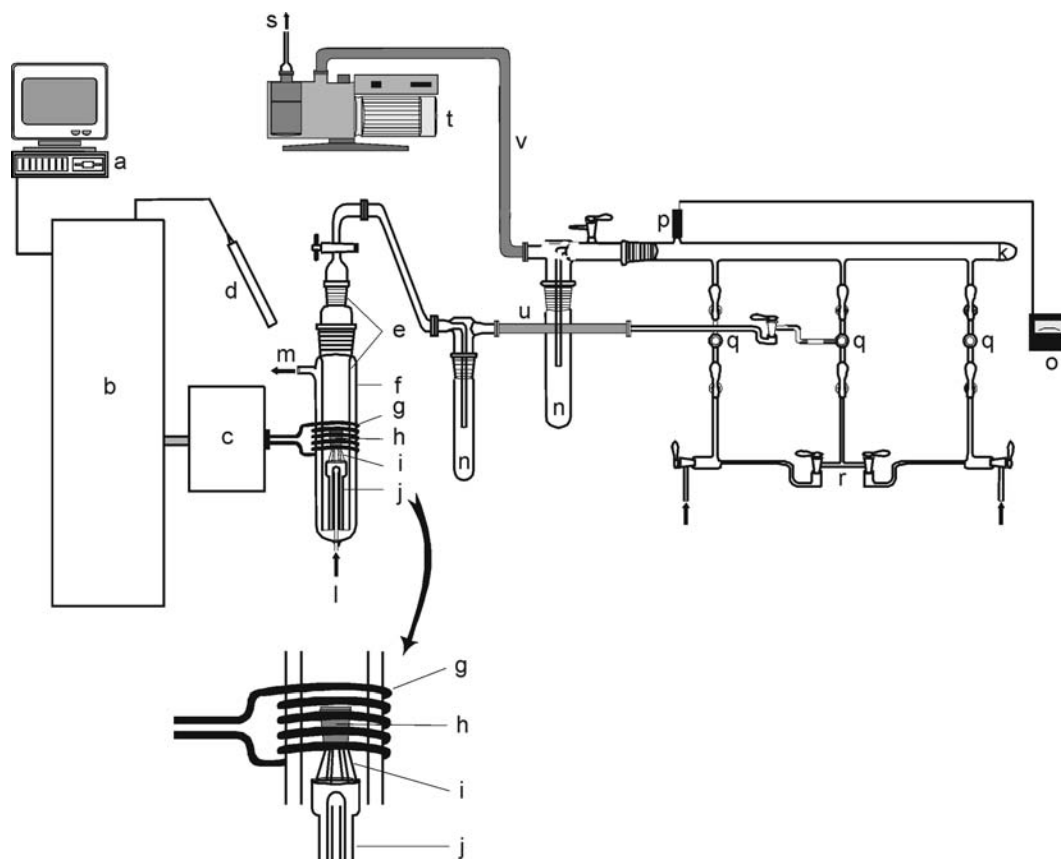
**Abbildung 1-1:** links: Ströhlein Instruments Rohröfen; rechts: Hochtemperatur-Rohröfen „Adam“ der Firma Linn High Therm GmbH.

### 1.3 Hochfrequenzofenanlage

Da die Darstellung von Nitridosilicaten, Sionen oder auch Sialonen im Allgemeinen sehr hohe Reaktionstemperaturen verlangt, wurde der Großteil der Synthesen in einem so genannten Hochfrequenzofen unter Nutzung der induktiven Erwärmung durchgeführt. Hiermit konnten nicht nur sehr hohe Temperaturen im Tiegel erhalten (bis zu 2200 °C), sondern diese Temperaturen auch mit hohen Heizraten (ca. 200 °C / min) schnell erreicht werden. So war es möglich, sehr flexibel unterschiedliche Heizrampen zu realisieren.

#### 1.3.1 Aufbau und Funktionsweise

Der Aufbau der Hochfrequenzofenanlage ist in Abbildung 1-2 skizziert. Das Herzstück stellt der Hochfrequenzgenerator (Typ IG 10/200 HY, Fritz Hüttinger Elektronik GmbH, Freiburg) dar. Technische Daten hierzu sind in Tabelle 1-1 zusammengefasst. Der Generator ist mit einem Steuerrechner zur Eingabe des Temperaturprogramms sowie dem Außenschwingkreis verbunden. Die hier erzeugten elektromagnetischen Wechselfelder induzieren mit Hilfe einer wassergekühlten Cu-Induktionsspule in einem metallisch leitenden Tiegel Wirbelströme. Die Elektronenbewegung im Tiegelmateriale führt wegen dessen ohmschen Widerstandes zu einer Aufheizung und so indirekt auch zu einer Erhitzung der Edukte.



**Abbildung 1-2:** Aufbau der Hochfrequenzofenanlage; a Steuerrechner, b Hochfrequenzgenerator, c Außenschwingkreis, d Infrarot-Strahlungs-pyrometer, e Kieselglasreaktor, f Kühlmantel aus Duranglas, g Induktions-spule, h Tiegel, i Tiegelständer, j Kieselglassockel, k Vakuumstrang, l Kühlwasserzulauf, m Kühlwasserablauf, n Kühlfalle, o Druckanzeige, p Drucksensor, q Abgriffe, r Gasverteiler, s zur Abluft, t Drehschieberpumpe, u / v Metallbalgenschlauch. in Anlehnung an [18]

**Tabelle 1-1:** Technische Daten des Hochfrequenzgenerators Typ IG 10 / 200 HY

Klemmenleistung	12 kW
Netzspannung	400 V
Netzfrequenz	50 Hz
Arbeitsfrequenz	200 kHz
Kühlwasserbedarf (bei 4 bar Druck)	ca. 8 l / min
Oszillatroröhre ITK 12-1	Heizspannung 5.8 V
	Heizstrom 145 A



Als Tiegelmateriale wurde hier fast ausschließlich Wolfram verwendet, da dieses Metall einen sehr hohen Schmelzpunkt von 3410 °C besitzt und sich inert gegenüber den eingesetzten Chemikalien verhält. Neben Wolfram- standen auch Graphittiegel zur Verfügung, die jedoch aufgrund der schwierigen Reinigung und Nachteilen in der Produktisolierung nicht verwendet wurden. Außerdem kamen für bestimmte Reaktionen Tantal-Ampullen (Schmpkt. (Ta) = 2996 °C) zum Einsatz. Diese wurden vor allem dann verwendet, wenn eine Verflüchtigung bestimmter Edukte (z.B. Metalle) aus dem Reaktionsgemenge unterbunden werden musste, um die Bildung etwaiger Nebenprodukte durch Änderung der Ausgangszusammensetzung zu unterdrücken.



**Abbildung 1-3:** Links: HF-Anlage mit Hochfrequenzgenerator, Außenschwingkreis und Induktionsspule mit glühendem Tiegel. Rechts: Vergrößerte Aufnahme des Reaktors bei Tiegelttemperaturen von etwa 1600 °C.

Der Tiegel bzw. die Ampulle steht auf einem Ständer, der aus Wolfram gefertigt ist und sich auf einem Kieselglassockel befindet. Wie in dem vergrößerten Ausschnitt in Abbildung 1-2 sowie in den Fotografien in Abbildung 1-3 zu sehen ist, befindet sich der Tiegel in einem Kieselglasreaktor, der temperaturbeständiger als Duranglas ist. Der Reaktor ist wiederum von einem einfachen Glasmantel umgeben. So kann ein Kühlwasserstrom (ca. 150 l/h) den Reaktor umspülen und diesen vor der vom Tiegel abgestrahlten Hitze schützen. Damit wird erreicht, dass innerhalb eines sehr begrenzten Raums große Temperaturunterschiede realisiert werden können und sich mit Hilfe der Schutzgastechnik der Zugang zu Hochtemperaturmaterialien erschließen lässt. <sup>[19, 20]</sup> Der Reaktorinnenraum ist über eine Kühlfalle mit der Vollglasvakuum-Schutzgasanlage, die in Abschnitt 1.4 beschrieben ist, verbunden. Die Temperatur des Tiegels wird mit einem Infrarot-Strahlungspyrometer vom Typ TMRS 485-2-d



(Dr. Georg Maurer GmbH, Kohlberg; Messbereich: 670 – 3045 °C) gemessen. Das Pyrometer wird mittels eines Lichtkegels ausgerichtet und kann so die Infrarotstrahlung erfassen, die vom Tiegel abgegeben wird.

### ***1.3.2 Durchführung von Synthesen im HF-Ofen***

Eine typische Synthese in Wolfram-Tiegeln wurde wie folgt durchgeführt. Zuerst wurde der Tiegel (Höhe mit Deckel: 3.0 cm, Innendurchmesser: 1.8 (unten) bis 2.4 cm (oben), Wandstärke: 0.6 cm) von Rückständen der vorhergehenden Reaktion befreit. Da die dargestellten Nitrido- und Oxonitridosilicate sehr beständig gegenüber gängigen Chemikalien, Säuren und Basen sind, wurde die Reinigung mechanisch mit Hilfe einer Bohrmaschine (Typ: MSh 636-1, 150 W, 33500 Umdrehungen / min, Fa. Fein GmbH & Co. KG, Stuttgart) und mit diamantbeschichteten Bohrern (60x6 bzw. 60x3 mm, Wendt GmbH, Meerbusch) durchgeführt. Nach dem Ausbohren und Waschen folgte das Ausheizen des Tiegels im HF-Ofen bei bis zu 2000 °C im Vakuum ( $1 \cdot 10^{-3}$  mbar).

Im Gegensatz zu den Wolfram-Tiegeln konnten die Tantal-Ampullen nicht mehrfach verwendet werden. Die Ampullen wurden aus entfetteten Ta-Rohren (Durchmesser 0.9 cm, Wandstärke ca. 0.5 mm) gefertigt. Nach dem Zurechtschneiden der Behälter auf etwa 3 cm Länge wurden sie mit Ta-Deckeln (gestanzt aus Ta-Folie) im Lichtbogen verschweißt. Dazu wurde ein Röhrchen in eine Halterung eingespannt, welche wiederum in einen wassergekühlten Kupfertiegel gestellt wurde. Dieser als Anode fungierende Tiegel befindet sich in einem evakuierbaren Probenraum aus Duranglas und ist zusätzlich von einem hitzebeständigen Kieselglasrohr umgeben. Verschweißt wurden die Werkstücke mittels einer Wolfram-Schweißelektrode bei etwa 800 mbar Argon-Druck. Die Spannung liefert dabei ein handelsüblicher Schweißgenerator (Typ Handy-TIG 210 DC, Fa. Lorch; max. 180 A Schweißstrom), dessen Leistung stufenlos mit einem Fußpedal reguliert werden konnte. Anschließend wurden die nun halb verschlossenen Ampullen mit einem Gemisch aus konzentrierter Fluss- und Salpetersäure (Verhältnis etwa 1 : 10) angeätzt, um so die Oberfläche von einer vorhandenen Oxidschicht zu befreien.

Waren die Reaktionsgefäße soweit vorbereitet, konnten die Ausgangsstoffe der Reaktion in der Glove-Box eingewogen werden. Die Ansatzgröße lag in etwa bei Einwaagen von 50 bis 300 mg. Mittels eines Transportgefäßes konnte der Tiegel anschließend zum Ofen

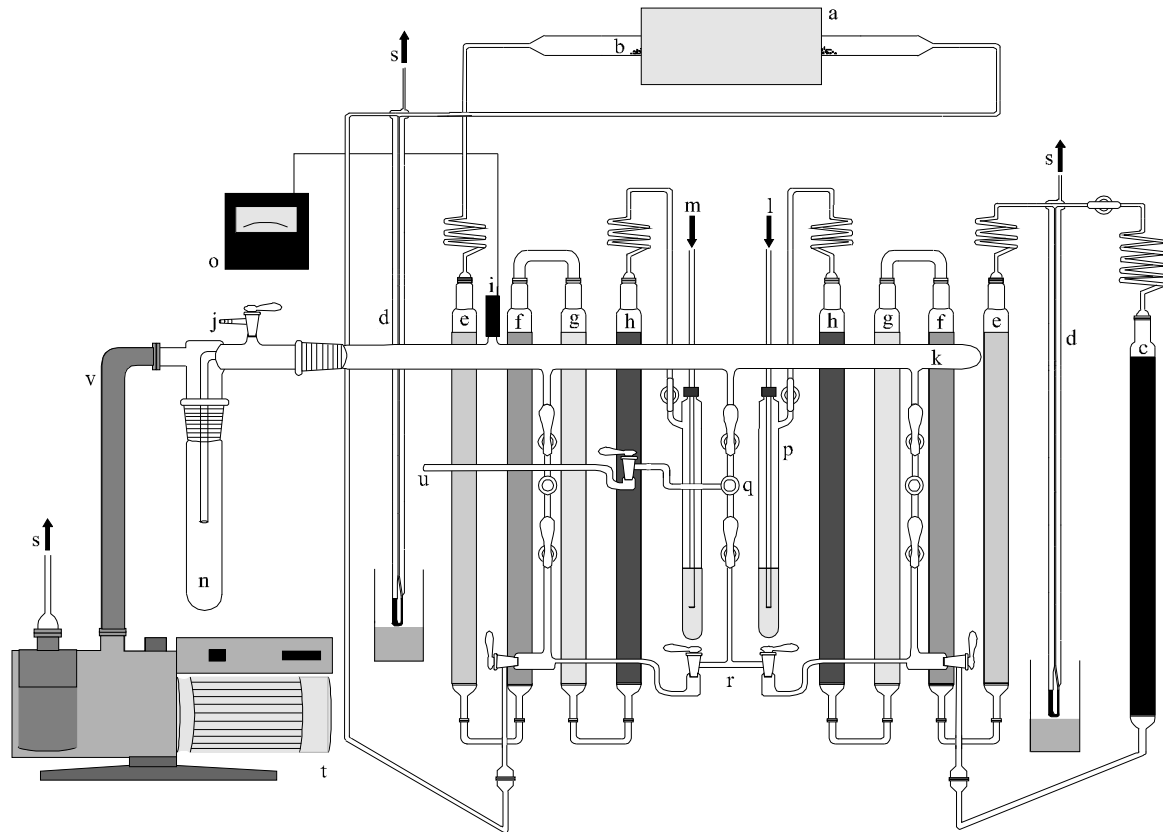
bzw. die Ampulle zunächst zum Verschweißen der zweiten Öffnung unter Sauerstoffausschluss überführt werden. Nachdem das Reaktionsgefäß auf dem Tiegelständer mittig innerhalb der Spule platziert und der Reaktorraum mindestens dreimal evakuiert ( $p \leq 5 \cdot 10^{-3}$  mbar) und wieder mit Stickstoff geflutet wurde, konnte das Temperaturprogramm des HF-Ofens gestartet werden. Im Falle des offenen Systems (W-Tiegel) fand die Reaktion unter leichtem Stickstoffüberdruck statt. Bei Verwendung der Ampullen wurde Argon-Schutzgas verwendet, da Tantal mit Stickstoff bei Temperaturen ab etwa 800 °C zu Ta<sub>2</sub>N<sup>[21]</sup> bzw. ab 1200 °C zu TaN<sup>[22]</sup> reagieren würde.

#### 1.4 Kombinierte Vollglasvakuum-Schutzgasanlage

Da die Nitridosilicatsynthese zur Verhinderung von Oxidation des Tiegelmaterials oder der Edukte unter Stickstoff- bzw. Argonatmosphäre durchgeführt werden musste, stand zur Reinigung der Gase eine Vollglasapparatur zur Verfügung, die in Abbildung 1-4 abgebildet ist. Sie ist in zwei Teile gegliedert. Im Vakuumbereich ist eine Drehschieberpumpe (Typ RZ 8, max.  $4 \cdot 10^{-4}$  mbar, Fa. Vacuubrand, Wertheim) über eine Kühlfalle mit dem Vakuumstrang verbunden. Der Druck wird über ein digitales Messgerät (VAP 5, Fa. Vacuubrand, Wertheim) mit Drucksensor (Typ TPR 010, Fa. Vacuubrand, Wertheim) bestimmt.

Die Schutzgase durchlaufen einen Trocknungs- und Reinigungsbereich, um eventuell vorhandene Spuren von Wasser und Sauerstoff zu entfernen. Dazu wird das Argon bzw. der Stickstoff (Reinheiten und Bezugsquelle siehe Tabelle 4-1 in Kapitel 4.1) je über einen mit Paraffin gefüllten Blasenähler durch vier Säulen geleitet. Diese enthalten Blaugel (Feuchtigkeitsindikator; Fa. Merck, Darmstadt), sowie KOH-Plätzchen ( $\geq 85$  %, Fa. Merck, Darmstadt), Molekularsieb (Porenweite 4 Å, Fluka Chemie AG, Buchs) und Phosphor-pentoxid (Granulat,  $\geq 99$  %, Carl Roth GmbH, Karlsruhe). Das P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ist mit Bimsstein vermengt, um ein Zusammenkleben bei Feuchtigkeitseintritt und somit eine Verstopfung der Säule zu verhindern. Anschließend strömt das Argon über einen Titanschwamm (Reinheit: 99.5 %, Korngröße  $\leq 0.8$  cm, Johnson Matthey GmbH, Karlsruhe), der in einem Röhrenofen auf etwa 800 °C erhitzt wird, wodurch Sauerstoff- und Stickstoffreste aus dem Gasstrom entfernt werden. Der Stickstoff wurde zur Eliminierung von Sauerstoffspuren über einen aktivierten BTS-Katalysator (Fluka Chemie AG, Buchs) geleitet. Schließlich passieren beide

Gase ein Quecksilberüberdruckventil, durch das ein eventueller Gasüberdruck über Ableitungsstücke entweichen kann.



**Abbildung 1-4:** Kombinierte Vollglasvakuum- / Schutzgasanlage; a Röhrenofen, b Titanschwamm, c Säule mit BTS-Katalysator, d Quecksilber-Überdruckventil, e Säule mit Phosphorpentoxid / Bimsstein, f Säule mit Molekularsieb (Porenweite 4 Å), g Säule mit KOH-Plätzchen, h Säule mit Kieselgel, i Drucksensor, j Belüftungshahn, k Vakuumstrang, l Zuleitung für N<sub>2</sub>, m Zuleitung für Ar, n Kühlfalle, o Druckanzeige, p Blasenzähler mit Paraffin, q Abgriffe, r Gasverteilerstrang, s zur Abluft, t Drehschieberpumpe, u Verzweigung zur Hochfrequenzanlage, v Metallbalgenschlauch. <sup>[18]</sup>

## 2 Analytische Untersuchungsmethoden

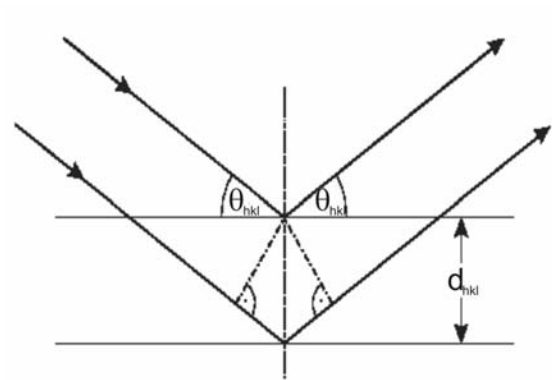
### 2.1 Röntgenbeugung

#### 2.1.1 Röntgenbeugung und Kristallstrukturanalyse

Da die Einkristallstrukturanalyse die wichtigste Strukturuntersuchungsmethode in dieser Arbeit ist, soll kurz auf deren Grundlagen eingegangen werden. [23, 24]

Um Röntgenstrahlung zu beugen, benötigt man ein Gitter mit Dimensionen, die in der Größenordnung der Wellenlänge liegen.

In der Röntgendiffraktometrie werden vorzugsweise Kupfer- und Molybdänstrahlung mit Wellenlängen der  $K\alpha_1$ -Linien von 154.18 bzw. 71.07 pm verwendet. In diesem Bereich befinden sich auch die Gitterebenenabstände von organischen und anorganischen Kristallen. Die periodisch angeordneten Atome und Ionen innerhalb eines Kristalls dienen somit als dreidimensionales Beugungsgitter für die Lichtwellen. Um konstruktive Interferenz, d.h. ein Schwingen in gleicher Phase, zu erreichen, muss die Wegdifferenz zwischen zwei Wellen ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge sein. Hieraus ergibt sich die zentrale *Bragg'sche* Gleichung der Röntgenbeugung (Gl. 2-1), die durch Abbildung 2-1 nochmals verdeutlicht wird.



**Abbildung 2-1:** Beugungssituation zur Veranschaulichung der Bragg'schen Gleichung.

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} \quad (\text{Gl. 2-1})$$

Durch diese Gleichung wird der Netzebenenabstand  $d_{hkl}$  mit dem Beugungswinkel  $\theta_{hkl}$  in Bezug gesetzt. Für die Gesamtintensität  $I_{hkl}$  aller in die Richtung eines  $hkl$ -Reflexes gebeugter Wellen gilt folgende Proportionalitätsbeziehung (Gl. 2-2):

$$I_{hkl} \propto L \cdot P \cdot |F_{hkl}|^2 \quad (\text{Gl. 2-2})$$

( $L$  = Lorentzfaktor,  $P$  = Polarisationsfaktor,  $F_{hkl}$  = Strukturfaktor)

Der Strukturfaktor  $F_{hkl}$  hängt sowohl von der Position eines Atoms als auch von dessen Streufaktor  $f_j$  ab, wobei die Summe über alle  $j$  Atome in der Elementarzelle gebildet wird:

$$F_{hkl} = \sum_j f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (\text{Gl. 2-3})$$

( $x_j, y_j, z_j$  = Atomkoordinaten)

Aus Gleichung 2-2 folgt, dass der Strukturfaktor  $F_{hkl}$  proportional zur Reflexintensität  $I_{hkl}$  ist. Bei Kenntnis von  $F_{hkl}$  kann dann durch eine Fourier-Synthese wieder die Elektronendichtefunktion  $\rho_{xyz}$ , also die Elektronendichteverteilung in der asymmetrischen Einheit und somit letztlich die Kristallstruktur, zurückberechnet werden: [24]

$$\rho_{xyz} = \frac{1}{V} \sum_{hkl} F_{hkl} \cdot e^{-2\pi i(hx + ky + lz)} \quad (\text{Gl. 2-4})$$

Aus den gemessenen Intensitäten lässt sich jedoch nur der Betrag der Strukturfaktoren berechnen, die Phase ist verloren gegangen. Dieses Phasenproblem kann meist mit so genannten *Direkten Methoden* oder der *Patterson-Methode* gelöst werden. [25, 26]

Die Verfeinerung des Atommodells erfolgt über die Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Weitere Atome werden mit Hilfe von Differenz-Fourier-Synthesen den Restelextronendichtemaxima zugeordnet und ebenfalls verfeinert.

Prinzipiell lässt sich solch eine Kristallstrukturaufklärung nicht nur mittels der Röntgendiffraktometrie, sondern z.B. auch mit Neutronen- oder in Ausnahmefällen mit Elektronenbeugung durchführen. Im Hinblick hierauf wird in Kapitel 2.7 und 10.1 auf die hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) noch etwas näher eingegangen.

### 2.1.2 Röntgenbeugung an Pulvern

Pulverdiffraktometrische Messungen zur Identifizierung der synthetisierten Substanzen wurden mit Cu-K $\alpha_1$ - oder Mo-K $\alpha_1$ -Strahlung durchgeführt. Die Monochromatisierung erfolgte durch gebogene Ge(111)-Monochromatoren. Gemessen wurde in Debye-Scherrer-Geometrie auf STADI P Transmissionsdiffraktometern (Fa. STOE & Cie, Darmstadt) mit ortsempfindlichen Detektoren (PSD). Dazu wurden die in einem Achatmörser fein

zerriebenen Pulverproben meist in eine Glaskapillare (Außendurchmesser max. 0.3 mm, Fa. Hilgenberg, Malsfeld) gefüllt. Seltener kamen auch Flächenpräparate zur Anwendung, bei denen die Substanz zwischen zwei Acetatfolien aufgetragen und dann in einen Flächenträger eingespannt wird.

### **2.1.3 Einkristalldiffraktometrie**

Ausreichend große Einkristalle neuer Verbindungen wurden mittels Einkristalldiffraktometrie untersucht. Dafür sollten die Kristalle in etwa eine Größe von zehn bis 500  $\mu\text{m}$  besitzen. Zunächst wurden unter dem Lichtmikroskop mit Hilfe eines Polarisationsfilters ausreichend große Kristalle ausgewählt und zur Überprüfung der Qualität auf einem Glasfaden mit Bienenwachs oder Zweikomponentenkleber fixiert, in einen Goniometerkopf eingespannt und dann auf eine Röntgenkamera (Buerger Precession / Rotation Goniometer 205 / 206, Huber Diffraktionstechnik GmbH, Rimsting) montiert. Dann bestrahlt man den Kristall mit „weißer“ Molybdän-Röntgenstrahlung (Siemens Röntgengenerator Kristalloflex 760, Spannung 50 kV, Röhrenstrom 35 mA). Die gebeugten Strahlen erzeugen ein Interferenzmuster („*Laue*-Kreise“) auf einer Imaging Plate, einer mit einer photostimulierbaren Verbindung (z.B. BaFX:Eu<sup>2+</sup>, X = Cl, Br, I) beschichteten Platte. Ausgelesen wird diese mittels eines Laserscanners (BAS-2500 Bio Imaging Analyser, Fuji Photo Film Corporation, Japan) und kann so nach dem Löschvorgang mittels Leuchtstoffröhren immer wieder verwendet werden.

Die Datensammlung der so ausgewählten Einkristalle erfolgte auf Einkristalldiffraktometern mit Flächendetektoren (STOE IPDS, Fa. STOE, Darmstadt bzw. Enraf-Nonius Kappa-CCD Diffraktometer mit Drehanode, Fa. Bruker Nonius, Karlsruhe). An beiden Diffraktometern wurde Mo-K $\alpha$ -Strahlung verwendet.

### **2.1.4 Verwendete Programme**

Zur Auswertung der Imaging Plates wurde das Programm Tina (Version 2.10g, raytest Isotopenmessgeräte GmbH) verwendet. Die Pulverdiffraktogramme wurden mit dem Programmpaket STOE WinXPOW (Version 1.08, STOE & Cie GmbH) aufgenommen und

bearbeitet. Dabei wurden die Rietveldverfeinerungen mit Hilfe des Programms GSAS (General Structure Analysis System, R. B. von Dreele, A. C. Larson, University of California, 2001) durchgeführt. [27]

Die Datenreduktion und Absorptionskorrektur der Einkristalldaten erfolgte mit den Programmen X-RED (Version 1.09) und X-SHAPE (Version 1.05; beide STOE & Cie GmbH). Zur Strukturlösung und -verfeinerung stand das Programmpaket SHELXTL [28] zur Verfügung. Die Grafiken zur Veranschaulichung der Kristallstrukturen, die in dieser Arbeit vorgestellt werden, wurden mit dem Programm Diamond (Version 3.0c, Crystal Impact GbR, Bonn) angefertigt.

## 2.2 Rasterelektronenmikroskopie und EDX

Zur Untersuchung der Morphologie, also Kristallform, Tracht und Habitus wurden Einkristalle bzw. Pulverproben unter einem Rasterelektronenmikroskop (JSM-6500F mit Feldemissionsquelle, Fa. Jeol, USA; Auflösung max. 1.5 nm) untersucht.

Mittels der energiedispersiven Röntgenanalyse (EDX) konnten Röntgenspektren gemessen werden, um die Elementverteilung sowie die atomare Zusammensetzung der Verbindungen zu bestimmen. (EDX-Detektor: Modell 7418, Oxford Instruments). Die im Elektronenmikroskop mit einigen keV beschleunigten Primärelektronen schlagen hierbei Elektronen aus der K-, L- oder M-Schale eines Atoms der betrachteten Substanz heraus, wobei die Energie der Elektronen größer als die Ionisierungsenergie sein muss. Die entstandene Elektronenlücke wird sofort durch ein Elektron einer höheren Schale aufgefüllt. Dieses gibt dabei einen Röntgenquant mit für das betreffende Element charakteristischer Energie ab. Daneben werden durch elastische und inelastische Stöße sog. Rückstreu- und Sekundärelektronen detektiert, die für topologische und morphologische Untersuchungen herangezogen werden können. Um möglichst genaue Elementanalysen zu erhalten, ist es erforderlich, dass die bestrahlte Fläche senkrecht zum Elektronenstrahl liegt. Da dies bei nicht durch Schleifen und Einbetten präparierten Proben nur selten exakt zutrifft, können hier die Messungen nur als semiquantitativ betrachtet werden. Außerdem ist die Analyse tendenziell umso ungenauer, je leichter das zu bestimmende Element ist. Tabelle 2-1 zeigt die Fehlergrenzen in Abhängigkeit von der Konzentration  $c$  des untersuchten Elements bei konventionellen EDX-Analysen auf:

**Tabelle 2-1:** Fehlergrenzen bei EDX-Analysen nach Lit. <sup>[29]</sup> für Elemente schwerer als Natrium

Konzentration $c$ eines Elements in der Probe	Zu erwartender relativer Fehler	Maximaler absoluter Fehler in der Mitte des Konzentrations-Bereichs
$50 \% \leq c \leq 100 \%$	1 – 5 %	$71.25 \% \leq c \leq 78.75 \%$
$10 \% \leq c \leq 50 \%$	5 – 10 %	$27 \% \leq c \leq 33 \%$
$1 \% \leq c \leq 10 \%$	10 – 70 %	$1.5 \% \leq c \leq 8.5 \%$
$c \leq 1 \%$	> 70 %	<i>beliebig</i>

Zur Probenvorbereitung für die EDX-Analyse wurde die zu untersuchende Substanz unter dem Lichtmikroskop mit Hilfe eines Heißklebers (Pattex, Fa. Henkel, Düsseldorf) oder Kohlenstoffplättchen (Fa. Plano, Wetzlar) auf einem Probenträger aus Messing aufgeklebt. Anschließend wurde sie mit einer dünnen Schicht (ca. 0.5-1.5 nm) Kohlenstoff bedampft, um die Leitfähigkeit der Probe zu gewährleisten und somit Aufladungseffekte bei der Elektronenbestrahlung, die die Messergebnisse verfälschen könnten, zu vermeiden (Sputter-Gerät BAL-TEC MED 020, Fa. BAL-TEC AG, Balzers, Niederlande). Die Datensammlung und -auswertung erfolgte mit dem Programmpaket INCA (Version 4.02, Oxford Instruments Analytical Limited, 1998-2002).

### 2.3 Elementaranalyse

Die hergestellten Verbindungen wurden nicht nur mit Hilfe von EDX-Analysen, sondern z.T. auch mittels quantitativer Elementaranalyse charakterisiert. Nach dem Aufschluss der Feststoffe konnte die Analyse mittels ICP-OES (optische Emissionsspektroskopie mit Anregung durch ein induktiv gekoppeltes Plasma) durchgeführt werden (VARIAN-VISTA Simultan-Spektrometer, Fa. Varian, Inc., USA). Dabei bildet die Lösung der zu bestimmenden Substanz in einem Zerstäuber mit Argon ein leicht ionisierbares Aerosol, das mit einem Plasmabrenner erhitzt wird. Mittels einer Induktionsspule wird ein hochfrequentes Feld erzeugt, durch das die einzelnen Elemente angeregt werden und Licht charakteristischer Wellenlängen aussenden. Durch Messung der Intensität dieser Strahlung kann der Gehalt des Elements bestimmt werden.

Zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung, besonders in Bezug auf das O/N-Verhältnis in Oxonitridosilicaten, wurden ausgewählte Proben zusätzlich beim Mikroanalyti-



schen Labor Pascher (Remagen) untersucht. Stickstoff wird dabei nach *Dumas* bestimmt: Die bei der Verbrennung der Probe im Sauerstoffstrom entstehenden Reaktionsgase werden über Kupferoxid und anschließend unter Verwendung von CO<sub>2</sub> als Trägergas über metallisches Kupfer geleitet. Dabei werden die Stickoxide zu N<sub>2</sub> reduziert und der Sauerstoff gebunden. Entstandene saure Gase sowie das CO<sub>2</sub> werden mit Kalilauge entfernt und der Stickstoff in einem Azotometer volumetrisch bestimmt. Die Messung des Sauerstoffgehalts beruht auf dem Schmelzen der in einer Graphitkapsel befindlichen Probe im Vakuum und anschließender Bestimmung der IR-Absorption des entstandenen Kohlenmonoxids.

## 2.4 Festkörper-NMR-Spektroskopie

Ein wichtiges Werkzeug für die Strukturanalyse von Festkörpern ist neben der Röntgenstrukturanalyse (vgl. Kap. 2.1) die Kernresonanz-Spektroskopie von Festkörpern, vor allem bei der Untersuchung der Nahordnung und Anordnung der Atome in amorphen Festkörpern und Gläsern.<sup>[30, 31]</sup> Dabei ermöglichen moderne Festkörper-NMR-Techniken mittlerweile die Aufnahme von Spektren mit Auflösungen, die an die hochauflösenden Flüssig-NMR-Aufnahmen heranreichen.<sup>[32]</sup> In diesem Bezug ist die Methode des *Magic Angle Spinning* (MAS) zu nennen. Hierbei rotiert eine polykristalline Pulverprobe im sog. magischen Winkel von 54.74° relativ zum statischen Magnetfeld. Dadurch geht die dipolare Kopplung (Wechselwirkung zwischen Magnetfeldern, die von benachbarten Kernspins erzeugt werden) gegen null und die Anisotropie der chemischen Verschiebung verschwindet oft vollständig. So sind gut aufgelöste Signale im Spektrum zu erreichen.

Mit der Festkörper-NMR-Spektroskopie lassen sich durch unterschiedlichste Messmethoden und Pulsfolgen z.B. Kernabstände, anisotrope Wechselwirkungen, Torsionswinkel oder moleküldynamische Prozesse messen. In dieser Arbeit wurde das Augenmerk ausschließlich auf den <sup>29</sup>Si-Kern (Kernspin  $I = \frac{1}{2}$ ) gerichtet. Hier besteht allerdings das Problem, dass die relative Häufigkeit dieses NMR-aktiven Isotops nur bei etwa 4.7 % liegt.<sup>[33]</sup> Die im Vergleich zu <sup>1</sup>H geringe Empfindlichkeit ist auch auf das kleinere gyromagnetische Verhältnis von  $\gamma = -5.3188 \cdot 10^7 \text{ radT}^{-1}\text{s}^{-1}$  zurückzuführen (magnetisches Moment  $\mu/\mu_n = -0.96174$ , NMR-Frequenz  $\Xi = 19.867184 \text{ MHz}$ ). Ein weiteres Problem bei der Messung von <sup>29</sup>Si-Kernen im Festkörper ist die meist relativ lange Relaxationszeit, also die Abklingzeit der Magnetisierung, die bei Verbindungen in dieser Arbeit z.T. über 128000 Sekunden betrug und

somit entsprechend lange Messzeiten verursachte. Die Relaxationszeit kann allerdings verkürzt werden, indem man die Verbindung mit 1 - 2 % eines paramagnetischen Seltenerdmetalls dotiert. Die ungepaarten Elektronen z.B. der  $\text{Eu}^{2+}$ -Ionen können dann mit den Kernspins der angeregten Si-Kerne koppeln und bewirken somit einen zusätzlichen Relaxationsmechanismus ( $\rightarrow$  „paramagnetische Relaxationsbeschleuniger“). Das Phänomen wurde u. a. am System  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$  untersucht.<sup>[34, 35]</sup> Hier wurden die  $^{89}\text{Y}$ -Resonanzen bestimmten kristallographischen Lagen aufgrund der verschiedenen Relaxationszeiten resultierend aus unterschiedlichen Y-Eu-Abständen innerhalb der Kristallstruktur zugeordnet.

Die  $^{29}\text{Si}$ -Festkörper-MAS-NMR-spektroskopischen Untersuchungen wurden mit Hilfe eines konventionellen Impuls-Spektrometers (Bruker DSX Avance 500 FT) mit einem supraleitenden Kryomagneteten (äußeres magnetisches Feld: 11.4 T) durchgeführt. Die Aufnahme der MAS-Spektren erfolgte mit einem kommerziellen Doppelresonanz-Probenkopf (Bruker), der mit  $\text{ZrO}_2$ -Rotoren ( $\varnothing$  4 mm, Länge 18 mm) betrieben wurde. In diese Rotoren wurde die fein gemörserte Pulverprobe (etwa zwischen 100 und 200 mg) eingefüllt. Als Referenz für  $^{29}\text{Si}$ -Messungen diente Tetramethylsilan (TMS).

Zur Anpassung und Integration der Resonanz-Signale wurde das Programm Origin (Version 6.1, OriginLab Corporation Northampton, 1991-2000) verwendet.

## 2.5 Schwingungsspektroskopie

Die Infrarotspektroskopie eignet sich gut zur Charakterisierung von Molekülverbindungen, da hier etwa typische Streck- oder Deformationsschwingungen durch Vergleich mit Datenbanken meist recht zuverlässig zugeordnet werden können. Bei Festkörperstrukturen, die z.B. aus hoch vernetzten kovalenten Gerüsten aufgebaut sind, ist die Zuordnung einer Absorptionsbande zu einer bestimmten Schwingung oft sehr schwierig. Trotzdem gibt es in der Literatur Beispiele, in etwa die Gitterdynamik der Oxonitridosilicate durch eine Gegenüberstellung von gemessenen und berechneten Spektren zu untersuchen.<sup>[36]</sup> Auch lässt sich die Bindungsstärke und Koordinationssphäre von Stickstoff bzw. Sauerstoff und Silicium in Sionen z.T. mit bestimmten Absorptionsbanden in Verbindung bringen.<sup>[37]</sup>

Die zu untersuchenden Proben wurden in einer transparenten KBr-Matrix gegen eine entsprechende Referenz in Transmissionsgeometrie vermessen. Die Absorptionslücke von Kaliumbromid erlaubte hier einen Messbereich von etwa  $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ . Etwa 0.5 mg der

festen Substanz wurden mit 300 mg getrocknetem Kaliumbromid in einer Glove-Box unter Argonatmosphäre mit Hilfe eines Achatmörser fein zerrieben. Danach wurde das Pulvergemenge bei einer Presslast von 10 t zu Pellets ( $\varnothing$  ca. 1 cm) gepresst. Zur Aufnahme der Spektren wurde ein evakuierbares IR-Spektrometer (IFS 66v/S mit Raman-Modul FRA 106/S, Fa. Bruker Optik GmbH, Ettlingen) verwendet und die Daten mit dem Programm OPUS (Version 3.10, Bruker Optik GmbH, 1997-2000) ausgewertet.

## 2.6 Lumineszenzuntersuchungen

Alle Messungen bezüglich der Lumineszenz von seltenerd-dotierten Silicaten wurden in den Philips Forschungslaboratorien, Aachen durchgeführt. Folgende Geräte standen zur Verfügung:

Für die Messung der Quantenausbeuten sowie der Anregungs- und Emissionsspektren wurde ein Spektrometersystem mit 150 W Xenonlampe, zwei 500 mm Czerny-Turner Monochromatoren, 1800 l/mm Gittern, und 250/500 nm Leuchten mit einem spektralen Messbereich von 230 bis 820 nm verwendet. Reflektionsmessungen wurden mit einem modifizierten Edinburgh Inst. FS920 System durchgeführt. Die weiteren UV-Spektren wurden mit einem abgewandelten Edinburgh Inst. FS900 System mit 150 W Xe-Lampe (Standard-Anregung), 100 W D<sub>2</sub>-Lampe (VUV-Anregung) und high-power-LED-Probenkammer aufgenommen. Insgesamt konnte hiermit ein spektraler Messbereich von 210 bis 1700 nm abgedeckt werden. Mit speziellen Zusätzen (z.B. 230 - 250 nm Blitzlichtlampen, Heizaufsätzen, usw.) konnten hiermit zusätzlich Abklingzeiten und das „*Thermal-Quenching*“-Verhalten der Phosphore (vgl. Kapitel 3.2) bestimmt werden.

## 2.7 Transmissionselektronenmikroskopie

Zur Untersuchung der Realstruktur des Oxonitridosilicats  $\text{EuSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  (siehe Kapitel 10.2) wurden ausgedehnte Messungen am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart, durchgeführt. Für die Elektronenbeugungsaufnahmen (SAD, *selected area diffraction*) und Hochauflösungsabbildungen stand hier ein Transmissionselektronenmikroskop der Firma Philips (Modell CM30/ST) mit LaB<sub>6</sub>-Kathode (Beschleunigungsspannung

300 keV) zur Verfügung, dessen Punktauflösungsvermögen bei 1.9 Å lag. Über eine Fernsehkamera konnten die Hochauflösungsbilder (standardmäßig etwa 550000fache Vergrößerung) auf einem Monitor betrachtet oder auch mittels einer CCD-Kamera (Fa. Gatan) aufgenommen werden. Die sphärische Abberationskonstante  $C_s$  des Geräts betrug 1.15 mm, die Defokusunschärfe  $\Delta$  war 7 nm und die Strahlkonvergenz  $\alpha = 1.2$  mrad.

Die fein gemörserte Pulverprobe wurde auf ein engmaschiges Kupfernetz, das mit einer netzartigen amorphen Kohlenstoffschicht belegt ist (Fa. Plano), aufgebracht, sodass die mikroskopisch kleinen Kristallite in unterschiedlichsten Orientierungen untersucht werden konnten. Dabei wurden ausschließlich die dünnen Randbereiche der Kristalle durchstrahlt, um dynamische Streueffekte möglichst gering zu halten. Die Analyse und Interpretation der Beugungsbilder sowie die Berechnung der Simulationen wurde mit dem EMS Programmpaket durchgeführt.<sup>[38]</sup> Zur Auswertung der Bilddaten inklusive der Berechnung der Fourier-Transformierten der Abbildungen fand das Programm Digital Micrograph (Version 2.5.4, Fa. Gatan, 1991) Anwendung. Weitere Einzelheiten zum Ablauf der Messungen, deren Auswertung und zur Erstellung der nötigen Simulationen sind in Kapitel 10.1 dargestellt.

## 2.8 Gitterenergie-Berechnungen<sup>[39, 40]</sup>

Um den Madelung-Anteil der Gitterenergie, also die elektrostatischen Wechselwirkungen der Ionen im Kristallgitter, zu berechnen, wurde das Programm MAPLE verwendet.<sup>[41]</sup> Bei dieser Betrachtung einer Kristallstruktur spielen hauptsächlich Ladung und Abstand der Ionen voneinander in Zusammenhang mit den Koordinationszahlen eine Rolle. Aus den Strukturdaten erhält man die partiellen MAPLE-Werte für jede kristallographische Lage sowie einen Gesamt-MAPLE-Wert für die Verbindung. MAPLE-Werte sind mit recht hoher Genauigkeit additiv, d.h. die Summe der Gesamt-MAPLE-Werte der formalen Edukte kann mit dem Gesamt-MAPLE-Wert des Produkts verglichen werden.

### 3 Leuchtdioden – die Lichtquelle der Zukunft

#### 3.1 Erzeugung von weißem Licht mit Hilfe von LEDs

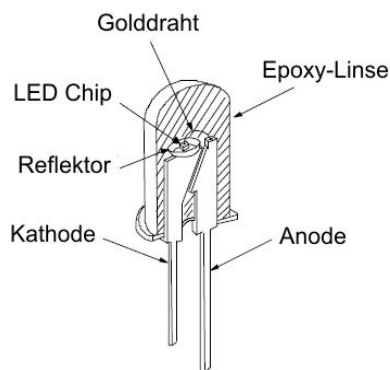


Abbildung 3-1: Schematischer Aufbau einer 5mm-Standard-LED. [42]

Leuchtdioden (*light emitting diodes*, LEDs) finden heutzutage in vielen Bereichen des täglichen Lebens Verwendung, angefangen bei den 5mm-Standard-LEDs für Signalzwecke (vgl. Abbildung 3-1) über LCD-Beleuchtungen, Ampelanlagen und Kamera-Blitzlichtern bis hin zu LED-Scheinwerfern in aktuellen Audi- und VW-Modellstudien. Die Leuchtstärke von LEDs konnte innerhalb der letzten Jahrzehnte seit Entwicklung der ersten roten GaAsP-LED von *Holonyak Jr.* im Jahr 1962 immer weiter gesteigert werden, sodass sie bezüglich ihrer Effizienz heute schon

mit Halogen- und Kompaktfluoreszenzlampen konkurrieren können. Eine Übersicht über die stetige Weiterentwicklung der Leuchtdioden ist in Abbildung 3-2 gegeben.

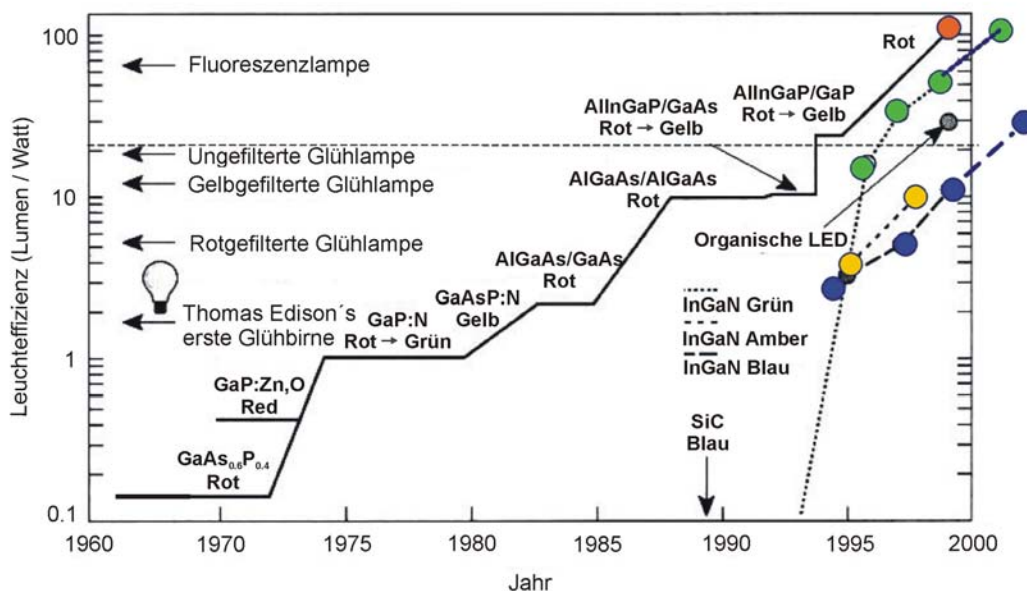
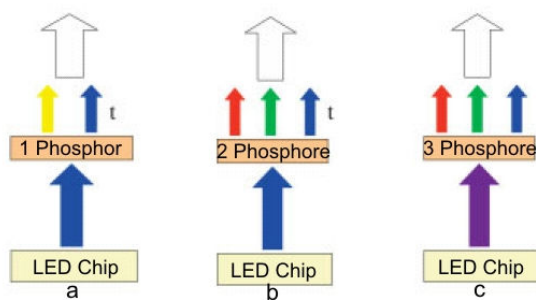


Abbildung 3-2: Chronologische Entwicklung der Leuchteffizienz von LEDs. in Anlehnung an [42]

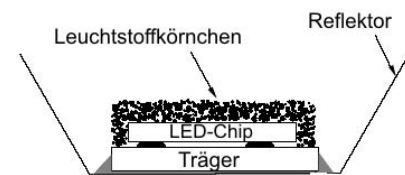
Die LED-Technik wurde nicht zuletzt deshalb immer weiter verbessert, weil LEDs gewichtige Vorteile gegenüber Glüh-, Gasentladungs- oder Fluoreszenzlampen haben. Zum

einen sind LEDs unempfindlich gegenüber Vibrationen und Stößen, zum anderen haben sie extrem lange Lebensdauern. So besitzen Standard-LEDs, die mit geringer Stromdichte betrieben werden, Lebensdauern von mindestens 100.000 Stunden, was ca. 11 ½ Jahren ununterbrochener Leuchtdauer entspricht. Damit werden Wartungskosten durch Austausch oder Reparatur minimiert. Weitere Vorteile sind ein sehr geringer Energieverbrauch, geringe Wärmeentwicklung im Vergleich zu Glühlampen und eine effiziente Lichtausbeute. Demgegenüber stehen als Nachteile (noch) hohe Stückkosten und die Abhängigkeit der Effizienz und Lichtfarbe von der Temperatur.

Ein wesentliches Einsatzgebiet für LEDs in der Zukunft stellt die Allgemeinbeleuchtung mit weißem Licht mit natürlicher Farbwiedergabe dar. Will man weißes Licht mit nur einer LED-Pumplichtquelle erzeugen, so kommen folgende drei grundlegenden Prinzipien in Frage (vgl. Abbildung 3-3 und 3-4):



**Abbildung 3-3:** Schematische Darstellung der Erzeugung von weißem Licht. Nicht umgewandeltes, durchstrahlendes Primärlicht ist mit „t“ gekennzeichnet. in Anlehnung an [17]

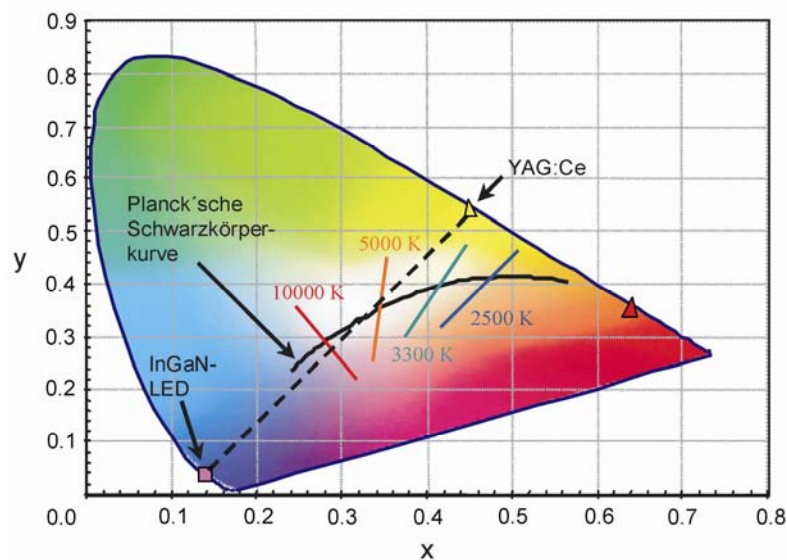


**Abbildung 3-4:** Anordnung eines lichtkonvertierenden Phosphors auf einem LED-Chip. in Anlehnung an [42]

Zum einen kann man auf einen blau emittierenden Halbleiter-LED-Chip einen Phosphor bringen, der einen Teil des blauen Primärlichts in gelbes Licht umwandelt (Abb. 3-3 a). Diese *1-pc*-LEDs (LED-Chip mit *einem* lichtumwandelnden Phosphor; pc = *phosphor converted*) werden z.B. in der Kombination (In,Ga)N-Chip und YAG:Ce<sup>3+</sup>-Phosphor (Yttriumaluminiumgranat, Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>) kommerziell angeboten. Das resultierende weiße Licht wirkt jedoch auf den Betrachter „kalt“. Dieser Eindruck kommt im Wesentlichen von der hohen Farbtemperatur der YAG:Ce-pc-LEDs (5000 – 7000 K, vgl. auch die gestrichelte Linie im Farbdigramm in Abbildung 3-5).

Die Farbkoordinaten von Leuchtstoffen werden in diesem sog. CIE-Farbdigramm (CIE = *Commission Internationale d’Eclairage*) dargestellt. Hier werden alle durch additive Mischung von Spektralfarben erzeugbaren Farbtöne in einer Ebene angeordnet. Für die

Farbkoordinaten  $x$ ,  $y$ ,  $z$  (für Rot, Grün und Blau) gilt  $x + y + z = 1$ , weshalb nur zwei Anteile in einer Ebene aufgetragen werden müssen.<sup>[43]</sup> In Abbildung 3-5 ist neben dem Farbpunkt für die Basis-Leuchtdiode auch das gelbe YAG:Ce sowie ein weiterer, fiktiver orange-roter Farbstoff eingezeichnet. Durch Kombination der drei Phosphore kann theoretisch jede Farbe innerhalb des durch deren Koordinaten aufgespannten Dreiecks erzeugt werden.



**Abbildung 3-5:** CIE-Diagramm zur Einordnung von Farbkoordinaten. Die Basis-LED sowie YAG:Ce und ein weiterer orange-roter Leuchtstoff sind eingezeichnet.

Niedrigere Farbtemperaturen (also wärmeres Licht) mit einem Farbpunkt auf der Schwarzkörperlinie können mit YAG:Ce nicht mehr erreicht werden. Dazu braucht es entweder einen anderen, längerwelliger emittierenden Phosphor oder einen zusätzlichen roten Leuchtstoff. Die Rotkomponente führt außerdem zu einer besseren Farbwiedergabe im roten Spektralbereich, was sehr wichtig für Beleuchtungsanwendungen ist.

Ein analoges zweiphasiges Phosphorgemenge ist in Abbildung 3-3 b gezeigt. Hier wird das blaue Primärlicht z.T. in rotes bzw. grünes Licht umwandelt ( $\rightarrow$  2-pc-LED). Ein dritter Weg für die Erzeugung von weißem Licht ist die Verwendung eines UV-emittierenden LED-Chips, der mit drei Phosphoren belegt ist. Die Leuchtstoffe wandeln das für das menschliche Auge nicht sichtbare UV-Licht in rotes, grünes und blaues Licht um (3-pc-LED, Abb. 3-3 c).

In dieser Arbeit wurden hauptsächlich Verbindungen untersucht, die für die Anwendung in 2-pc-LEDs in Frage kommen. Da die Erforschung neuer Wirtsgitter bzw. die Optimierung bereits bekannter Leuchtstoffe in etwa durch Abwandlung der Zusammensetzung oder Verbesserung der Synthese einen wesentlichen Teil dieser Arbeit darstellte, werden

nachfolgend einige Kenngrößen und optische Eigenschaften, die bei der Entwicklung von Phosphoren von Bedeutung sind, etwas näher erörtert.

### 3.2 Kenngrößen und Kriterien für Phosphore und Leuchtdioden

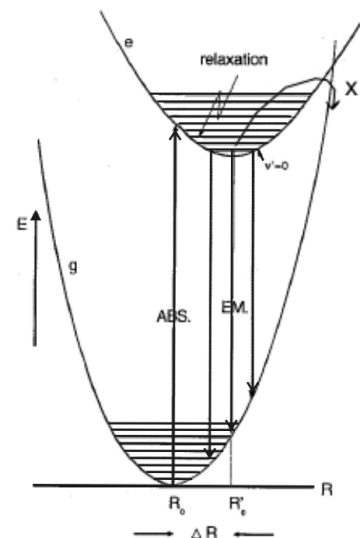
Die Leuchtstoffe an sich und ganze LED-Bauteile müssen unterschiedlichsten Anforderungen genügen, bevor sie kommerziell genutzt werden können. Hierzu wurden verschiedene Kriterien eingeführt, nach denen die Komponenten bewertet werden. Im Folgenden sollen die wichtigsten aufgelistet und kurz erläutert werden.

Der *Dotierungsgrad* ist festgelegt durch den molaren Anteil von aktivierendem Metall (z.B. Europium) am Gesamtmetallgehalt in der Verbindung. Beispielsweise besitzt das dotierte Nitridosilicat  $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$  (2 %) also die Zusammensetzung  $\text{Ba}_{1,96}\text{Eu}_{0,04}\text{Si}_5\text{N}_8$ .

Die *Quantenausbeute (QE)* ist nach Gleichung 3-1 definiert als der Anteil an konvertierten Photonen, die nach der Absorption wieder reemittiert werden:

$$\text{QE} = \frac{n(\text{emittierte Photonen})}{n(\text{absorbierte Photonen})} \cdot 100 \quad (\text{Gl. 3-1})$$

Das sog. *Thermal Quenching (TQ)* eines Leuchtstoffes bezeichnet den Verlust an Leuchtintensität bei erhöhten Temperaturen. Abbildung 3-6 veranschaulicht den Vorgang, der zu einer erniedrigten Fluoreszenzquantenausbeute führt. Die Parabeln stellen den elektronischen Grundzustand (g) bzw. den durch Lichtabsorption erreichbaren angeregten Zustand (e) dar. Da in beiden Energiezuständen die Atome lokal unterschiedlich angeordnet sind, sind die Parabeln um  $\Delta R$  gegeneinander versetzt und schneiden sich. Prinzipiell sind hier Absorptions- (ABS) und Emissionsübergänge (EM) möglich. Ist die Temperatur hoch genug, kann der relaxierte angeregte Zustand über den Schnittpunkt (Pfeil x) strahlungslos in den Grundzustand übergehen. Die Anregungsenergie wird dadurch ganz oder teilweise als Wärme auf das Kristallgitter übertragen.



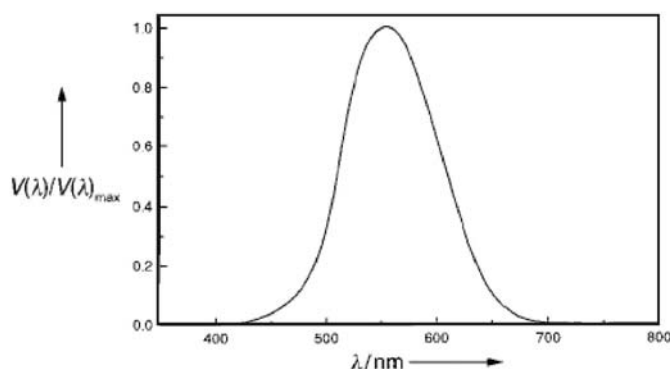
**Abbildung 3-6:** Diagramm zur Veranschaulichung des *Thermal Quenching*.<sup>[44]</sup>



*Concentration Quenching* der Lumineszenz tritt auf, wenn die Aktivatorkonzentration einen gewissen Dotierungsgrad übersteigt. Dadurch wird ein nichtstrahlender Energietransfer durch Energiemigration über die Aktivatorzentren ermöglicht. Die Wahrscheinlichkeit, dass sog. Killerzentren erreicht werden, die die Energie strahlungslos in Wärme umwandeln, nimmt dadurch stark zu, was zu einer verringerten Quantenausbeute führt.

Eine Weißlichtquelle, z.B. eine pc-LED, sollte so aufgebaut sein, dass das emittierte Spektrum ein möglichst hohes *Lumenäquivalent* (LE) besitzt. Das setzt eine möglichst geringe Emission in Bereichen niedriger Augenempfindlichkeit (Tiefrot ( $\lambda > 670$  nm) und kurzwelliges Blau ( $\lambda < 430$  nm); vgl. Abbildung 3-7) voraus. Das Lumenäquivalent wird durch Multiplikation der normierten spektralen Energieverteilung  $P(\lambda)$  des emittierten Lichts mit der spektralen Empfindlichkeit für das menschliche Auge  $V(\lambda)$  berechnet (Gleichung 3-2).<sup>[45]</sup> Ein einzelner farbiger Phosphor hingegen erreicht ein hohes LE durch eine schmale Emissionsbande.

$$LE = \int_{380}^{780} V(\lambda)P(\lambda)d\lambda \quad [\text{lm/W}] \quad (\text{Gl. 3-2})$$



**Abbildung 3-7:** Normierte Empfindlichkeit des menschlichen Auges  $V(\lambda)/V(\lambda)_{\max}$  als Funktion der Wellenlänge.<sup>[45]</sup>

Für Beleuchtungszwecke ist die Farbwiedergabe von Objekten unter der betreffenden Lichtquelle eine Schlüsseleigenschaft, was hier vor allem bei der Entwicklung weißer Leuchtdioden von großer Bedeutung war. Gemäß der CIE Standardprozedur 13.3<sup>[46]</sup> werden 14 spezielle Indizes (color rendering indices, *CRI*) bestimmt, von denen die ersten acht zum *General Color Rendering Index (Ra)* gemittelt werden. Die *CRI*-Werte können jeweils maximal einen Betrag von 100 annehmen, wenn die Farbwiedergabe so gut ist wie bei Tageslicht (Schwarzer Strahler). Ein zweiter Gütefaktor ist die sog. *Correlated Color Temperature (CCT)*, die die von der LED emittierte Strahlung mit der Planckschen Schwarzkörperstrahlung entsprechender Temperatur vergleicht.

*Degradation*, also die Verringerung der Lichtintensität einer LED, kann mehrere Gründe haben. Entweder der Basis-LED-Chip an sich degradiert durch Defektbildung im Halbleiter oder es kommt zu einer Veränderung der Übergangswiderstände an elektronischen Kontakten. Außerdem kann der Phosphor in pc-LEDs degradieren, wenn beispielsweise die Temperaturbelastung (bis zu 150 °C und mehr) zu Oxidationsprozessen des Aktivators führt (z.B.  $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ ). Auch kann der Phosphor chemisch, beispielsweise durch Hydrolyse, angegriffen werden. Des Weiteren wird auch die Plastikverkapselung, die zumeist aus einem Epoxidharz oder Siliconen besteht, bei zu hoher thermischer oder Strahlenbelastung in Mitleidenschaft gezogen, womit ihre Transmission im Laufe der Zeit nachlässt.

### 3.3 Lumineszenzeigenschaften von $\text{Eu}^{2+} / \text{Eu}^{3+}$ und $\text{Ce}^{3+}$

#### 3.3.1 Anwendungsgebiete seltenerd-dotierter Phosphore

Als Aktivator, mit dem die silicatischen Wirtsmaterialien dotiert wurden, wurde in dieser Arbeit hauptsächlich Europium eingesetzt, das in fast allen Nitridosilicaten im zweiwertigen Oxidationszustand auftritt. Eine Ausnahme bildet die Verbindung  $(\text{Ba,Ca})_4\text{Si}_6\text{N}_{10}\text{O}:\text{Eu}$ , die in Kapitel 7.8 noch eingehend vorgestellt wird und neben  $\text{Eu}^{2+}$  auch  $\text{Eu}^{3+}$  enthalten kann. Neben Europium wurde in einigen Fällen zur Dotierung auch Cer (als  $\text{Ce}^{3+}$ ) verwendet.

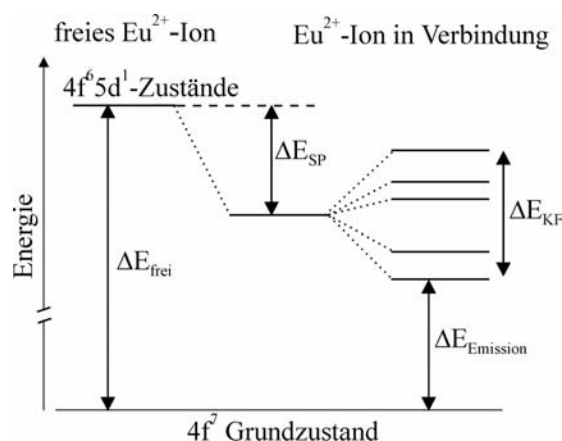
Beide Seltenerdmetalle finden aufgrund ihrer Lumineszenzeigenschaften seit langem in zahlreichen Gebieten Anwendung, beispielsweise in Röntgendetektormaterialien wie Imaging Plates, siehe Kapitel 2.1.3. Auch im Bereich der weißen Fluoreszenzlampen sind  $\text{Eu}^{2+}$ -,  $\text{Eu}^{3+}$ - und  $\text{Ce}^{3+}$ -Leuchtstoffe im Einsatz. Dabei wurde das bereits vor 70 Jahren als Phosphor eingesetzte Halogenophosphat  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F,Cl}):\text{Sb}^{3+},\text{Mn}^{2+}$  (CHP) verdrängt. [47] Die bei der Quecksilberentladung entstehende UV-Strahlung wurde in CHP durch  $\text{Sb}^{3+}$  absorbiert und die Energie teilweise auf das Mangan übertragen. Die blaue  $\text{Sb}^{3+}$ -Emission in Verbindung mit der gelben  $\text{Mn}^{2+}$ -Emission resultierte in weißem Gesamt-Licht, was man sich im CIE-Diagramm verdeutlichen kann. Heutzutage wird eine Kombination aus  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$  (BAM; blauer Übergang in  $\text{Eu(II)}$ ),  $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+},\text{Tb}^{3+}$  (LAP; Absorption durch  $\text{Ce(III)}$ , Sensibilisierung von  $\text{Tb(III)}$ ; 4f-Emission im grünen Spektralbereich) und  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  (*charge-transfer*-Übergang von  $\text{O}^{2-}$  auf  $\text{Eu}^{3+}$  und anschließendem rotem Übergang innerhalb der 4f-Niveaus in  $\text{Eu(III)}$ )

verwendet. Mit dem Einsatz dieser neuen Phosphore stieg die Effizienz der weißen Lampen in etwa von 75 auf 100 lm/W, der gemittelte *CRI*-Wert ließ sich so von 50-60 auf über 80 steigern. [48, 49]

Ein weiteres modernes Anwendungsgebiet für lanthanoiddotierte Materialien sind Plasma Display Panels (PDPs). Diese Bildschirme sind aktiv, d.h. sie emittieren Licht, im Gegensatz zu LCDs (Liquid Crystal Displays), bei denen es sich um passive (nicht-emissive) Displays handelt, deren Licht durch eine Hintergrundbeleuchtung erzeugt wird. Eine sehr hohe Schirmeffizienz bei PDPs erhält man, indem man eine Kombination von  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$  (blau),  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$  (grün) und  $(\text{Y,Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$  (rot) als Phosphore verwendet. [43]

### 3.3.2 $\text{Eu}^{2+} / \text{Eu}^{3+}$

Im elektronischen Grundzustand liegt das  $\text{Eu}^{2+}$ -Ion in der Konfiguration  $[\text{Xe}]4f^7$  ( $^8\text{S}$ ) vor. Durch Absorption von Licht bestimmter Wellenlänge wird ein Elektron aus der f- in die d-Schale „angehoben“, was in Abbildung 3-8 durch  $\Delta E_{\text{frei}}$  angedeutet wird. Das Ion liegt dann im angeregten Zustand  $[\text{Xe}]4f^65d^1$  vor. Je nachdem, welche Atome sich in der Koordinationssphäre des  $\text{Eu}^{2+}$ -Ions befinden, ist die energetische Lage der  $4f^65d^1$ -Zustände aufgrund unterschiedlicher Kovalenz der Eu-X-Wechselwirkung ( $X = \text{O}, \text{N}$ ) und somit auch unterschiedlicher Ausdehnung der 5d-Orbitale im Festkörper auf variierendem Niveau (nephelauxetischer Effekt). Das heißt,  $\Delta E_{\text{SP}}$  ist geringer, je kleiner dieser Effekt ist. Da der nephelauxetische Effekt von N-Liganden größer als von Sauerstoff ist, sinkt die Energie des angeregten Zustandes bei N-Koordination stärker ab, d.h. es kommt tendenziell zu Lumineszenz geringerer Energie bzw. größerer Wellenlänge.



**Abbildung 3-8:** Schema zur Darstellung der energetischen Zustände im  $\text{Eu}^{2+}$ -Ion.

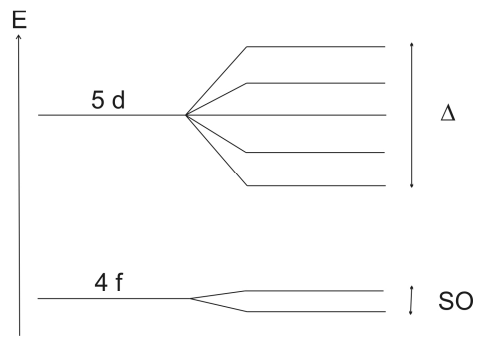
Die koordinierenden Anionen bewirken außerdem eine zusätzliche Aufspaltung der fünf 5d-Orbitale (Kristallfeldaufspaltung  $\Delta E_{KF}$ ). Unter Aussendung der je nach Energiedifferenz zum Grundzustand unterschiedlich energiereicher Fluoreszenzstrahlung „fällt“ das angeregte Elektron schließlich wieder auf das  $[\text{Xe}]4f^7$ -Niveau zurück ( $\Delta E_{\text{Emission}}$ ). Der Vorgang ist paritätserlaubt, weshalb der optische Übergang sehr schnell (wenige  $\mu\text{s}$  und darunter) und intensiv ist. Die  $\text{Eu}^{2+}$ -Emission besteht aus breiten Banden, da die beteiligten d-Orbitale an chemischen Bindungen partizipieren.

Die Lumineszenz von  $\text{Eu}^{3+}$  (elektronischer Grundzustand:  $[\text{Xe}]4f^6$ ) ist auf einen spinverbotenen f-f-Übergang zurückzuführen. Deshalb ist die  $\text{Eu}^{3+}$ -Emission weniger intensiv und langsamer als die in  $\text{Eu}^{2+}$ . Die langsamen Abklingzeiten von Phosphoren mit  $\text{Eu}^{3+}$ -Aktivator sind der Grund, warum diese z.B. nicht für den Einsatz in Hochleistungs-LEDs in Frage kommen. Die hohen Anregungsdichten führen zu einer Populationsumkehr (mehr angeregte als im Grundzustand befindliche Zentren), wodurch weniger Licht vom Leuchtstoff absorbiert werden kann und sich der Farbpunkt verschiebt ( $\rightarrow$  Sättigung).

Die  $\text{Eu}^{3+}$ -Emission beruht auf dem Übergang vom angeregten  $^5\text{D}_0$ - in die  $^7\text{F}_J$ -Niveaus ( $J = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$ ).  $\text{Eu}^{3+}$  zeigt in der Regel schmale Linienemissionen, da die beteiligten f-Orbitale im Gegensatz zu den d-Orbitalen weiter innen liegen und dadurch besser von Ligandeneinflüssen abgeschirmt sind.

### 3.3.3 $\text{Ce}^{3+}$

$\text{Ce}^{3+}$  zeigt ebenfalls eine d-f-Bandemission wie  $\text{Eu}^{2+}$ . Insofern sind die elektronischen Verhältnisse vergleichbar.  $\text{Ce}^{3+}$  liegt im Grundzustand in der Konfiguration  $[\text{Xe}]4f^1$  vor. Im angeregten Zustand  $[\text{Xe}]4f^05d^1$  geht das einzige f-Elektron ebenfalls in ein unbesetztes 5d-Orbital über. Abbildung 3-9 zeigt eine vereinfachte Darstellung des Energieniveauschemas des  $\text{Ce}^{3+}$ -Ions. Hier erkennt man, dass das 4f-Niveau durch Spin-Bahn-( $J$ )-Kopplung zweifach in die Terme  $^2\text{F}_{5/2}$  und  $^2\text{F}_{7/2}$  aufgespaltet wird. Im Gegensatz dazu führt die  $J$ -Kopplung bei  $\text{Eu}^{2+}$  zu einer Aufspaltung in sieben Niveaus, die durch Tieftemperaturmessungen z.T. sogar aufgelöst werden können (vgl. Kapitel 12.2.2.2).



**Abbildung 3-9:** Vereinfachtes Energieniveauschema des  $\text{Ce}^{3+}$ -Ions. Links sind die 4f- und 5d-Niveaus ohne weitere Wechselwirkungen dargestellt. Rechts wird das 4f-Niveau durch Spin-Bahn-Kopplung (SO) in zwei Komponenten ( $^2F_{5/2}$  und  $^2F_{7/2}$ ), das 5d-Level durch das Kristallfeld ( $\Delta$ ) fünfmal aufgespalten. <sup>[50]</sup>

## SPEZIELLER TEIL

### 4 Verwendete Chemikalien

#### 4.1 Kommerziell erhältliche Substanzen

Ein Großteil der in dieser Arbeit verwendeten Edukte wurde kommerziell bei unterschiedlichen Anbietern erworben. Tabelle 4-1 listet die verschiedenen Chemikalien auf.

**Tabelle 4-1:** Reinheit und Bezugsquelle kommerziell erhältlicher Chemikalien

Chemikalie	eingesetzte Form	Reinheit	Bezugsquelle
Al	Pulver	99 %	Aldrich Chemical Co., Milwaukee
AlN	Pulver	99 %	Nanoamor, Los Alamos
Ar	Gas	99.98 %	Messer-Griessheim GmbH, Krefeld
Ba	Dendriten	99.9 %	Strem Chemicals Inc., Newburyport
BaCl <sub>2</sub>	Pulver	99.5 %	Caesar & Lorentz GmbH, Hilden
BaCO <sub>3</sub>	Pulver	99.95 % <sup>*2</sup>	Alfa Aesar GmbH & Co KG, Karlsruhe
BaO	Pulver	≥ 95 %	Fluka Chemie AG, Buchs
„Ba <sub>3</sub> N <sub>2</sub> “ <sup>*1</sup>	grobkristallin	99.7 %	Cerac, Inc., Milwaukee
C (Graphit)	Pulver	> 99.9 %	Chempur, Karlsruhe
Ca	Stücke	99.99 %	Strem Chemicals Inc., Newburyport
CaCO <sub>3</sub>	Pulver	99.999 % <sup>*2</sup>	Alfa Aesar GmbH & Co KG, Karlsruhe
CaO	Pulver	≥ 96 %	Fluka Chemie AG, Buchs
CeCl <sub>3</sub>	Kügelchen	99.9 % <sup>*2</sup>	Alfa Aesar GmbH & Co KG, Karlsruhe
CsCl	grobkristallin	≥ 99.0 %	Merck, Darmstadt
Eu	Dendriten	99.9 %	ABCR GmbH & Co. KG, Karlsruhe

<sup>\*1</sup> Gemenge, in dem neben einer unbekanntenen Ba-N-Phase auch Ba<sub>2</sub>N und evtl. etwas BaN<sub>2</sub> enthalten ist. Die Verbindung Ba<sub>3</sub>N<sub>2</sub> ist bislang unbekannt.

<sup>\*2</sup> Metals basis.

EuCl <sub>2</sub>	Pulver	99.9 % <sup>*2</sup>	Strem Chemicals Inc., Newburyport
EuF <sub>3</sub>	Pulver	99.99 % <sup>*2</sup>	Aldrich Chemical Co., Milwaukee
Eu <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · n H <sub>2</sub> O	Pulver	99.99 % <sup>*2</sup>	Strem Chemicals Inc., Newburyport
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pulver	99.99 % <sup>*2</sup>	Rhodia Electronics & Catalysis, La Rochelle
HgO (rot)	Pulver	≥ 99.0 %	Fluka Chemie AG, Buchs
KBr	grobkristallin	> 99.5 %	Merck, Darmstadt
LiCl	Kügelchen	≥ 99.9 % <sup>*3</sup>	Aldrich Chemical Co., Milwaukee
Mg	Späne	99.98 %	Alfa Aesar GmbH & Co KG, Karlsruhe
NaCl	grobkristallin	> 99.5 %	Fluka Chemie AG, Buchs
NH <sub>3</sub>	Gas	99.8 %	Messer-Griessheim GmbH, Krefeld
N <sub>2</sub>	Gas	99.98 %	Messer-Griessheim GmbH, Krefeld
PbCl <sub>2</sub>	Pulver	≥ 98 %	Aldrich Chemical Co., Milwaukee
Si	Pulver (< 150 µm)	≥ 99.0 %	Merck, Darmstadt
Si ( <sup>29</sup> Si enriched)	Stücke	99.9 %	RRC Kurchatov Institut, Moskau
SiCl <sub>4</sub>	Flüssigkeit	> 98 %	Merck, Darmstadt
SiO <sub>2</sub> (Aerosil <sup>®</sup> A380)	Pulver (Partikelgröße 7 nm)	≥ 99.8 %	Degussa, Frankfurt/Main
α-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Pulver	≥ 99.9 %	Aldrich Chemical Co., Milwaukee
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (amorph; SN-45)	Pulver	> 95 %	UBE Industries Ltd., Tokio
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (kristallin; SN-E10)	Pulver (Partikelgröße ≤ 0.5 µm)	99.99 %	UBE Industries Ltd., Tokio
Sr	Dendriten	99.95 %	ABCR GmbH & Co. KG, Karlsruhe
SrCO <sub>3</sub>	Pulver	99.999 % <sup>*2</sup>	Alfa Aesar GmbH & Co KG, Karlsruhe
1,1,2,2-Tetra- bromethan	Flüssigkeit	≥ 98 %	Fluka Chemie AG, Buchs

<sup>\*2</sup> Metals basis.

<sup>\*3</sup> Oxid- / hydroxidfrei laut Pulverdiffraktogramm.

## 4.2 Siliciumdiimid „Si(NH)<sub>2</sub>“

Obwohl Siliciumdiimid schon seit langem bekannt ist, <sup>[51-53]</sup> konnte dessen genaue Struktur aufgrund des amorphen Charakters der Verbindung bislang nur ungenügend verifiziert werden. <sup>[54, 55]</sup> Bislang wird bei der Struktur von vornehmlich über NH-Brücken verbundenen Si-Atomen ausgegangen, wobei Silicium wahrscheinlich tetraedrisch koordiniert ist. Aufgrund der nicht eindeutigen Charakterisierung wird im Folgenden die Summenformel in Anführungszeichen gesetzt, da in der polymeren Verbindung wohl neben Imido- auch Amidogruppen vorhanden sind. <sup>[56]</sup> \* Letzteres schließt auch aus, dass es sich bei „Si(NH)<sub>2</sub>“ nicht um eine amorphe Form des auch kristallin erhältlichen Siliciumnitridimids Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>NH handelt. <sup>[57]</sup> Darüber hinaus stimmen auch die zugehörigen IR-Spektren nicht überein. Siliciumdiimid diente bei den Hochtemperatursynthesen der Nitrido- und Oxonitridosilicate in dieser Arbeit neben dem amorphen und feinkristallinen Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> der Firma UBE als Silicium- und Stickstoffquelle.

### 4.2.1 Darstellung

Siliciumdiimid kann in großer Menge nach einer etwas abgeänderten Vorschrift, die leicht abgewandelt von *Lange* et al. veröffentlicht wurde, <sup>[8]</sup> ausgehend von Siliciumtetrachlorid und Ammoniak nach Gleichung 4-1 dargestellt werden:



Dabei wird zuerst in einem ausgeheizten 500 ml Dreihalskolben, der mit einer Ethanol-Trockeneis-Mischung auf etwa -70 °C gekühlt wird, mit KOH-Plätzchen vorgetrocknetes Ammoniakgas unter Argonatmosphäre einkondensiert. Nachdem sich etwa 200 ml (7.00 mol) flüssiges Ammoniak gesammelt haben, werden mit einer Spritze unter Rühren über ein Septum sehr vorsichtig 25 ml (0.22 mol) SiCl<sub>4</sub> hinzugegeben, wobei weiße Dämpfe (NH<sub>4</sub>Cl) zu beobachten sind. Nachdem das Gemisch für weitere zwei Stunden bei -70 °C gerührt wurde, lässt man unter einem leichten Ar-Strom auf Raumtemperatur aufwärmen, wodurch

---

\* Elementaranalyse (Doppelbestimmung; Labor Pascher, Remagen): Si 51.8 (ber. 48.3), N 45.1 (48.2), H 2.29 (3.47), Cl < 0.2 (0), O < 0.5 (0).



überschüssiges, nicht abreagiertes Ammoniak entfernt wird. Nach dem Trocknen im Vakuum bei 60 °C bleibt ein farbloses Pulvergemenge zurück, das aus Siliciumdiimid und Ammoniumchlorid besteht.

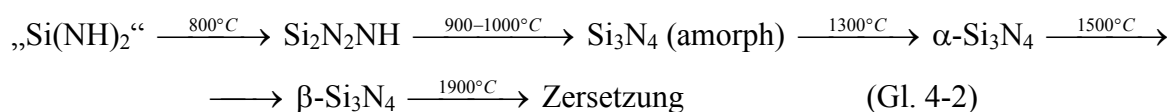
Zur Entfernung des Ammoniumchlorids wird das Rohprodukt in einem Kieselglas-schiffchen im Röhrenofen unter leichtem Ammoniakstrom nach folgendem Heizprogramm erhitzt:

**Tabelle 4-2:** Heizprogramm zur Sublimation von NH<sub>4</sub>Cl

Heizrate, Dauer	Temperatur
5 K / min	300 °C
3 h	300 °C
5 K / min	600 °C
3 h	600 °C
Abkühlen auf Raumtemperatur	

Das absublimierte Ammoniumchlorid hat sich am kalten Reaktionsrohr außerhalb des Ofens niedergeschlagen. Man erhält das farblose, voluminöse Siliciumdiimid, das stark hydrolyseempfindlich ist und in der Glove-Box gehandhabt werden muss.

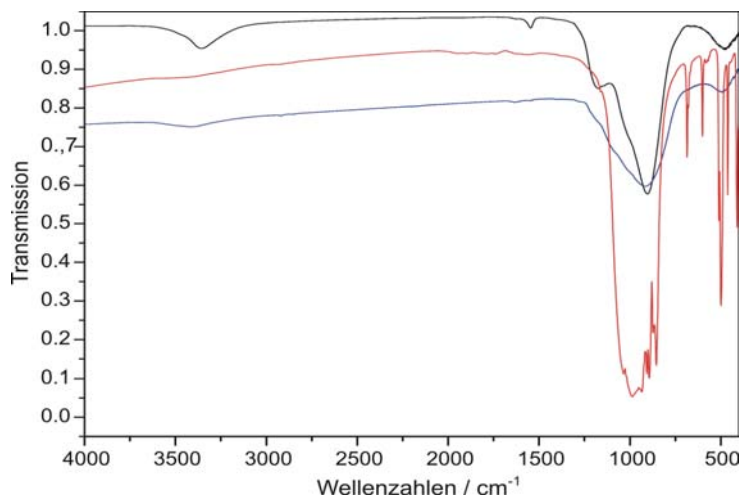
Siliciumdiimid ist ein wichtiges Edukt für die technische Synthese von Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (neben der Reaktion von elementarem Si mit Stickstoff bei 1100 - 1400 °C unter Eisenkatalyse).<sup>[58]</sup> Nach Gleichung 4-2 wandelt sich „Si(NH)<sub>2</sub>“ beim Erhitzen über Siliciumnitridimid Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>NH und amorphes Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> in die α- und schließlich in die β-Modifikation um:<sup>[55, 58]</sup>



#### 4.2.2 IR-spektroskopische Charakterisierung

Das Infrarotspektrum von röntgenamorphem Siliciumdiimid wurde im Wellenzahlenbereich von 400 bis 4000 cm<sup>-1</sup> aufgenommen (vgl. Abbildung 4-1). Des Weiteren sind zum Vergleich amorphes Siliciumnitrid sowie feinkristallines Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (beides Fa. UBE), die ebenfalls als Edukte eingesetzt wurden, abgebildet. Tabelle 4-3 vergleicht zusätzlich die Lage der Absorptionsbanden mit Literaturwerten. Man erkennt sehr gut, dass Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> keine N-H-Valenzschwingungen im Bereich von  $\tilde{\nu} \approx 3400 \text{ cm}^{-1}$  zeigt. Das Material unterscheidet sich

also grundlegend von dem hier verwendeten Siliciumdiimid und dem amorphen  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Letzteres ist, wie auch dem IR-Spektrum zu entnehmen ist, dem „ $\text{Si}(\text{NH})_2$ “ ähnlicher als dem kristallinen  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , auch weil eine Elementaranalyse einen Wasserstoffgehalt von 1.15 % ergab.



**Abbildung 4-1:** IR-Spektren von „ $\text{Si}(\text{NH})_2$ “ (schwarz), amorphem  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (blau) und feinkristallinem  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (rot).

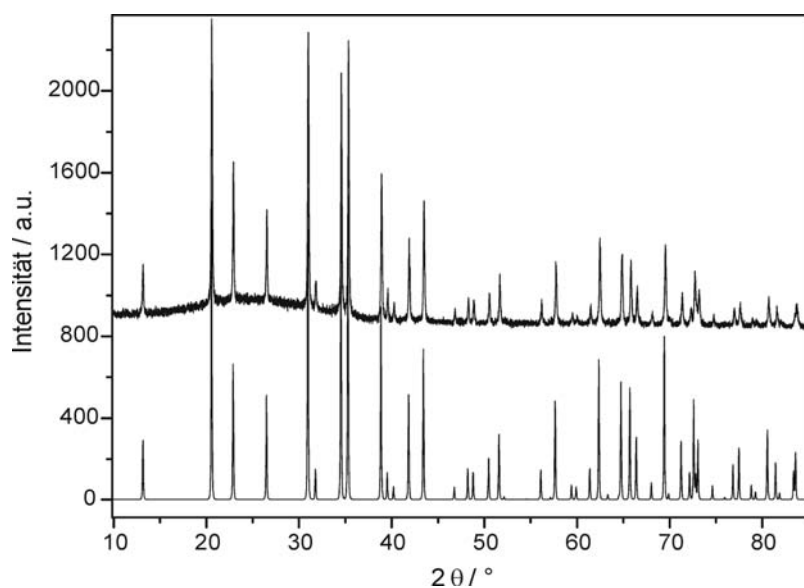
**Tabelle 4-3:** Vergleich der IR-Banden von „ $\text{Si}(\text{NH})_2$ “ und amorphem  $\text{Si}_3\text{N}_4$  mit Literaturdaten sowie mit feinkristallinem  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Alle Absorptionen in  $\text{cm}^{-1}$

Absorption „ $\text{Si}(\text{NH})_2$ “	Absorption $\text{Si}_3\text{N}_4$ amorph	Absorption $\text{Si}(\text{NH})_2$ nach [57]	Absorption $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$
3357	3417	3320	935 - 1035
1544	1631	1560	685
1174	1547	1200	601
903	919	900	511
472	494	485	499
			462
			411

Die Schwingungsbanden neben den N-H-Valenzschwingungen lassen sich grob weiteren  $\text{NH}_2$ -Absorptionen ( $\tilde{\nu} \approx 1600 \text{ cm}^{-1}$ ), N-H-Deformationsschwingungen ( $\tilde{\nu} \approx 1200 \text{ cm}^{-1}$ ) und symmetrischen ( $\tilde{\nu} \approx 600 \text{ cm}^{-1}$ ) sowie antisymmetrischen Si-N-Si-Schwingungen ( $\tilde{\nu} \approx 900 \text{ cm}^{-1}$ ) zuordnen. <sup>[59, 60]</sup> Die scharfen Absorptionen im Spektrum des

kristallinen Siliciumnitrids unterhalb von  $515\text{ cm}^{-1}$  sind auf Si-N-Gitterschwingungen zurückzuführen.

Bei dem feinkristallinen  $\text{Si}_3\text{N}_4$  handelt es sich um phasenreines  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ , wie das Pulverdiffraktogramm in Abbildung 4-2 zeigt. Die Verbindung ist aufgrund der geringen Partikelgröße von  $\leq 500\text{ nm}$  trotzdem sehr reaktiv und eignet sich zur Synthese von Nitridosilicaten sehr gut.



**Abbildung 4-2:** Pulverdiffraktogramm (Cu-K $\alpha_1$ -Strahlung) von feinkristallinem  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (oben) und von  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  (aus Einkristalldaten simuliert<sup>[61]</sup>; unten).

#### 4.2.3 Allgemeine Bemerkungen zur Reaktion von Siliciumdiimid

Ein Großteil der Nitrido- und Oxonitridosilicate, über die in dieser Arbeit berichtet wird, wurden durch Reaktion von Siliciumdiimid mit Metallen oder Metallcarbonaten synthetisiert. Dabei sind unterschiedliche Reaktionsmechanismen denkbar, die in der Literatur z.T. bereits beschrieben wurden. So vermutete *Huppertz* einen VS-(Vapour-Solid)-Mechanismus<sup>[62]</sup> für die Reaktion von Siliciumdiimid mit Metallen.<sup>[18]</sup> Hierbei verdampft am Boden des Tiegels befindliches Metall ab bestimmten Temperaturen (typisch für die hier hauptsächlich verwendeten Erdalkalimetalle: ca.  $700 - 800\text{ }^\circ\text{C}$ ). Der Metaldampf diffundiert in das überschichtete Siliciumdiimid und setzt sich mit diesem zu den Silicaten um. Überschüssiges Metall verflüchtigt sich und schlägt sich an der Reaktorinnenwand nieder. Ob sich das Siliciumdiimid schon vor der eigentlichen Reaktion laut Gleichung 4-2 zu amorphem  $\text{Si}_3\text{N}_4$  umsetzt oder die Abspaltung von Ammoniak nach „ $3\text{ Si(NH)}_2 \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 + 2\text{ NH}_3$ “ erst später erfolgt, kann nicht mit Sicherheit gesagt werden. Die Tatsache, dass viele Produkte jedoch

nicht nur mit „Si(NH)<sub>2</sub>“ sondern auch mit amorphem Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> dargestellt werden konnten, stützt allerdings die erste Annahme.

Neuere Untersuchungen zum Reaktionsablauf im System Pr<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>N<sub>11</sub> zeigen, dass wahrscheinlich nicht die Reaktion von Praseodymdampf mit Siliciumdiimid nach dem VS-Mechanismus vorherrscht, sondern primär aus dem Metall und Stickstoff Praseodymnitrid (PrN) gebildet wird, das anschließend mit aus Siliciumdiimid entstandenem Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> bei 1600 - 1800 °C zu Pr<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>N<sub>11</sub> weiterreagiert. <sup>[63]</sup>

Bei der Darstellung der Nitridosilicate ist die Stickstoffatmosphäre sehr wichtig. Diese fungiert nicht nur als Schutzgas bzgl. des Tiegelmaterials, sondern eben auch als Reaktionspartner. Die Sione bzw. Nitridosilicate sind während der Synthese Temperaturen zwischen etwa 1400 und 1700 °C ausgesetzt. Im Vakuum bzw. unter Argon zersetzen sich die Verbindungen jedoch bei diesen hohen Temperaturen. Ein erheblicher Stickstoffpartialdruck scheint hier meist wichtig zur Stabilisierung der gewünschten Verbindungen zu sein.

## 5 MSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub> (M = Sr, Ba) – kristalline reduzierte Nitridosilicate mit Si-Si-Einfachbindungen

### 5.1 SrSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub>

#### 5.1.1 Stand der Forschung an reduzierten Silicaten

Alle bislang bekannten kristallinen Silicate enthalten ein Si-X-Teilgerüst (X = O, N), in dem sich Si und X streng abwechseln, d.h. es kommt weder zu einer direkten Bindungsbildung zwischen zwei Siliciumatomen noch zwischen zwei Anionen. So ist auch nach der IUPAC-Nomenklatur ein *Silicat* eine Verbindung mit Silicium in der Oxidationsstufe +IV. In der Literatur sind bis jetzt auch nur sehr wenige Beispiele von reduzierten Silicium-Sauerstoff- bzw. Silicium-Stickstoff-Verbindungen mit einer Si-Oxidationsstufe < +IV bekannt. *Hengge* synthetisierte 1962 z.B. ein amorphes Subnitrid mit der postulierten Summenformel Si<sub>6</sub>N<sub>2</sub> aus Calciumdisilicid und Ammoniumbromid bei 550 °C. [64] Er vermutete in der Verbindung Si-Si-Bindungen mit einer Bindungslänge von 230 pm, wengleich kein konkretes Strukturmodell belegt werden konnte. Basierend auf dieser Arbeit beschrieben *Kniep* und *Haberecht* ein weiteres röntgenamorphes Subnitrid mit der Formel Si<sub>2</sub>N, das durch die topochemische Reaktion von wiederum CaSi<sub>2</sub> mit den Ammoniumhalogeniden NH<sub>4</sub>X (X = F, Cl, Br, I) bei 330 bis 370 °C entstand. [65] Für Si<sub>2</sub>N wurde ein Strukturmodell mit sphalerit- bzw. wurtzitanalogen Schichten und Si-Si-Abständen von ebenfalls 230 pm vorgeschlagen, was jedoch ebenfalls noch nicht experimentell bewiesen wurde. Des Weiteren berichteten *Jansen* et al. über ein amorphes Suboxid Si<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. [66] Das Produkt wurde durch ein Sol-Gel-Verfahren von Si<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> und Wasser in Diethylether bei -75 °C erhalten. Eine Si-Si-Bindungslänge von erneut 230 pm konnte aus Paar-Korrelationsfunktionen aus Beugungsexperimenten abgeleitet werden.

Mit dem Strontiumnitridosilicat SrSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub> konnte hier nun das erste kristalline reduzierte Silicat hergestellt und röntgenographisch charakterisiert werden. Der Grundsatz der Ladungsneutralität lässt in SrSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub> keine sechs vierfach positiv geladenen Si-Ionen pro Formeleinheit bei Annahme von Sr(+II) und N(-III) zu. Tatsächlich ist das Anionenteilgerüst von SrSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub> sowohl aus <sup>+IV</sup>Si N<sub>4</sub>-Tetraedern als auch aus N<sub>3</sub> <sup>+III</sup>Si – <sup>+III</sup>Si N<sub>3</sub>-Einheiten aufgebaut (siehe Kapitel 5.1.3.3). Die Tatsache, dass die Kristalle farblos und transparent sind, schließt außerdem metallische Bindungsverhältnisse mit delokalisierten Elektronen aus.

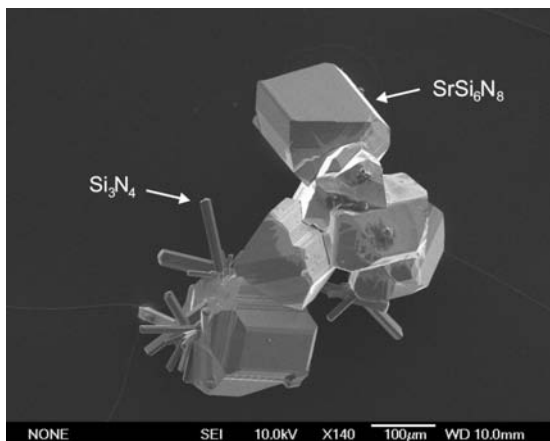
Als weitere Verbindung, die Silicium in zwei verschiedenen Oxidationsstufen (+IV und -I) enthält, ist hier noch das Cs<sub>10</sub>Si<sub>7</sub>O<sub>9</sub> zu nennen. <sup>[67]</sup> Als gemischtes Silicid-silicat kommen hier gemäß der Formel Cs<sub>10</sub>[Si<sub>4</sub>][Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub>] sowohl isolierte [Si<sub>4</sub>]<sup>4-</sup>-Zintl-Anionen sowie zusätzlich [Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub>]<sup>6-</sup>-Dreieringe vor, die untereinander jedoch nicht verbunden sind.

### 5.1.2 Synthese und Elementaranalyse von SrSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub>

Ausgangsstoffe für die Synthese von phasenreinem SrSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub> waren 43.8 mg (0.5 mmol) metallisches Strontium und 156.3 mg (2.69 mmol) Siliciumdiimid (vgl. Kapitel 4.2). Die Metallstückchen wurden im Wolframtiegel mit dem voluminösen „Si(NH)<sub>2</sub>“ überschichtet und dann unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre im HF-Ofen erhitzt. Dabei wurde die Temperatur mit einer Heizrate von 8.9 K / min auf 1630 °C erhöht und für 6.5 Stunden auf diesem Wert gehalten. Anschließend ließ man mit nur 1 K / min auf 900 °C abkühlen, um ein gutes Kristallwachstum zu erzielen. Durch Ausschalten des Ofens wurde der Tiegel innerhalb von etwa 45 min auf Raumtemperatur gebracht. Hierbei fiel das SrSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub> als grobkristallines, farbloses Produkt mit einer Ausbeute von bis zu 62 % bezogen auf Strontium nach folgender Reaktionsgleichung (Gl. 5-1) an:



Abbildung 5-1 zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von SrSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub>-Kristallen.

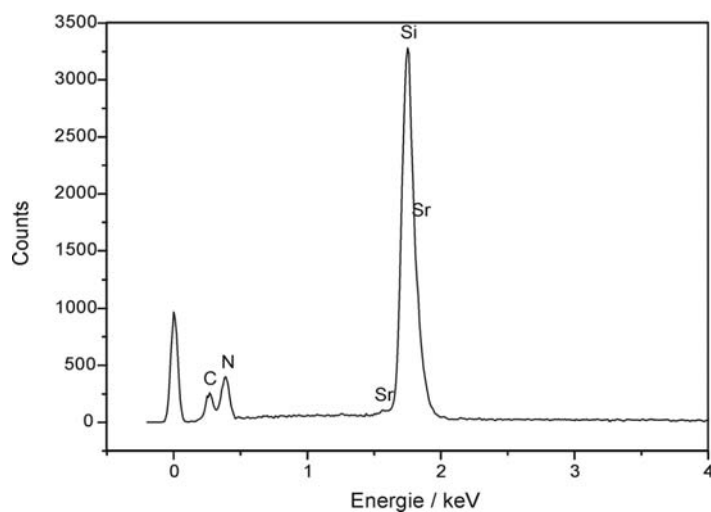


**Abbildung 5-1:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Aufwachsung von nadelförmigen Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Kristallen auf großen Kristallblöcken von SrSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub>.

Die Zusammensetzung der Verbindung wurde sowohl durch EDX-Analyse als auch durch Elementaranalyse des Mikroanalytischen Labors Pascher (Remagen) bestätigt (vgl. Tabelle 5-1). Das EDX-Spektrum ist zusätzlich in Abbildung 5-2 gezeigt. Sauerstoff kann aufgrund der Analysen als Bestandteil des Silicats ausgeschlossen werden, da in einem normalvalenten oxidierten SrSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub>O der theoretische Sauerstoffgewichtsanteil 4.2 % betragen würde.

Tabelle 5-1: Elementaranalytik von SrSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub>. Alle Angaben in Gewichts-%

Element	theoretisch	EDX-Analyse (8 Messungen)	Elementaranalyse (Labor Pascher)
Sr	23.8	23.4	23.1
Si	45.8	46.6	45.9
N	30.4	30.0	30.7
O	0.0	0.0	< 1.0



**Abbildung 5-2:** EDX-Spektrum von SrSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub> (Beschleunigungsspannung 12 kV; beschichtet mit Kohlenstoff).

Interessant ist weiterhin, dass die sauerstofffreie, reduzierte Verbindung auch aus Strontiumcarbonat und Siliciumdiimid hergestellt werden kann. Der Sauerstoff wird hierbei wahrscheinlich als gasförmiges SiO bei den hohen Reaktionstemperaturen aus dem Eduktgemenge entfernt und schlägt sich hierbei an der Innenwand des Kieselglasreaktors nieder. EDX-Untersuchungen des sich bei Abkühlung zu Si und SiO<sub>2</sub> zersetzenden Beschlags stützen diese Annahme.

### 5.1.3 Röntgenographische Charakterisierung

#### 5.1.3.1 Einkristallstrukturanalyse

Die Kristallstruktur des Nitridosilicats  $\text{SrSi}_6\text{N}_8$  wurde mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse bestimmt. Die Röntgenbeugungsdaten wurden bei Raumtemperatur mit einem IPDS-Diffraktometer der Fa. STOE gesammelt. Aus den allgemeinen Auslöschungsbedingungen ( $hkl: h+k+l = 2n$ ) kamen als mögliche orthorhombischen Raumgruppen  $I222$ ,  $I2_12_12_1$ ,  $Imm2$ ,  $Im2m$ ,  $I2mm$  und  $Immm$  in Frage. In der Raumgruppe  $Imm2$  konnte die Strukturverfeinerung mit Direkten Methoden sinnvoll durchgeführt werden. <sup>[28]</sup> Die Verfeinerung konvergierte letztendlich gegen  $R1 = 0.0239$  und  $wR2 = 0.0487$  (alle Daten). Dabei konnten sowohl die Metalle als auch die Leichtatome anisotrop verfeinert werden.

Die kristallographischen Daten sind in Tabelle 5-2 zusammengefasst. Die verfeinerten Ortsparameter sowie die isotropen äquivalenten Auslenkungsparameter sind in Tabelle 5-3, die anisotropen Auslenkungsparameter in Tabelle 5-4 aufgelistet.



**Tabelle 5-2:** Daten der Einkristallstrukturanalyse von SrSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub>

Summenformel	SrSi <sub>6</sub> N <sub>8</sub>
Molmasse / g·mol <sup>-1</sup>	368.24
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Imm</i> 2 (Nr. 44)
Diffraktometer	STOE IPDS
Strahlung $\lambda$ / pm	71.073 (Mo-K $\alpha$ )
Kristallgröße / mm <sup>3</sup>	0.11 × 0.09 × 0.04
Gitterparameter / pm	$a = 785.5(2)$ , $b = 925.9(2)$ , $c = 480.1(1)$
Zellvolumen / 10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup>	349.2(2)
Anzahl $Z$ der Formeleinheiten pro Zelle	2
Röntgenographische Dichte $\rho$ / g·cm <sup>-3</sup>	3.507
F(000)	356
Absorptionskoeffizient $\mu$ / mm <sup>-1</sup>	8.717
Messtemperatur / K	293(2)
Messbereich / °	$3.40 \leq \theta \leq 32.45$
gemessene Reflexintensitäten	2242
symmetrieunabhängige Reflexe	694
davon beobachtete Reflexe ( $F_o^2 \geq 2\sigma(F_o^2)$ )	657
Absorptionskorrektur	numerisch
min. / max. Transmission	0.249 / 0.292
Zahl der verfeinerten Parameter	42
min. / max. Restelektronendichte / e Å <sup>-3</sup>	-0.552 / 0.440
Flack-Parameter $\eta$	0.565(9); verfeinert als Inversionszwilling
GooF	0.978
$R$ -Werte (alle Daten)	$R1 = 0.0239$ , $wR2 = 0.0487$
$R$ -Werte ( $F_o^2 \geq 2\sigma(F_o^2)$ )	$R1 = 0.0218$ , $wR2 = 0.0482$
Wichtungsschema	$w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (0.0334 P)^2$ ; $P = [\text{Max}(0, F_o^2) + 2 F_c^2] / 3$

**Tabelle 5-3:** Verfeinerte Ortsparameter und isotrope äquivalente Auslenkungsparameter  $U_{eq}$  / Å<sup>2</sup>, Standardabweichungen in Klammern

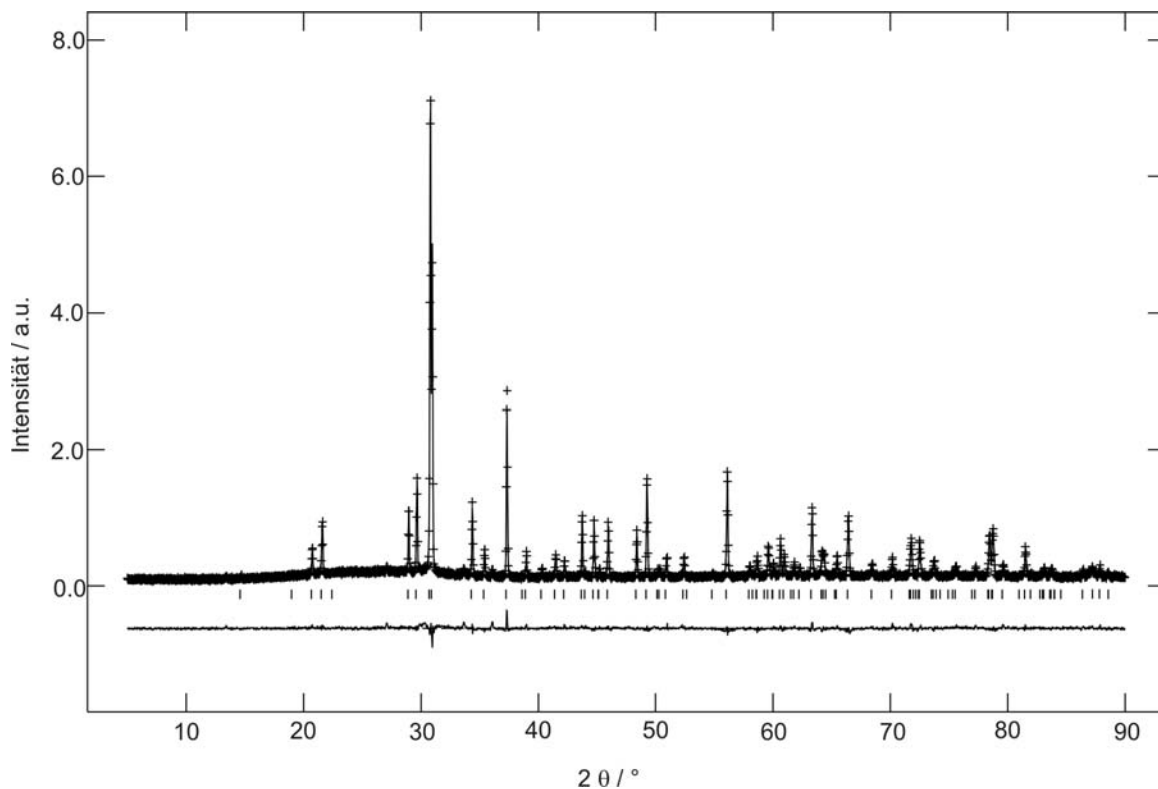
Atom	Wyck.	$x$	$y$	$z$	$U_{eq}$
Sr1	2 <i>b</i>	0	1/2	0	0.0108(2)
Si1	4 <i>d</i>	1/2	0.62700(9)	0.0195(3)	0.0032(2)
Si2	8 <i>e</i>	0.20347(6)	0.16042(6)	0.0111(3)	0.0034(2)
N1	4 <i>c</i>	0.2087(4)	1/2	0.4448(6)	0.0066(6)
N2	4 <i>d</i>	0	0.8161(4)	0.8647(6)	0.0049(5)
N3	8 <i>e</i>	-0.3181(3)	0.6971(3)	-0.1348(5)	0.0050(4)

**Tabelle 5-4:** Anisotrope Auslenkungsparameter / Å<sup>2</sup>, Standardabweichungen in Klammern

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Sr1	0.0108(2)	0.0097(3)	0.0119(2)	0	0	0
Si1	0.0034(3)	0.0033(4)	0.0030(4)	0.0000(5)	0	0
Si2	0.0036(3)	0.0033(4)	0.0030(4)	0.0000(5)	0.0001(3)	-0.0005(2)
N1	0.006(2)	0.005(2)	0.009(2)	0	-0.0027(7)	0
N2	0.006(2)	0.005(2)	0.004(1)	0.0010(9)	0	0
N3	0.0056(7)	0.0057(9)	0.0037(7)	-0.0009(6)	0.0004(6)	-0.0025(7)

### 5.1.3.2 Pulverdiffraktometrie und Rietveldverfeinerung

Die pulverdiffraktometrischen Daten der phasenreinen Probe wurden auf einem STOE STADI P Diffraktometer mit Cu-K $\alpha_1$ -Strahlung aufgenommen. Details der Profilanpassung nach der Rietveldmethode (vgl. Abbildung 5-3) <sup>[27]</sup> sind in Tabelle 5-5 aufgelistet. Dabei konnten alle Koordinaten und Temperaturfaktoren frei verfeinert werden. Die Ortsparameter stimmten dabei innerhalb von 4  $\sigma$  mit denen aus der Einkristallstrukturanalyse überein.



**Abbildung 5-3:** Gemessenes (Kreuze) und berechnetes (Linie) Röntgenpulverdiffraktogramm von SrSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub> (Cu-Kα<sub>1</sub>-Strahlung). Unterhalb sind die möglichen Reflexpositionen (Striche) sowie der Differenzplot abgebildet.

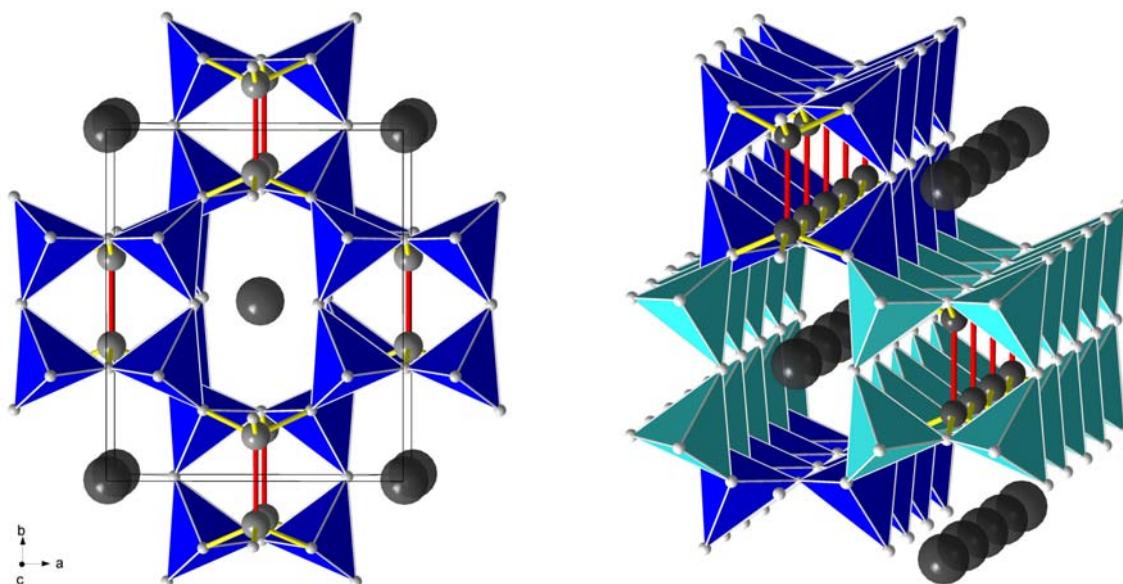
**Tabelle 5-5:** Ergebnisse der Rietveldverfeinerung von SrSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub>

Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Imm2</i> (Nr. 44)
Gitterparameter / pm *	$a = 788.869(7)$ , $b = 929.494(8)$ , $c = 481.088(4)$
Zellvolumen / 10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> *	352.758(5)
Beugungswinkelbereich (Cu-Kα <sub>1</sub> -Strahlung)	$5^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$
Anzahl Datenpunkte	8499
Anzahl beobachteter Reflexe	99
Profilparameter	14
Atomparameter	24
Gütefaktoren	$wR_p = 0.0588$ , $R_p = 0.0557$ $R_F^2 = 0.0902$ , $R_F = 0.0606$ $\chi^2 = 0.8911$

\* Die Genauigkeit der Gitterparameter wurde aus dem GSAS-Programm übernommen, ist jedoch aus den Pulverdaten real nicht zu erreichen.

5.1.3.3 Beschreibung der Kristallstruktur von  $\text{SrSi}_6\text{N}_8$ 

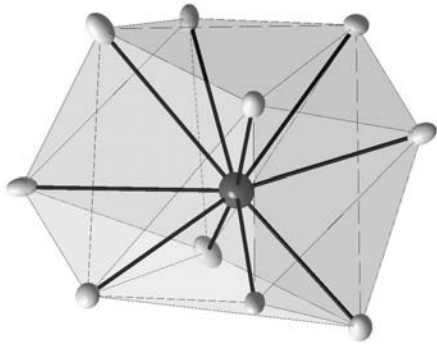
Wie in Abbildung 5-4 links deutlich wird, sind die bereits angesprochenen  $\text{N}_3\text{Si-SiN}_3$ -Einheiten mit Si-Si-Einfachbindungen neben den für Nitridosilicate typischen  $\text{SiN}_4$ -Tetraedern <sup>[68]</sup> das bestimmende Baumerkmal in  $\text{SrSi}_6\text{N}_8$ . Insgesamt sind 1/3 aller Siliciumatome im Kristallgitter formal dreiwertig. Der Si-Si-Abstand beträgt 235.2(2) pm, was genau dem Abstand zweier Atome in elementarem diamantartigem Silicium entspricht. <sup>[69]</sup> In der Molekülchemie kann man Disilan bzw. Disilanderivate zum Vergleich heranziehen. So liegen z.B. im  $\text{Si}_2\text{H}_6$ ,  $\text{Si}_2\text{F}_6$  oder  $\text{Si}_2(\text{CH}_3)_6$  die Si-Si-Bindungslängen bei 233.1(3), 231.7(6) bzw. 234.0(7) pm. <sup>[70]</sup>



**Abbildung 5-4:** Kristallstruktur von  $\text{SrSi}_6\text{N}_8$ , Blick etwa entlang  $[001]$ . Links: Die Si-Si-Einfachbindungen sind in Rot deutlich hervorgehoben. Die Elementarzelle sowie die  $\text{SiN}_4$ -Tetraeder sind eingezeichnet; Sr dunkelgrau, Si grau, N weiß. Rechts: Veranschaulichung der Kanäle, die durch vier Stränge (blau und türkis) begrenzt werden. In den Kanälen befinden sich die  $\text{Sr}^{2+}$ -Ionen.

Die Kristallstruktur beherbergt sowohl zweifach ( $\text{N}^{[2]}$ ) als auch dreifach verbrückende Stickstoffatome ( $\text{N}^{[3]}$ ). Der  $\text{Si-N}^{[2]}$ -Abstand ist mit 166.8(2) pm signifikant kürzer als die übrigen  $\text{Si-N}^{[3]}$ -Bindungen (173.6(3) bis 175.9(2) pm). Die  $\text{Sr}^{2+}$ -Ionen sind in nahezu rechteckigen Kanälen lokalisiert. Die Kanäle haben einen Durchmesser von etwa  $328 \times 586 \text{ pm}^2$  (Kern-Kern-Abstände) und werden durch vier entlang  $[001]$  verlaufende Stränge begrenzt (vgl. Abbildung 5-4 rechts). Diese wiederum sind aus Viererringen von  $\text{SiN}_4$ -Tetraedern aufgebaut, die entlang der  $c$ -Achse über die  $\text{N}_3\text{Si-SiN}_3$ -Einheiten verknüpft sind.

Zehn Stickstoffatome koordinieren innerhalb der Kanäle jedes Strontiumatom in Form eines recht sphärischen Polyeders im Abstand von 269.19(4) bis 316.07(5) pm (vgl. Abbildung 5-5). Weitere relevante Abstände und Winkel sind in Tabelle 5-6 aufgeführt.



**Abbildung 5-5:** Koordinationssphäre von Sr<sup>2+</sup> in SrSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub>. Gezeigt sind die Auslenkungsellipsoide bei 90 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

**Tabelle 5-6:** Ausgewählte interatomare Abstände / pm und Winkel in SrSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub> (Standardabweichungen in Klammern)

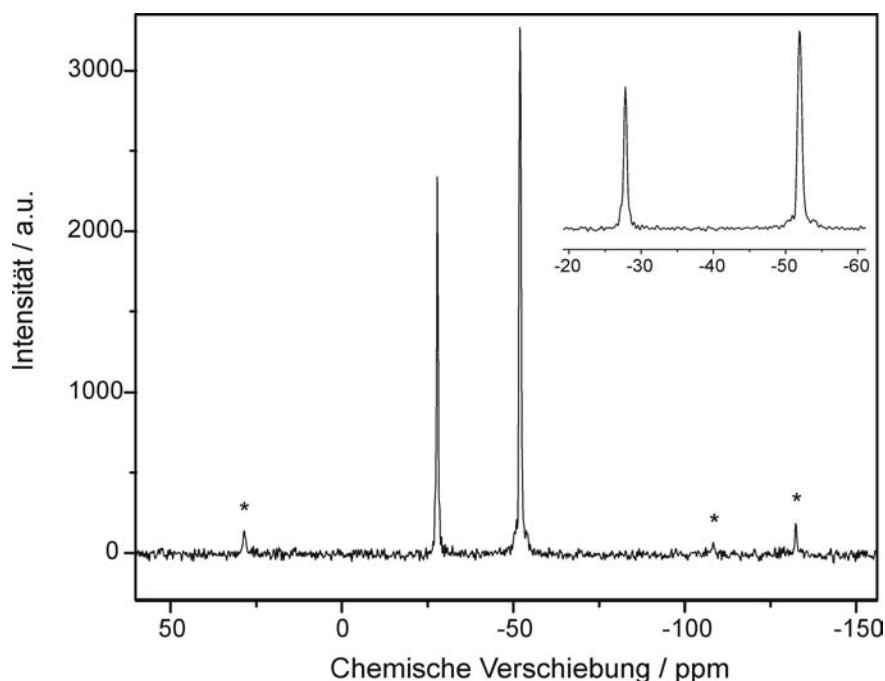
Sr1-N1	269.2(3) (2x)	Si1-N3	173.6(3) (2x)	Si2-N1	166.8(2)
Sr1-N2	299.8(3) (2x)	Si1-N2	173.9(3)	Si2-N3	174.2(3)
Sr1-N1	312.9(3) (2x)	Si1-Si1	235.2(2)	Si2-N3	174.4(3)
Sr1-N3	316.1(3) (4x)			Si2-N2	175.9(2)
N2-Si1-N3	107.05(7)° (2x)	N2-Si2-N3	102.43(9)°	Si2-N1-Si2	125.82(3)°
Si1-Si1-N2	107.6(2)°	N2-Si2-N3	106.1(1)°	Si1-N2-Si2	110.08(4)° (2x)
N3-Si1-N3	110.9(2)°	N3-Si2-N3	107.1(1)°	Si2-N2-Si2	130.56(3)°
Si1-Si1-N3	111.97(7)° (2x)	N1-Si2-N3	112.55(7)°	Si1-N3-Si2	115.1(2)°
		N1-Si2-N3	113.58(8)°	Si2-N3-Si2	119.3(2)°
		N1-Si2-N2	114.17(4)°	Si1-N3-Si2	122.5(2)°

In der Literatur ist ein Oxonitridoalumosilicat mit der Summenformel Sr<sub>2</sub>Al<sub>x</sub>Si<sub>12-x</sub>N<sub>16-x</sub>O<sub>2+x</sub> ( $x \approx 2$ ) beschrieben, das ebenfalls in der Raumgruppe *Imm2* kristallisiert und eine sehr ähnliche Kristallstruktur aufweist. <sup>[71]</sup> Das Sialon ist isotyp zu dem Oxonitridosilicat BaSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub>O, das in Kapitel 6 vorgestellt wird. Dort findet sich auch ein Vergleich dieser kristallchemisch nah verwandten Verbindungen.

### 5.1.4 $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektroskopie

#### 5.1.4.1 1D-MAS-Spektrum

Um die ungewöhnlichen Bindungsverhältnisse in  $\text{SrSi}_6\text{N}_8$  nicht nur röntgenographisch sondern auch spektroskopisch zu untersuchen, wurden  $^{29}\text{Si}$ -Festkörper-NMR-Spektren aufgenommen. Das 1D-MAS-Spektrum der phasenreinen Verbindung ist in Abbildung 5-6 dargestellt. Man erkennt zwei deutlich voneinander getrennte Signale bei -27.9 und -52.0 ppm mit einem Intensitätsverhältnis der ausrelaxierten Signale von 1 : 2. Das deutet auf zwei kristallographisch unterschiedliche Si-Atome in der Elementarzelle hin und bestätigt somit das Ergebnis der Einkristallstrukturanalyse.



**Abbildung 5-6:**  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum von  $\text{SrSi}_6\text{N}_8$ . Die beiden Signale liegen bei -27.9 und -52.0 ppm. Rotationsseitenbanden sind mit einem Stern gekennzeichnet (Rotationsfrequenz: 4 kHz,  $90^\circ$ -Impulslänge: 2.9  $\mu\text{s}$ , Wiederholzeit: 600 s ( $> 3T_1$ )).

Wie aus Tabelle 5-3 in Kapitel 5.1.3.1 ersichtlich ist, liegen in  $\text{SrSi}_6\text{N}_8$  1/3 der Si-Atome auf der Wyckoff-Position 4d ( $(\underline{\text{Si}}\text{N}_3)_2$ ) und 2/3 auf der Position 8e ( $\underline{\text{Si}}\text{N}_4$ ). Die chemische Verschiebung von  $\delta = -52.0$  ppm ist somit den  $\underline{\text{Si}}\text{N}_4$ -Tetraedern zuzuordnen. Vergleichbare Werte findet man z.B. für c- $\text{Si}_3\text{N}_4$  ( $\delta(\underline{\text{Si}}\text{N}_4) = -50$  ppm) <sup>[72]</sup> oder für  $\text{LaSi}_3\text{N}_5$  ( $\delta(\text{SiN}_4) = -56.5 / -64.5$  ppm). <sup>[73]</sup> Demzufolge rührt die Resonanz bei  $\delta = -27.9$  ppm von der  $\text{N}_3\underline{\text{Si}}-\underline{\text{Si}}\text{N}_3$ -

Baueinheit her. Da dieses reduzierte Si1-Atom im Gegensatz zum tetraedrisch koordinierten Si2 nur von drei N-Atomen und einem Si-Atom umgeben ist, werden dessen Elektronen dementsprechend nicht so stark entschirmt ( $\chi_{\text{Si}} = 1.74$ ,  $\chi_{\text{N}} = 3.07$ ),<sup>[74]</sup> die Resonanz erfolgt bei stark erhöhtem ppm-Wert. Eine Sauerstoffverunreinigung würde aufgrund der höheren Elektronegativität ( $\chi_{\text{O}} = 3.50$ ) eher zu einer stärkeren Entschirmung als Stickstoff und somit zu niedrigeren ppm-Werten führen ( $\delta(\underline{\text{SiON}}_3) = -61.2$  ppm in Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O oder  $\delta(\underline{\text{SiO}}_2\text{N}_2) = -75.3$  ppm in SiON-Gläsern).<sup>[30]</sup> Andere Elemente wie z.B. Kohlenstoff oder Chlor, die weniger elektronegativer als Stickstoff sind und wie Silicium zu einer entgegengesetzten Verschiebung der <sup>29</sup>Si-Resonanz führen würden ( $\delta(\underline{\text{SiC}}_4) \cong -20$  ppm in SiC<sup>[75]</sup> oder  $\delta(\underline{\text{SiCN}}_3) \cong 37$  ppm in Y<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>N<sub>6</sub>C<sup>[76]</sup>), können durch die Elementaranalysen ausgeschlossen werden.

#### 5.1.4.2 2D-NMR-Spektroskopie

Die chemische Verschiebung  $\delta$  ist in Verbindung mit der Elementaranalyse ein recht eindeutiger Beweis für die aus den Einkristall-Daten resultierende Umgebung des reduzierten Si1-Atoms. Einen weiteren Hinweis kann auch die in der Festkörperanalytik anwendbare zweidimensionale NMR-Spektroskopie liefern, die in der organischen Chemie schon lange routinemäßig eingesetzt wird (z.B. HETCOR-, COSY-, INADEQUATE-Experimente).<sup>[59]</sup> Mittels zweidimensionaler NMR-Spektren lassen sich z.B. <sup>1</sup>J-Kopplungskonstanten leicht ermitteln oder Konnektivitäten zweier Kerne durch Bindungen oder durch den Raum bestimmen.

Wie in Kapitel 2.4 bereits erwähnt beträgt die natürliche Häufigkeit des NMR-aktiven <sup>29</sup>Si-Isotops nur etwa 4.7 %. Will man mit Hilfe einer 2D-NMR-Technik zwei aneinander gebundene <sup>29</sup>Si-Kerne messen, so beträgt die Wahrscheinlichkeit des Vorhandenseins eines <sup>29</sup>Si-<sup>29</sup>Si-Paares in der Probe nur  $(0.047)^2 = 0.0022 = 0.22$  %. Limitiert durch die Empfindlichkeit des NMR-Spektrometers ist dieser Wert zu gering, um deutliche Signale zu erhalten. Somit war es notwendig, ausgehend von <sup>29</sup>Si-angereichertem elementarem Silicium Sr<sup>29</sup>Si<sub>6</sub>N<sub>8</sub> herzustellen. Für die 2D-NMR-Spektroskopie war ein Anreicherungsgrad von über 20 % <sup>29</sup>Si notwendig.<sup>[77]</sup>

### 5.1.4.2.1 Synthese von <sup>29</sup>SiCl<sub>4</sub>

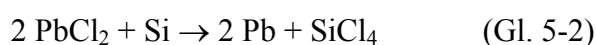
Um Sr<sup>29</sup>Si<sub>6</sub>N<sub>8</sub> zu synthetisieren, muss zuerst <sup>29</sup>Si-angereichertes Siliciumdiimid hergestellt werden. Dies wird wie bereits erläutert aus der Reaktion von Siliciumtetrachlorid und flüssigem Ammoniak gewonnen (vgl. Kapitel 4.2.1). Als Edukt dient elementares Siliciumpulver, dessen chemische Reinheit per EDX-Analyse bestätigt werden konnte. Die Isotopenzusammensetzung des hier verwendeten Siliciums kann Tabelle 5-7 entnommen werden.

**Tabelle 5-7:** Vergleich der Isotopenverteilung von natürlichem und dem verwendeten <sup>29</sup>Si-angereichertem Silicium (chemische Reinheit ≥ 99.9 %)

Si-Isotop	Gehalt / Atom-% (natürlich) <sup>[78]</sup>	Gehalt / Atom-% (angereicherte Probe)
<sup>28</sup> Si	92.23	61.0 ± 0.2
<sup>29</sup> Si	4.67	27.2 ± 0.1
<sup>30</sup> Si	3.10	11.8 ± 0.1

Die Synthese von SiCl<sub>4</sub> kann über unterschiedliche Wege erfolgen. Zum einen kann Chlorgas bei ca. 400 °C in einem Kieselglasrohr über Siliciumpulver geleitet werden. <sup>[79]</sup> Nach wenigen Minuten Erhitzen mit der Bunsenbrennerflamme beginnt eine exotherme Reaktion, die unter schwachem Verglühen des Siliciums fortschreitet. Das gasförmige SiCl<sub>4</sub> wird in eine Kühlfalle geleitet und dort mit einer Trockeneis-Ethanol-Kältemischung einkondensiert. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Allerdings kann diese Methode hier nicht angewendet werden. Mittels Massenspektrometrie konnte nachgewiesen werden, dass das SiCl<sub>4</sub> nur noch zu etwa 15.5 % mit dem <sup>29</sup>Si-Isotop angereichert war. Bei den hohen Temperaturen hat also das Chlorgas das Kieselglasrohr angegriffen und ebenfalls SiCl<sub>4</sub> gebildet, was insgesamt zu einer Abreicherung des Produkts an <sup>29</sup>Si führte. <sup>[80]</sup>

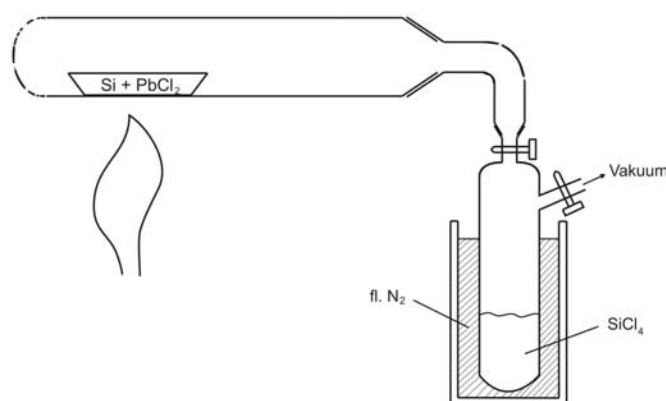
Die erfolgreiche <sup>29</sup>SiCl<sub>4</sub>-Synthese erfolgte schließlich über die Reaktion mit Blei(II)-chlorid nach folgender Reaktionsgleichung: <sup>[81]</sup>



Dazu wurde das angereicherte Silicium (50.0 mg, 1.78 mmol) mit einem Überschuss an PbCl<sub>2</sub> (2.05 g, 7.37 mmol) in einem Stahlmörser fein verrieben. Das Gemenge wurde dann in

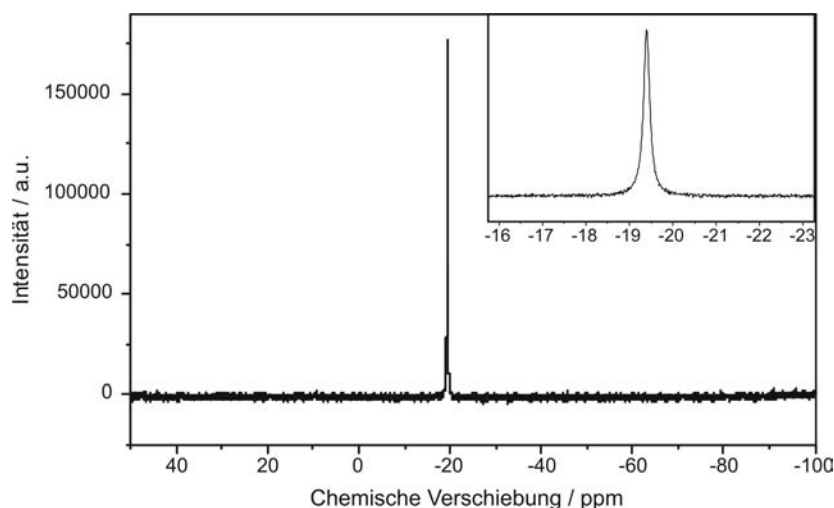


ein mit  $\text{HNO}_3$  / HF geätztes Tantal-Schiffchen gefüllt und dieses in einem Kieselglasrohr unter vermindertem Druck ( $5 \cdot 10^{-3}$  mbar) mit dem Bunsenbrenner erhitzt. Das Reaktionsrohr war mit einem Schlenkrohr verbunden, das wiederum in einer Kühlfalle mit flüssigem Stickstoff auf  $-196^\circ\text{C}$  gekühlt wurde (siehe Abbildung 5-7). Die Reaktion wurde von einem Glühen des Pulvergemenges und geringem Funkenflug begleitet. Nach etwa 30 Minuten blieb in dem Ta-Schiffchen eine Bleischmelze zurück, während sich in dem Schlenkgefäß das einkondensierte farblose  $^{29}\text{SiCl}_4$  befand.



**Abbildung 5-7:** Aufbau zur Darstellung von  $\text{SiCl}_4$  aus Si und  $\text{PbCl}_2$ .

Die Ausbeute ist aufgrund des Überschusses an  $\text{PbCl}_2$  praktisch quantitativ. Die Reinheit des Siliciumtetrachlorids bezogen auf die Abwesenheit von höheren Chlorsilanen wurde mittels Flüssig- $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektroskopie untersucht. Das Spektrum ist in Abbildung 5-8 gezeigt. Es wurde nur ein Signal bei  $\delta = -19.4$  ppm gefunden, was laut Literatur eindeutig  $\text{SiCl}_4$  zuzuordnen ist. [82]



**Abbildung 5-8:**  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum von an  $^{29}\text{Si}$  angereichertem  $\text{SiCl}_4$ .

#### 5.1.4.2.2 Bestimmung des $^{29}\text{Si}$ -Isotopengehalts in $\text{SiCl}_4$

Um den zertifizierten Isotopengehalt des Siliciumpulvers zu überprüfen und somit sicherzugehen, dass das 2D-NMR-Experiment durchgeführt werden kann, wurde das synthetisierte  $^{29}\text{SiCl}_4$  mit Hilfe der Massenspektrometrie untersucht und anhand des Fragmentierungsmusters die Isotopenzusammensetzung bestimmt. Abbildung 5-9 zeigt das Massenspektrum des nach Kapitel 5.1.4.2.1 hergestellten  $^{29}\text{Si}$ -angereicherten Siliciumtetrachlorids.

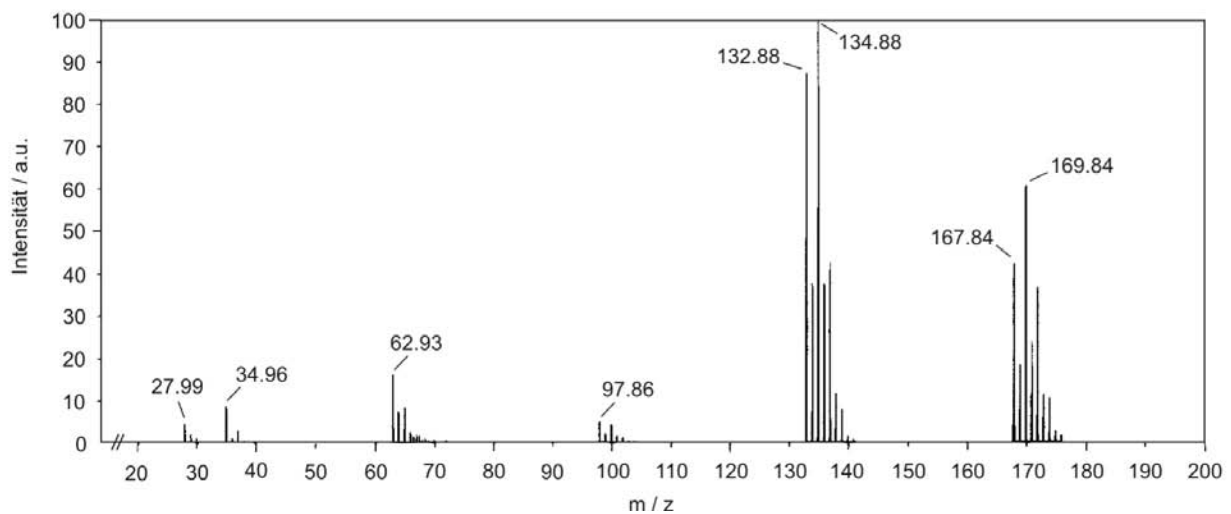


Abbildung 5-9: Massenspektrum von  $^{29}\text{Si}$ -angereichertem  $\text{SiCl}_4$ .

Der  $^{29}\text{Si}$ -Gehalt der Probe lässt sich einfach bestimmen, indem man die Intensitäten der Signale innerhalb einer Signalgruppe miteinander vergleicht. Man betrachtet z.B. die Signale in der Region  $m/z = 170$ , die in Abbildung 5-10 vergrößert dargestellt ist.

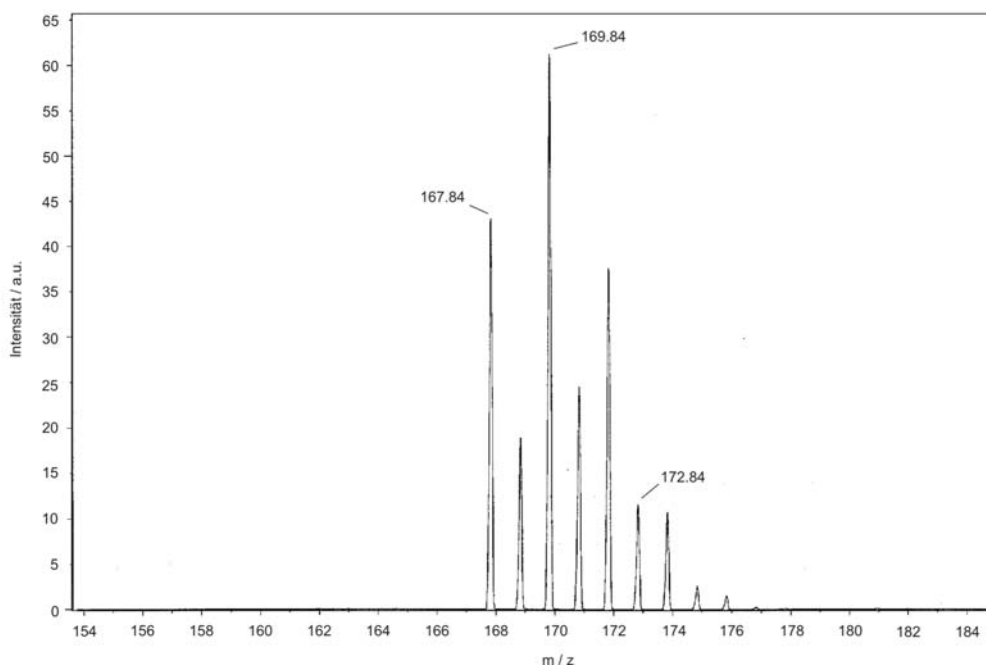


Abbildung 5-10: Vergrößerter Ausschnitt des Massenspektrums von SiCl<sub>4</sub> aus Abbildung 5-9.

Da in der Natur nur die Chlorisotope <sup>35</sup>Cl und <sup>37</sup>Cl vorkommen, können die Massenpeaks in Abbildung 5-10 folgenden Molekülen zugeordnet werden (vgl. Tabelle 5-8):

Tabelle 5-8: Zuordnung einiger Massenpeaks (aufgerundet) im Bereich m/z = 170

m/z	Intensität / a.u.	Isotopenzusammensetzung des SiCl <sub>4</sub> -Moleküls
168	302.43	<sup>28</sup> Si + 4x <sup>35</sup> Cl
169	112.89	<sup>29</sup> Si + 4x <sup>35</sup> Cl
170	435.38	<sup>28</sup> Si + 3x <sup>35</sup> Cl + <sup>37</sup> Cl oder <sup>30</sup> Si + 4x <sup>35</sup> Cl
171	146.91	<sup>29</sup> Si + 3x <sup>35</sup> Cl + <sup>37</sup> Cl
172	247.67	<sup>28</sup> Si + 2x <sup>35</sup> Cl + 2x <sup>37</sup> Cl oder <sup>30</sup> Si + 3x <sup>35</sup> Cl + <sup>37</sup> Cl
173	69.67	<sup>29</sup> Si + 2x <sup>35</sup> Cl + 2x <sup>37</sup> Cl
174	69.19	<sup>28</sup> Si + <sup>35</sup> Cl + 3x <sup>37</sup> Cl oder <sup>30</sup> Si + 2x <sup>35</sup> Cl + 2x <sup>37</sup> Cl

Aus den Intensitätsverhältnissen speziell der Signale bei m/z = 168 bzw. 169 konnte der Anreicherungsgrad des erworbenen Siliciumpulvers von etwa 27 % bestätigt werden. Mit dem überprüften SiCl<sub>4</sub> konnte nun <sup>29</sup>Si-angereichertes Siliciumdiimid dargestellt werden. Als Endprodukt der Reaktion dieses Siliciumdiimids mit Sr-Metall (s. Kapitel 5.1.2) wurde letztlich phasenreines SrSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub> mit einem <sup>29</sup>Si-Gehalt von etwa 27 % erhalten, mit dem die

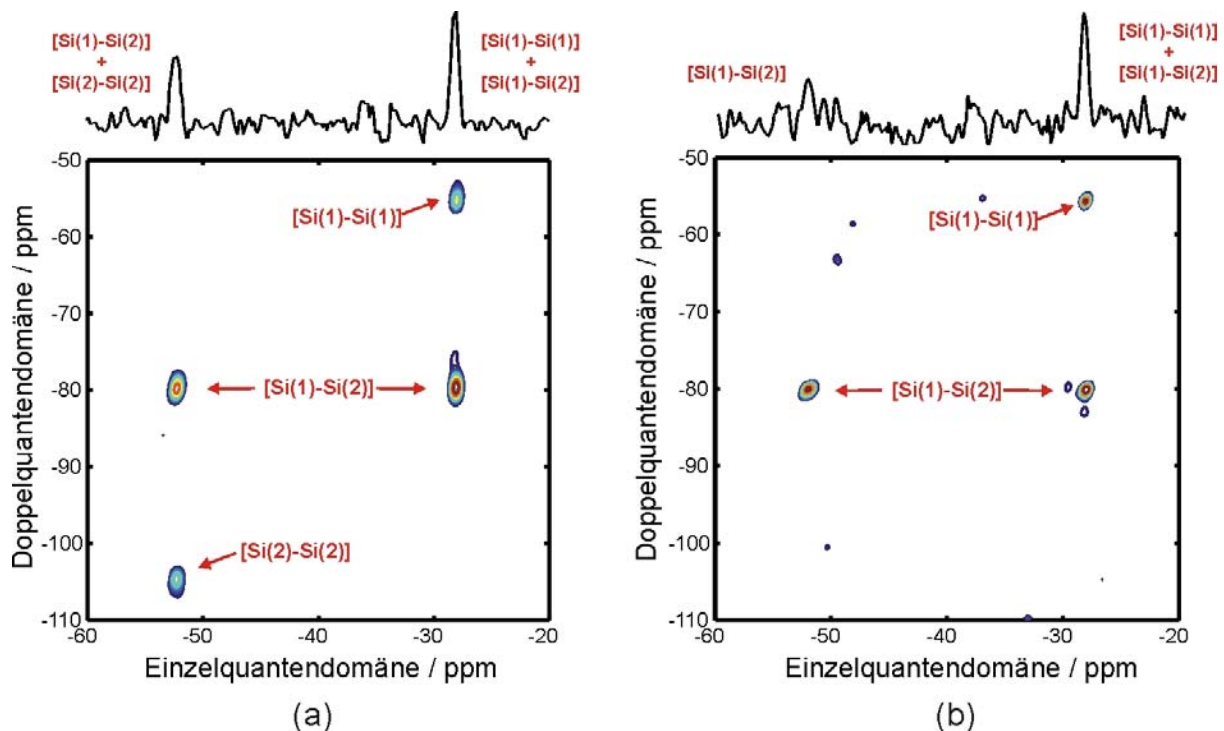
anschließend beschriebenen NMR-Experimente von *Seyfarth* und *von den Hoff* (Universität Bayreuth) durchgeführt werden konnten. [83]

#### 5.1.4.2.3 <sup>29</sup>Si-Doppelquanten-NMR-Experimente

Zur Verifizierung der Struktur, insbesondere der Länge der Si(1)-Si(1)-Bindung in SrSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub>, stellen Festkörper-NMR-Experimente neben der Röntgenbeugung eine weitere Methode dar. Anders als bei Beugungsexperimenten sind die NMR-Experimente jedoch nicht auf periodische Strukturelemente beschränkt, sondern können als „lokale Sonden“ eingesetzt werden. Die direkte Si-Si-Bindung kann hierbei nicht über die J-Kopplung nachgewiesen werden, da die beiden betroffenen Kerne kristallographisch und magnetisch äquivalent sind. Vielmehr sollte der Si-Si-Abstand über die dipolare Kopplung bestimmt und darüber die direkte Bindung bestätigt werden. Zur Messung der dipolaren Kopplung sind in diesem Fall besonders Doppelquantenexperimente geeignet, da damit auch die Korrelation magnetisch äquivalenter Kerne möglich ist.

Zunächst wurden dafür 2D-Doppelquantenexperimente durchgeführt. Hierbei kam die POST-C7-Pulssequenz zum Einsatz. [84] Diese bewirkt, dass ausschließlich zwei Kerne eines Spinsystems zusammen eine Resonanz zeigen. Da dies über die dipolare Wechselwirkung vermittelt wird, ist die Intensität des zugehörigen Signals abstandsabhängig und ermöglicht deshalb die Bestimmung von Bindungslängen.

Abbildung 5-11 (a) zeigt das 2D-POST-C7-Spektrum von SrSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub>. Dabei sind in der Einzelquantendomäne (EQD) die chemischen Verschiebungen des normalen 1D-Spektrums (vgl. Abbildung 5-6 in Abschnitt 5.1.4.1) zu sehen, während in der Doppelquantendomäne (DQD) die Summe der chemischen Verschiebungen der beiden wechselwirkenden Kerne erscheint. Da eine Autokorrelation (also Si(1) mit Si(1) bzw. Si(2) mit Si(2)) jeweils nur ein Signal erzeugt, die Korrelation zweier magnetisch inäquivalenter Kerne (Si(1) mit Si(2)) aber zwei Signale bewirkt, zeigen sich für SrSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub> insgesamt vier Signale. So entsteht zum Beispiel die Resonanz bei -28 ppm (EQD) und -56 ppm (DQD) durch die Wechselwirkung der zwei Si-Kerne in der N<sub>3</sub>Si-SiN<sub>3</sub>-Gruppe.



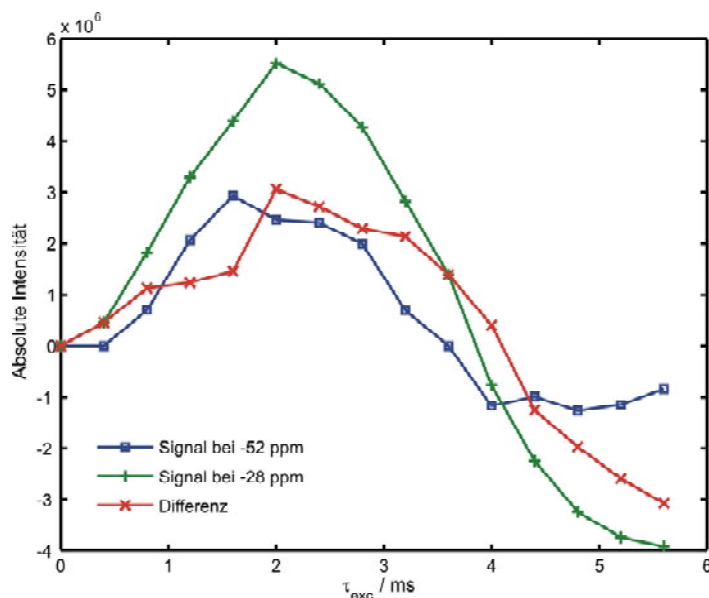
**Abbildung 5-11:** (a) 2D-Doppelquanten-Festkörper-NMR-Spektrum von  $\text{Si}^{29}\text{Si}_6\text{N}_8$ . (POST-C7-Sequenz; Rotationsfrequenz 5 kHz). (b) 2D-Doppelquanten-Spektrum mit selektiver Anregung auf -28 ppm. Oberhalb des 2D-Spektrums ist jeweils die Projektion des 2D-Spektrums auf die Einzelquantendomäne gezeigt.

Letztendlich ist zur Bestimmung des Si-Si-Bindungsabstandes nicht nur ein einzelnes Spektrum, sondern mehrere Spektren mit unterschiedlichen Anregungszeiten der Doppelquanten notwendig. Erst der Verlauf einer solchen Aufbaukurve der Doppelquantenintensität ermöglicht anschließend eine Abstandsbestimmung. Allerdings ist bei der Messung von 2D-Doppelquantenexperimenten die außerordentlich lange Messzeit ein eindeutiger Nachteil. Deshalb wurden stattdessen 1D-Doppelquantenexperimente verwendet. Diese entsprechen der Projektion des 2D-Spektrums auf die Einzelquantendomäne (siehe Abbildung 5-11 (a) oben). In dieser 1D-Variante spiegelt das Signal bei -28 ppm die Korrelation von Si(1) mit Si(1) und von Si(1) mit Si(2) wider. Entsprechend gibt das Signal bei -52 ppm die Korrelation von Si(2) mit Si(2) und von Si(1) mit Si(2) wieder.

Aus den 1D-Experimenten ist jedoch die Bestimmung der Intensität der Korrelation von Si(1) mit Si(1), welche für den gewünschten Abstand ausschlaggebend ist, nicht mehr direkt möglich. Durch die Verwendung von selektiver Anregung für das Signal bei -28 ppm kann aber das Autokorrelationssignals von Si(2) unterdrückt werden (siehe Abbildung 5-11 (b)). Da im 1D-Experiment das Signal bei -52 ppm dann nur noch aus der Korrelation von Si(1) mit Si(2) besteht, kann die Intensität des Signals Si(1)-Si(1) näherungsweise durch

Subtraktion der beiden Signalintensitäten aus dem 1D-Doppelquanten-Spektrum mit selektiver Anregung bestimmt werden.

Abbildung 5-12 zeigt die experimentell bestimmten Aufbaukurven mit selektiver Anregung auf der Resonanz bei -28 ppm. Hier wurden die Anregungs- und die Rekonvertierungszeit gleichermaßen schrittweise erhöht (symmetrische Aufbaukurve). Ebenfalls zu sehen ist die Differenz dieser beiden Kurven, die, wie bereits erläutert, den Intensitätsverlauf der Autokorrelation von Si(1) darstellt.

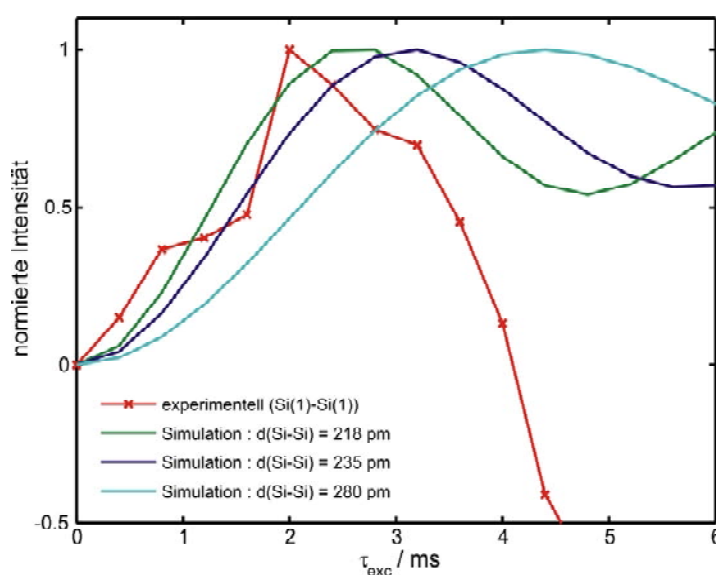


**Abbildung 5-12:** Experimentell bestimmte Aufbaukurven von  $\text{SrSi}_6\text{N}_8$ . Die rote Differenzkurve stellt wie im Text beschrieben den Intensitätsverlauf für das Si(1)-Si(1)-Pärchen dar.

Zur Analyse der symmetrischen Aufbaukurve wurden Simulationen mit dem Festkörper-NMR-Programmpaket SIMPSON durchgeführt.<sup>[85]</sup> Dabei ist zu beachten, dass aufgrund des Anreicherungsgrades von 27%  $^{29}\text{Si}$  in der Probe keine isolierten Spinpärchen, sondern neben einem  $^{29}\text{Si}(1)$ - $^{29}\text{Si}(1)$ -Pärchen zu 70% Wahrscheinlichkeit noch zwei bis vier weitere  $^{29}\text{Si}$ -Kerne in der zweiten Koordinationssphäre vorliegen. Ohne die Anreicherung aber wären die Messungen aufgrund der geringen natürlichen Häufigkeit von  $^{29}\text{Si}$  nicht möglich gewesen. Deshalb basieren die hier durchgeführten Rechnungen auf einem 4-Spinsystem, in dem die beiden direkt gebundenen Si(1)-Atome sowie zwei weitere über Stickstoff gebundene Si-Atome betrachtet wurden. Diese Simulationen bieten die Möglichkeit zu einer Abschätzung des Abstandes. Allerdings wurde in den Simulationen die Relaxation während der Anregungs- und Rekonvertierungszeit nicht berücksichtigt, welche eine exponentielle Abschwächung des Signals mit der Zeit bewirkt. Deshalb ist zu erwarten, dass sich hier etwas zu kleine Abstände ergeben. Aus diesem Grunde wurden in der Anpassung der Simulationen unter Variation des Si(1)-Si(1)-Abstandes an die experimentelle Kurve auch nur

die ersten sieben Messwerte verwendet, da hier die Relaxation weitestgehend vernachlässigt werden kann. Bei dieser Anpassung ergibt sich für den Abstand ein Wert von 218 pm im Vergleich zu 235 pm aus der Einkristallstrukturanalyse.

In Abbildung 5-13 sind die simulierten Kurven für den optimierten Wert von 218 pm, den aus der Röntgenstrukturlösung bestimmten Wert von 235 pm sowie einen Abstand von 280 pm dargestellt. Der letztere Wert entspricht dabei in etwa dem kleinstmöglichen Si-Si-Abstand, wenn sich zwischen beiden Si-Atomen noch ein zusätzliches Atom (N oder O) befände.



**Abbildung 5-13:** Simulierte Aufbaukurven für SrSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub> im 4-Spinsystem für die Abstände 218, 235 und 280 pm.

Somit ergibt sich aus diesen ersten, einfachen Simulationen wie erwartet ein etwas zu geringer Abstand als aus der Einkristallstrukturlösung. Ursache dafür ist zum einen vermutlich die nicht berücksichtigte Relaxation. Zum anderen ist das derzeit gewählte Spinsystem von vier Kernen noch relativ klein in Anbetracht der Tatsache, dass an das Si(1)-Si(1)-Pärchen über N-Atome noch insgesamt zwölf weitere Si-Atome gebunden sind. Weiterhin wurde bislang noch kein Spinsystem gefunden, das den Verlauf der experimentellen Kurve zu negativen Intensitäten bei großen Anregungszeiten wiedergibt. Die Ursache für diesen unerwarteten Verlauf könnte aber auch in Puls- und Phasenimperfektionen bei der Pulsgenerierung liegen.

Es wird aber deutlich, dass eine Aufweitung des Abstandes auf über 280 pm eine Verschiebung des Maximums der Aufbaukurve zu sehr viel höheren Anregungszeiten bewirken würde. Deshalb kann auch aus diesen ersten Simulationen geschlossen werden, dass

ein Einbau eines weiteren Fremdatoms zwischen die beiden Si-Atome unwahrscheinlich ist und die Röntgenstrukturlösung so durch die Festkörper-NMR-Spektroskopie bestätigt wird.

Zu einer endgültigen Bestimmung des Abstandes der direkten Si-Si-Bindung sind aber weitere Messungen nötig, zum einen mit einem besseren Signal-Rausch-Verhältnis und zum anderen an einem moderneren Spektrometer, das den Anforderungen der POST-C7-Sequenz bzgl. Phasenschaltzeiten, Phasengenauigkeit und Pulsstabilität genügt. Weitere Experimente werden dann in Kombination mit Simulationen auf der Basis von größeren Spinsystemen zuverlässigere und genauere Ergebnisse liefern.

### 5.1.5 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

#### 5.1.5.1 Ramanspektroskopie

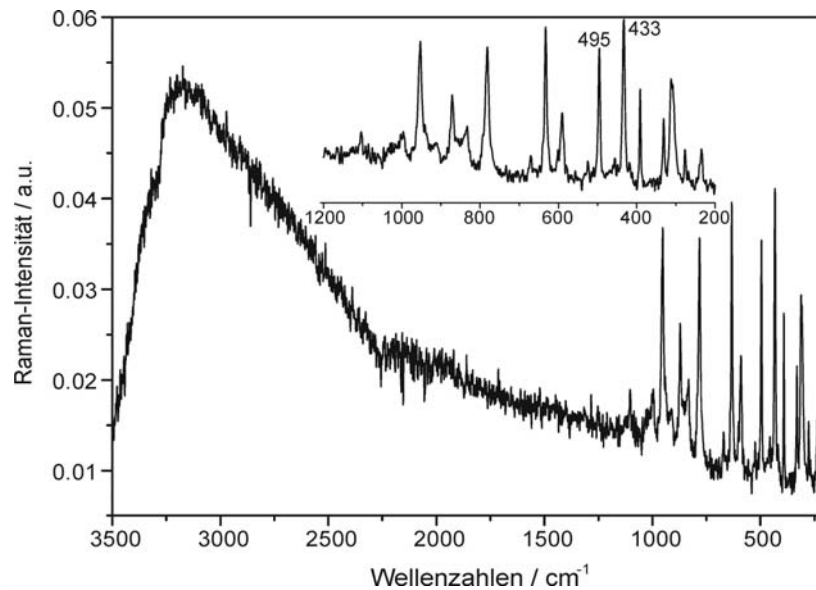
In der Literatur gibt es einige Beispiele für Substanzen, deren Ramanspektren eine Si-Si-Valenzschwingung eindeutig erkennen lassen. Tabelle 5-9 gibt einen Überblick über drei zum Vergleich herangezogene Verbindungen.

**Tabelle 5-9:** Werte für Si-Si-Valenzschwingungsbanden im Ramanspektrum verschiedener Verbindungen

Verbindung	Aggregatzustand	Si-Si-Valenzschwingung / cm <sup>-1</sup>	Literatur
(Si(CH <sub>3</sub> )(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	flüssig	480 / 470	[86]
Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	fest (T = 20 K)	423	[87]
Si <sub>2</sub> I <sub>6</sub>	fest	510	[88]

Abbildung 5-14 zeigt das Ramanspektrum von SrSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub> im Bereich von  $\tilde{\nu} = 3500 - 200 \text{ cm}^{-1}$ . Im niederenergetischen Bereich sind deutlich aufgelöst eine Vielzahl von Schwingungsbanden zu erkennen, unter anderen zwei starke Banden bei  $\tilde{\nu} = 433$  und  $495 \text{ cm}^{-1}$ . Diese stimmen recht gut mit den Si-Si-Schwingungsbanden von Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> ( $\tilde{\nu} = 423 \text{ cm}^{-1}$ ) und von Si<sub>2</sub>I<sub>6</sub> ( $\tilde{\nu} = 510 \text{ cm}^{-1}$ ) überein.





**Abbildung 5-14:** Ramanspektrum von  $\text{SrSi}_6\text{N}_8$ . Gekennzeichnet sind die beiden Banden bei 433 und 495  $\text{cm}^{-1}$ , die mit der Si-Si-Valenzschwingung in Verbindung gebracht werden können (s. Text).

Um ein weiteres Indiz für diese Zuordnung der Si-Si-Schwingung zu erhalten, wurde ein theoretisches Ramanspektrum von  $\text{SrSi}_6\text{N}_8$  auf DFT-Niveau berechnet (*P. Kroll*, RWTH Aachen). Die typische Genauigkeit der Frequenzen liegt bei etwa 2 - 4 % im Bereich über 500  $\text{cm}^{-1}$ , 5 - 20 % im Bereich darunter. Da es z.Zt. noch nicht trivial ist, Intensitäten von Festkörperschwingungen zu berechnen, ist das Spektrum in Form der Tabelle 5-10 angegeben. Aufgelistet sind jeweils die Frequenz der Schwingungsmode sowie der Anteil der daran beteiligten Atomgruppen, der sich aus den Eigenvektoren bzw. deren gewichteter Länge ergibt.

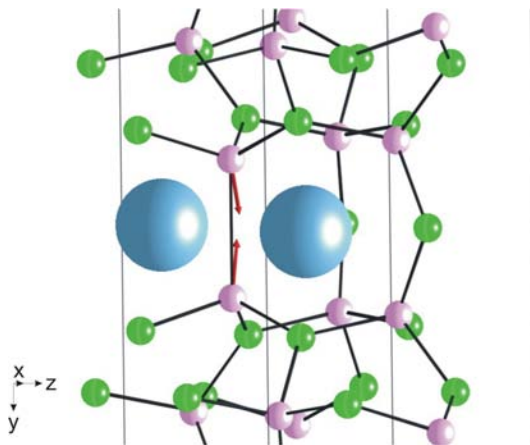
**Tabelle 5-10:** Berechnetes Ramanspektrum von SrSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub>. Die Frequenzen sind in cm<sup>-1</sup> angegeben, die Zahlen unter den Atomsymbolen zeigen den Anteil des jeweiligen Atoms an der Schwingungsmode an

$\tilde{\nu}$	Sr1	Si1	Si2	N1	N2	N3	$\tilde{\nu}$	Sr1	Si1	Si2	N1	N2	N3
1082	0	1	4	36	3	1	<b>505</b>	<b>0</b>	<b>20</b>	<b>8</b>	<b>3</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
1048	0	0	5	40	0	0	<b>474</b>	<b>0</b>	<b>22</b>	<b>6</b>	<b>6</b>	<b>6</b>	<b>3</b>
927	0	4	3	4	15	10	472	0	8	15	7	1	1
924	0	4	1	0	0	21	446	0	6	10	0	3	11
921	0	1	4	0	22	9	436	0	11	4	7	2	11
914	0	3	4	1	3	18	411	0	1	7	15	14	3
888	0	1	4	0	2	19	401	2	2	4	17	0	11
881	0	0	1	0	8	20	377	0	7	1	0	34	4
846	0	3	3	0	16	13	374	0	5	16	0	1	5
834	0	6	4	0	17	10	349	0	7	15	0	1	5
832	0	0	4	0	19	10	319	0	4	17	6	3	1
816	0	5	3	0	4	18	318	0	22	7	1	8	2
810	0	9	4	0	22	5	316	0	8	7	9	0	9
781	0	8	3	0	30	4	299	0	23	6	2	4	4
759	0	3	14	15	1	2	296	0	4	2	18	3	10
693	0	0	10	20	3	4	263	0	2	4	1	0	19
648	0	12	18	0	2	0	259	0	1	1	40	0	3
617	0	12	16	1	0	2	220	0	4	3	21	19	0
607	0	14	13	7	3	1	83	76	2	2	1	1	1
570	0	16	9	4	10	1	81	76	3	2	1	1	2
569	0	9	13	1	3	6	77	76	3	2	0	1	2

In Tabelle 5-10 sind 42 Eigenmoden aufgenommen, die wohl aufgrund des begrenzten Auflösungsvermögens der Ramanmessung oder wegen zu geringer Intensität nicht alle auch im Experiment auftreten. Die drei translatorischen Moden sind nicht aufgezählt. Von den 42 echten Schwingungen sollten alle ramanaktiv, aber nicht alle IR-aktiv sein. Da Strontium die mit Abstand größte Masse aller beteiligten Atome hat, partizipiert es nur an den drei Schwingungen mit niedrigster Frequenz. An den höchsten Moden ist fast ausschließlich N1 beteiligt, weil es neben der geringsten Masse als zweifach koordiniertes Atom auch den

kürzesten Bindungsabstand zu einem Si-Atom hat (vgl. Kapitel 5.1.3.3). Oberhalb von 650 cm<sup>-1</sup> sind alle Moden sehr stark N-dominiert.

An den fett gedruckten Moden bei  $\tilde{\nu} = 505$  und 474 cm<sup>-1</sup> ist im Wesentlichen Si1 beteiligt. Si1 ist das Si-Atom, welches an der Si-Si-Einfachbindung beteiligt ist. Dies deckt sich recht gut mit den in Abbildung 5-14 markierten Banden als auch mit den oben genannten Literaturwerten. Eine genauere Analyse ergab, dass die Schwingungsmode bei 474 cm<sup>-1</sup> eindeutig der symmetrischen Si-Si-Streckschwingung zugeordnet werden kann, was in Abbildung 5-15 nochmals veranschaulicht ist. Die Mode bei der leicht höheren Frequenz von 505 cm<sup>-1</sup> könnte dann wahrscheinlich der asymmetrischen Si-Si-Valenzschwingung zugeordnet werden.



**Abbildung 5-15:** Veranschaulichung der Schwingungs-mode bei  $\tilde{\nu} = 474$  cm<sup>-1</sup>. Die zwei Si1-Atome (violett) bewegen sich entlang y mit leichter Komponente in z-Richtung aufeinander zu; Sr hellblau, N grün).

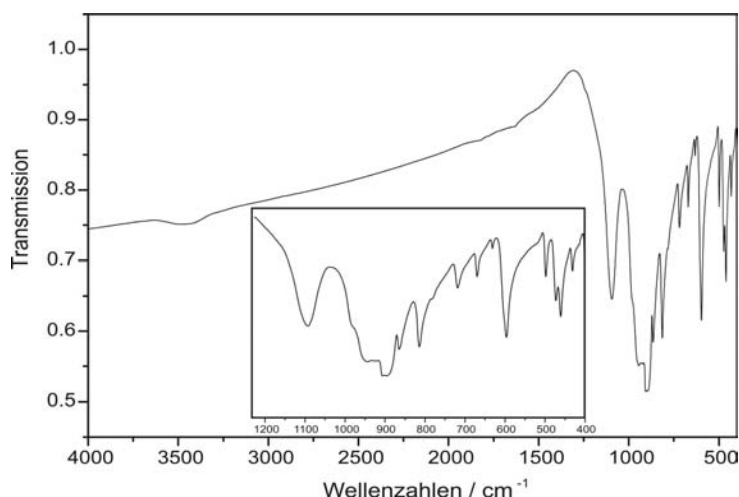
### 5.1.5.2 Infrarotspektroskopie

Abbildung 5-16 zeigt das IR-Spektrum von SrSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub>. Die Zuordnung der Absorptionsbanden ist hier nicht einfach bzw. eindeutig. Laut Literatur ist bei der amorphen Verbindung B<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub> eine Absorption im IR-Spektrum bei  $\tilde{\nu} = 880$  cm<sup>-1</sup> der Si-Si-Schwingung zuzuordnen.<sup>[89]</sup> Dies könnte hier für die Bande bei 897 bzw. 865 cm<sup>-1</sup> zutreffen. In denselben Bereich fallen jedoch auch antisymmetrische Si-N-Si-Valenzschwingungen.<sup>[90]</sup> Analog zur Ramanschwingung bei 474 cm<sup>-1</sup> kann hier ebenfalls eine IR-Bande bei der gleichen Wellenzahl gefunden werden. Allerdings liegen in diesem Bereich auch die Si-N-Gitterschwingungen.

Die symmetrischen Si-N-Si-Valenzschwingungen treten bei etwas höheren Wellenzahlen im Bereich von 595 bis 670 cm<sup>-1</sup> auf. Auffällig ist des Weiteren die einsame

Bande bei  $\tilde{\nu} = 1094 \text{ cm}^{-1}$ , die wohl ebenfalls auf Si-N-Valenzschwingungen zurückzuführen ist.

Im Gegensatz zu dem amorphen Siliciumsesquioxid  $\text{Si}_2\text{O}_3$ , bei dem die Si-Si-Bindung mit der Zeit partiell hydrolysiert wird (Si-H-Bande bei  $2265 \text{ cm}^{-1}$ ), <sup>[66]</sup> finden sich bei der gegen Luft und Feuchtigkeit stabilen Verbindung  $\text{SrSi}_6\text{N}_8$  keine Si-H-Schwingungen, die bei  $\tilde{\nu} = 2200 - 2400 \text{ cm}^{-1}$  liegen würden.

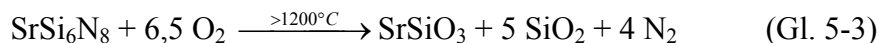


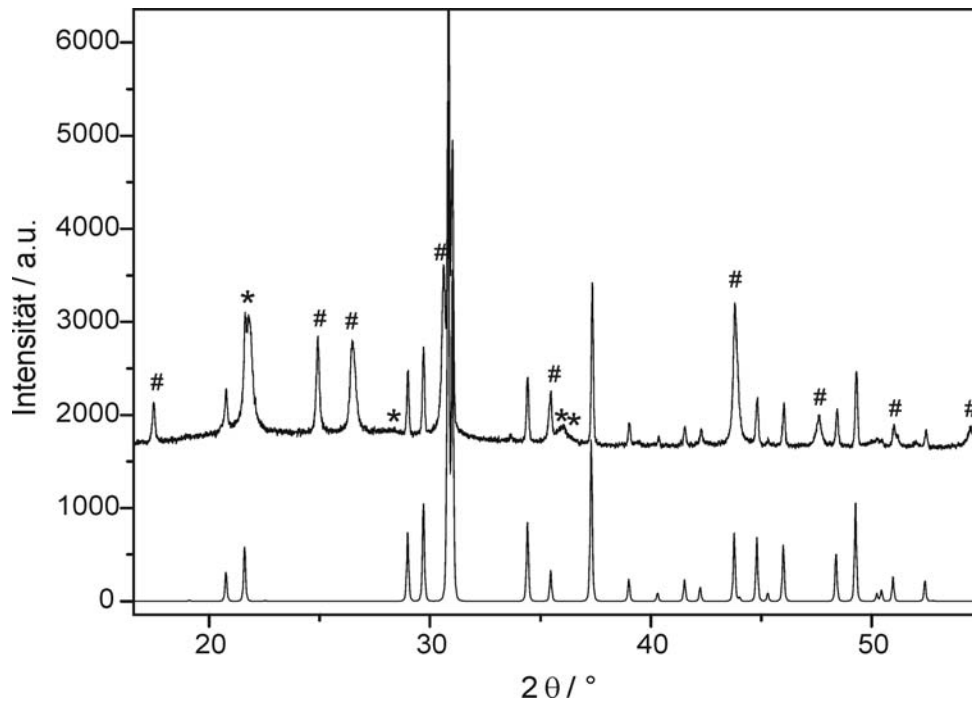
**Abbildung 5-16:** IR-Spektrum von  $\text{SrSi}_6\text{N}_8$  im Bereich von  $400$  bis  $4000 \text{ cm}^{-1}$  (KBr-Pressling).

### 5.1.6 Chemische und thermische Stabilität

Nitridosilicate und allgemein auf Siliciumnitrid basierende Keramiken sind thermisch und chemisch sehr widerstandsfähige Materialien, die in technischen Bereichen die z.B. als Hochtemperaturwerkstoffe (Tiegel, etc.) oder im Motoren- und Turbinenbau vielfältig eingesetzt werden. <sup>[6]</sup> Umso interessanter ist es, das  $\text{SrSi}_6\text{N}_8$  von der chemischen Stabilität her ebenfalls sehr beständig ist. So greifen sowohl konzentrierte und verdünnte Säuren (HCl,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Königswasser) als auch Basen (NaOH,  $\text{NH}_3$ ) das reduzierte Silicat auch bei erhöhten Temperaturen (bis mindestens  $200 \text{ °C}$ ) nicht an.

Beim Erhitzen an der Luft beginnt ab etwa  $1200 \text{ °C}$  die Zersetzung von  $\text{SrSi}_6\text{N}_8$  zu  $\text{SiO}_2$  (Cristobalit) und  $\alpha\text{-SrSiO}_3$ . Die Reflexe der entstehenden Verbindungen sind deutlich im Pulverdiffraktogramm (vgl. Abbildung 5-17) zu erkennen. So kann man für die Zersetzung von  $\text{SrSi}_6\text{N}_8$  an Luft folgende Reaktionsgleichung aufstellen:





**Abbildung 5-17:** Pulverdiffraktogramm (Cu- $K\alpha_1$ -Strahlung) von  $\text{SrSi}_6\text{N}_8$  (aus Einkristalldaten simuliert; unten) und von dem Reaktionsprodukt nach dem Aufheizen auf  $> 1200\text{ °C}$  (oben). (\*) kennzeichnet Reflexe von  $\text{SiO}_2$ , (#) von  $\alpha\text{-SrSiO}_3$ .

Da die Hochtemperaturpulverdiffraktometrie nur bis zu Temperaturen von maximal  $1200\text{ °C}$  möglich war, konnte die Umwandlung von  $\text{SrSi}_6\text{N}_8$  nicht *in situ* verfolgt werden. Die Messung zeigt jedoch, dass bis  $1200\text{ °C}$  keine Phasenumwandlungen erfolgen.

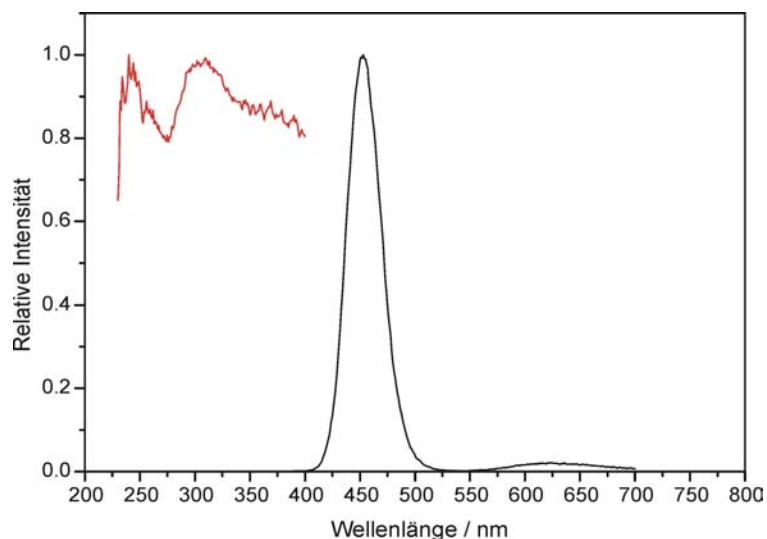
### 5.1.7 Dotierung von $\text{SrSi}_6\text{N}_8$ mit $\text{Eu}^{2+}$

Im Zuge der Suche nach neuen Phosphoren für Leuchtdioden (vgl. Kapitel 12) wurde die phasenrein darstellbare reduzierte Verbindung mit Europium dotiert. Europium wurde entweder elementar oder in Form des leichter dosierbaren  $\text{EuF}_3$  eingesetzt. Bei einem Dotierungsgrad von bis zu zwei Prozent erhält man bei der Synthese nach Kapitel 5.1.2 ein farbloses grobkristallines Pulver, das unter UV-Bestrahlung ( $\lambda = 254$  bzw.  $366\text{ nm}$ ) leuchtend blau fluoresziert (s. Abbildung 5-18).



**Abbildung 5-18:**  $\text{SrSi}_6\text{N}_8:\text{Eu}(2\%)$  an Tageslicht (links) und unter UV-Bestrahlung ( $\lambda = 254$  und  $366$  nm; rechts).

Photolumineszenzuntersuchungen zeigen, dass die Verbindung einen sehr effizienten blauen Leuchtstoff mit einer sehr schmalen Emissionsbande bei  $\lambda = 452$  nm darstellt (FWHM = 37 nm; vgl. Abbildung 5-19). In Kombination mit einem gelben Emitter (z.B.  $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ ) könnte z.B. eine Leuchtdiode hergestellt werden, die mit einer UV-Primär-LED aus  $(\text{In},\text{Ga})\text{N}$  durch die Kombination von gelber und blauer Strahlung der Phosphore ein kaltes weißes Gesamtlicht aussendet (vgl. das CIE-Diagramm in Abbildung 3-5, Kapitel 3.1). Die Anregungsbanden sind auf Gitteranregung ( $\lambda_{\text{exc}} \approx 250$  nm) und direkte Anregung der  $\text{Eu}^{2+}$ -Zentren ( $\lambda_{\text{exc}} \approx 310$  nm) zurückzuführen. Des Weiteren wurde für die Bandlücke von  $\text{SrSi}_6\text{N}_8$  ein Wert von etwa 3.3 eV ermittelt. Dies liegt im Bereich von Isolatoren und ist somit ein weiterer Hinweis auf eine lokalisierte  $2e2c$ -Bindung zwischen den beiden Si1-Atomen in der Kristallstruktur.



**Abbildung 5-19:** Anregungs- (rot) und Emissionsspektrum (schwarz) von  $\text{SrSi}_6\text{N}_8:\text{Eu}(2\%)$ . Die schwache Emission bei  $\lambda = 625$  nm stammt von einer minimalen Verunreinigung an  $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ .

### 5.1.8 Quantenchemische Rechnungen

Die Kristallstruktur von SrSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub> konnte durch theoretische Berechnungen bestätigt werden, die auf der Dichte-Funktional-Theorie beruhen.<sup>[91]</sup> Die Rechnungen wurden mit dem VASP Softwarepaket von *P. Kroll* (RWTH Aachen) durchgeführt.<sup>[92-94]</sup> Dabei wurde sowohl die LDA- als auch die GGA-Näherung (*localized density approximation* bzw. *generalized gradient approximation*) zur Behandlung der Austausch-Korrelations-Energie verwendet.<sup>[95]</sup>

Nachdem die Geometrie der Struktur vollständig optimiert wurde, konnten Gitterparameter erhalten werden, die mit den experimentellen Daten gut übereinstimmen (vgl. Tabelle 5-11). Die DFT-Rechnungen sind für T = 0 K durchgeführt worden. Dabei beobachtet man jedoch, dass die LDA-Ergebnisse die experimentellen Befunde (T<sub>exp</sub> = Raumtemperatur) im Allgemeinen unterschätzen, während die GGA-Methode die Gitterparameter meist überschätzt.<sup>[96, 97]</sup>

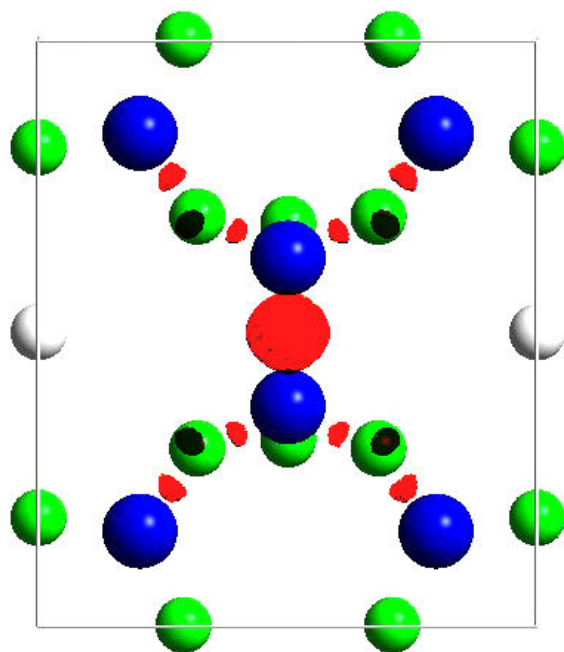
**Tabelle 5-11:** Vergleich der experimentellen und der theoretisch berechneten Gitterparameter von SrSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub>.

Parameter	experimentell	LDA	GGA
$a / \text{Å}$	7.855(2)	7.8205	7.9355
$b / \text{Å}$	9.259(2)	9.2352	9.3434
$c / \text{Å}$	4.801(1)	4.7769	4.8427
$V / \text{Å}^3$	349.2(2)	345.0	359.1

Für die Si-Si-Einfachbindung wurden die Werte 233.3 pm (LDA) und 237.7 pm (GGA) erhalten, die ebenfalls gut mit dem experimentellen Bindungsabstand von 235.2(2) pm vergleichbar sind.

Die Natur der kovalenten Si-Si-Bindung wurde des Weiteren mit der „electron localization function“ (ELF) zur Beschreibung der lokalen Wahrscheinlichkeit von Elektronenpaarung (→ Spinpaarungsdichte) analysiert.<sup>[98, 99]</sup> Die ELF ist so normiert, dass sie Werte zwischen 0 und 1 annehmen kann. Werte nahe an 1 bedeuten dabei einen hohen Grad an Elektronenpaarung.

Die Darstellung der ELF-Isofläche des zentralen N<sub>3</sub>Si-SiN<sub>3</sub>-Fragments ist in Abbildung 5-20 dargestellt. Im Zentrum der Si-Si-Bindung steigt der ELF-Wert auf ein Maximum von 0.99 an, was einer nahezu idealen Paarung von zwei Elektronen innerhalb eines Orbitals entspricht.



**Abbildung 5-20:** ELF der Valenzelektronen von  $\text{SrSi}_6\text{N}_8$  (Sr weiß, Si blau, N grün), Blick entlang [001]. Aus Gründen der Übersichtlichkeit zeigt das Bild die zentrale Si-Si-Bindung mit dem roten Elektronenpaar in der Mitte (Nullpunktverschiebung um  $(0 \frac{1}{2} \frac{1}{2})$  gegenüber vorigen Darstellungen), während Bindungsbeiträge nur schwach angedeutet wurden. Gezeigt ist die Iso-Fläche für ELF = 0.88, was in etwa dem Maximum des ELF-Wertes in der Si-N-Bindung entspricht.

## 5.2 $\text{BaSi}_6\text{N}_8$

### 5.2.1 *Versuche zur Darstellung weiterer reduzierter Silicate*

Aufgrund der außergewöhnlichen Kristallstruktur von  $\text{SrSi}_6\text{N}_8$  wurde versucht, isotype Verbindungen mit  $\text{Si}^{3+}$ -Ionen zu erhalten, zumal die Existenz und Darstellung weiterer reduzierter Nitridosilicate laut DFT-Berechnungen möglich erscheint (vgl. Abschnitt 6.3.4). Dabei wurden vor allem  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Ba}^{2+}$  als auch das von Ionenradius und Ladung sehr ähnliche  $\text{Eu}^{2+}$  als Metallionen in Betracht gezogen.

Reaktionen von elementarem Calcium mit Siliciumdiimid führen bei unterschiedlichen Einwaagen und entsprechend hohen Temperaturen in dem offenen System ausschließlich zu Gemengen von  $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$  und  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ . Der Ionenradius von  $\text{Ca}^{2+}$  (114 pm<sup>[100]</sup>) ist anscheinend zu klein für das starre Anionengerüst. Daher wurde in Anlehnung an die Druck-Homologen-Regel, die besagt, dass bei hohen Drücken Verbindungen der niedrigeren Homologen den Strukturtyp der höheren Homologen annehmen, Calcium und Siliciumdiimid in einer Hochdruckpresse zur Reaktion gebracht. Die inhomogene Verteilung der Ca-Späne verhinderte eine quantitative Umsetzung. Auch die Verwendung von nach Literatur<sup>[101]</sup>



hergestelltem Ca<sub>3</sub>N<sub>2</sub> als Calciumquelle führte bei einer Temperatur von etwa 1400 °C und einem Druck von 9.5 GPa nicht zum gewünschten CaSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub>.

Auch die Herstellung von EuSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub> war mit keiner zu SrSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub> analogen Synthesevariante erfolgreich. Als Produkte wurden ähnlich den Versuchen mit Calcium immer Gemenge von Eu<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub> <sup>[102]</sup> und β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> isoliert. Gründe hierfür sind evtl. die unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften von Erdalkali- und Seltenerd-Ion oder die verschiedenen Redoxpotentiale ( $\epsilon_0(\text{Sr} / \text{Sr}^{2+}) = -2.89 \text{ V}$ ;  $\epsilon_0(\text{Eu} / \text{Eu}^{2+}) = -2.80 \text{ V}$ ,  $\epsilon_0(\text{Eu}^{2+} / \text{Eu}^{3+}) = -0.35 \text{ V}$ ). <sup>[103]</sup> Hier wäre denkbar, dass bei der Reduktion von Si<sup>4+</sup> die gleichzeitige Oxidation nicht bei Eu<sup>2+</sup> endet, sondern Eu<sup>3+</sup> gebildet wird. Dieses wiederum kann dann wahrscheinlich aber nicht in der MSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub>-Struktur stabilisiert werden. Dies zeigen auch die Ergebnisse der Eu-Dotierung von SrSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub> in Kapitel 5.1.7. Hier sind im Emissionsspektrum neben der Eu<sup>2+</sup>-Bande keine Eu<sup>3+</sup>-Emissionslinien zu erkennen.

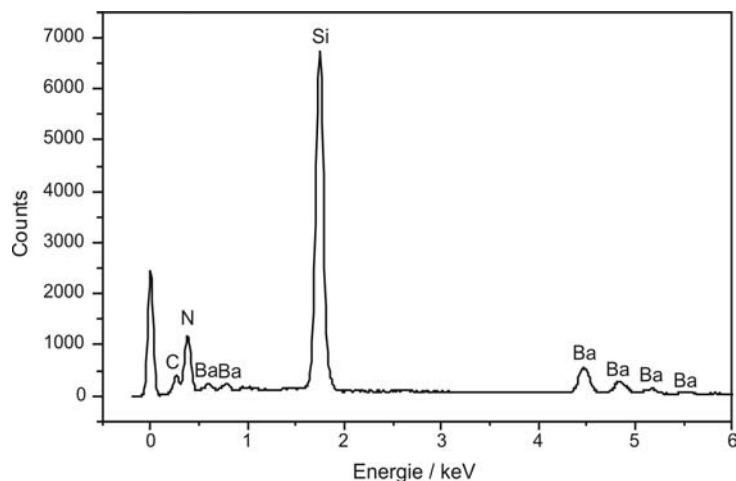
Erfolg versprechend war dagegen die Synthese des BaSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub>, da in der Chemie der Nitrido- und Oxonitridosilicate Strontium- und Bariumverbindungen im Gegensatz zu denen des Calciums tendenziell eher isotyp sind. Ein gutes Beispiel hierfür stellen die Nitridosilicate M<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub> (M = Ca, Sr, Ba) dar. Sr<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub> und Ba<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub> bilden eine isotype Struktur aus (orthorhombisch, *Pmn2*<sub>1</sub>), <sup>[104]</sup> die phasenrein in größeren Mengen erhältlich sind. Dagegen ist Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub> monoklin (*C1c1*) <sup>[105]</sup> und schwieriger phasenrein zu reproduzieren, da die Bildungsparameter bzgl. Temperatur und Eduktzusammensetzung in engeren Bereichen einzuhalten sind.

Führt man die Synthese von BaSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub> analog zu der von SrSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub> durch (Kap. 5.1.2), so entsteht nicht das gewünschte Produkt, sondern ausschließlich die in diesem System sehr stabile Verbindung BaSi<sub>7</sub>N<sub>10</sub>, die von *Huppertz* bereits 1997 hergestellt wurde. <sup>[106]</sup> Grund hierfür ist die übermäßige Verdampfung des Bariummetalls, das aus dem nicht verschweißten Wolframtiegel bei den hohen Reaktionstemperaturen von über 1600 °C problemlos entweichen kann und sich am Kieselglasreaktor niederschlägt. Die Bildung von homologem SrSi<sub>7</sub>N<sub>10</sub> ist bei der Synthese von SrSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub> anscheinend nicht begünstigt, obwohl diese Verbindung ebenfalls existiert. <sup>[15]</sup> Außerdem bildet sich bei Verwendung von nicht destilliertem, sauerstoffhaltigem Barium die homöotype oxidierte Verbindung BaSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub>O (vgl. Kapitel 6).

### 5.2.2 Synthese und EDX-Analyse von $\text{BaSi}_6\text{N}_8$

Die erfolgreiche Synthese von  $\text{BaSi}_6\text{N}_8$  gelang erst bei Verwendung von sauerstofffreien Edukten und Tantal-Ampullen als Reaktionsgefäßen, die gasdicht verschweißt wurden. Als Ausgangssubstanzen dienten in einem typischen Experiment 29.3 mg (0.07 mmol) „ $\text{Ba}_3\text{N}_2$ “ (vgl. Fußnote <sup>\*1</sup> auf S. 30) und 59.5 mg (1.02 mmol) „ $\text{Si}(\text{NH})_2$ “. Die Edukte wurden in der Glove-Box mit einem Achatmörser innig vermengt und dann in eine Ta-Ampulle (ca. 1 x 3 cm) gefüllt. Nach dem Verschweißen der Ampulle mit Ta-Deckeln unter einem Argon-Gasdruck von etwa 600 mbar wurde die Ampulle im Hochfrequenzofen unter Argonatmosphäre erhitzt. Die Ampulle konnte nicht mit Stickstoff gefüllt werden, da sich bei höheren Temperaturen verschiedene Tantalnitride bilden würden. Ähnlich zur Synthese von  $\text{SrSi}_6\text{N}_8$  wurde die Temperatur zunächst innerhalb von drei Stunden auf 1640 °C erhöht, dieser Wert für sechs Stunden beibehalten und anschließend langsam innerhalb von 30 Stunden auf 900 °C abgekühlt. Anschließend wurde die Ampulle durch Abschalten des Ofens innerhalb von etwa 30 Minuten auf Raumtemperatur abgekühlt. Es wurde ein feinkristallines Produktgemenge von  $\text{BaSi}_6\text{N}_8$  und  $\text{BaSi}_7\text{N}_{10}$  erhalten, das durch die Anwesenheit von elementarem Silicium grau erscheint.

Die EDX-Analyse (vgl. Abbildung 5-21) stimmt sehr gut mit den erwarteten Werten für  $\text{BaSi}_6\text{N}_8$  überein. Auch die Abwesenheit von Sauerstoff, der bei der oxidierten Verbindung  $\text{BaSi}_6\text{N}_8\text{O}$  signifikant nachgewiesen werden konnte (s. Kapitel 6.2), ist ein Hinweis auf die Existenz der reduzierten Verbindung:  $\text{BaSi}_6\text{N}_8$ , 417.95  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , Ba 34.9 (ber. 32.9), Si 38.8 (40.3), N 26.3 (26.8) Gewichts-%.

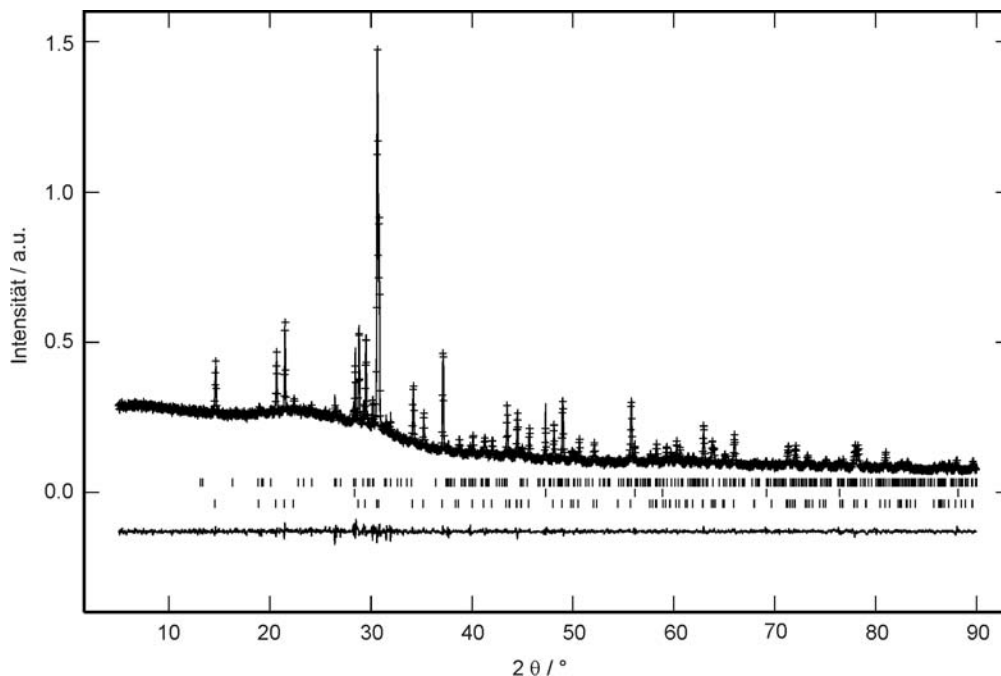


**Abbildung 5-21:** EDX-Spektrum von  $\text{BaSi}_6\text{N}_8$  (Beschleunigungsspannung 12 kV; beschichtet mit Kohlenstoff).

### 5.2.3 Röntgenographische Charakterisierung und Kristallstruktur

#### 5.2.3.1 Rietveldverfeinerung

Da  $\text{BaSi}_6\text{N}_8$  bislang nur als mikrokristallines Pulver erhalten werden konnte, konnten noch keine Einkristall-Untersuchungen durchgeführt werden. Deshalb wurden Orts- und Gitterparameter mit Hilfe der Rietveldanpassung <sup>[27]</sup> eines Pulverdiffraktogramms ausgehend von den kristallographischen Daten des isotypen  $\text{SrSi}_6\text{N}_8$  verfeinert (vgl. Abbildung 5-22). Das Diffraktogramm enthält einige Reflexe der Fremdphasen  $\text{BaSi}_7\text{N}_{10}$  und Silicium, die bei der Verfeinerung berücksichtigt wurden.



**Abbildung 5-22:** Beobachtetes (Kreuze) und berechnetes (Linie) Röntgenpulverdiffraktogramm sowie Differenzplot und mögliche Reflexpositionen (Striche) der drei Phasen (oben:  $\text{BaSi}_7\text{N}_{10}$ , Mitte: Si, unten:  $\text{BaSi}_6\text{N}_8$ ) ( $\text{Cu-K}\alpha_1$ -Strahlung).

In Tabelle 5-12 sind alle Ergebnisse der Verfeinerung zusammengefasst, während Tabelle 5-13 die verfeinerten Atompositionen auflistet.

**Tabelle 5-12:** Details der Rietveldverfeinerung von BaSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub>

Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Imm</i> 2 (Nr. 44)
Gitterparameter / pm	$a = 793.16(1)$ , $b = 934.37(2)$ $c = 483.570(6)$
Zellvolumen / 10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup>	358.38(1)
Beugungswinkelbereich (Cu-K $\alpha_1$ -Strahlung)	$5^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$
Anzahl Datenpunkte	8499
Anzahl beobachteter Reflexe	101
Profilparameter	18
Atomparameter (alle drei Phasen)	24
Gütefaktoren	$wR_p = 0.0355$ , $R_p = 0.0238$ $R_F^2 = 0.0662$ , $R_F = 0.0546$ $\chi^2 = 1.104$

**Tabelle 5-13:** Aus der Rietveldanpassung verfeinerte Ortsparameter von BaSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub>, Standardabweichungen in Klammern

Atom	Wyck.	$x$	$y$	$z$	$U_{eq}$
Ba1	$2b$	0	0	0.814(2)	0.0325(6)
Si1	$4d$	1/2	0.8733(4)	0.854(2)	0.024(2)
Si2	$8e$	0.7977(3)	0.3396(4)	0.854(2)	0.026(2)
N1	$4c$	0.7862(9)	0	0.346(4)	0.040(5)
N2	$4d$	0	0.686(2)	0.691(2)	0.039(6)
N3	$8e$	0.3205(9)	0.8008(8)	0.694(2)	0.024(4)

### 5.2.3.2 Kristallstruktur von BaSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub>

Die Kristallstruktur von BaSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub> ist isotyp zur analogen Strontiumverbindung (s. Abschnitt 5.1.3.3). Durch das etwas größere Bariumion ( $r_{\text{Sr}^{2+}} = 132$  pm,  $r_{\text{Ba}^{2+}} = 149$  pm<sup>[103]</sup>) wird die Elementarzelle etwas vergrößert. So verlängert sich die  $a$ -Achse von 785.5 pm in SrSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub> um 1.0 % auf 793.2 pm in BaSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub>. Ebenso wird die  $b$ -Achse um ebenfalls etwa 1.0 % von 925.9 auf 934.4 pm und die  $c$ -Achse um 0.8 % von 480.1 auf 483.6 pm gestreckt.

Das bedeutet eine Volumenvergrößerung um nur 1.6 % von  $352.8 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$  auf  $358.4 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ . Das relativ starre dreidimensional verknüpfte Anionengerüst (vgl. Abbildung 5-4 rechts) lässt also keine Vergrößerung der Elementarzelle in dem Maße zu, wie sie die Ionenradien der Metallionen nahe legen würden ( $\text{Ba}^{2+}$  ist über zehn Prozent größer als  $\text{Sr}^{2+}$ ). Die zentrale Si-Si-Einfachbindung ist in  $\text{BaSi}_6\text{N}_8$  mit 234.6 pm sogar leicht kürzer als in der homologen Sr-Verbindung (235.2 pm). Des Weiteren sind alle interatomaren Abstände und Winkel in den beiden Verbindungen sehr ähnlich (vgl. Tabelle 5-14).

**Tabelle 5-14:** Ausgewählte interatomare Abstände / pm und Winkel in  $\text{BaSi}_6\text{N}_8$ , Standardabweichungen in Klammern \*

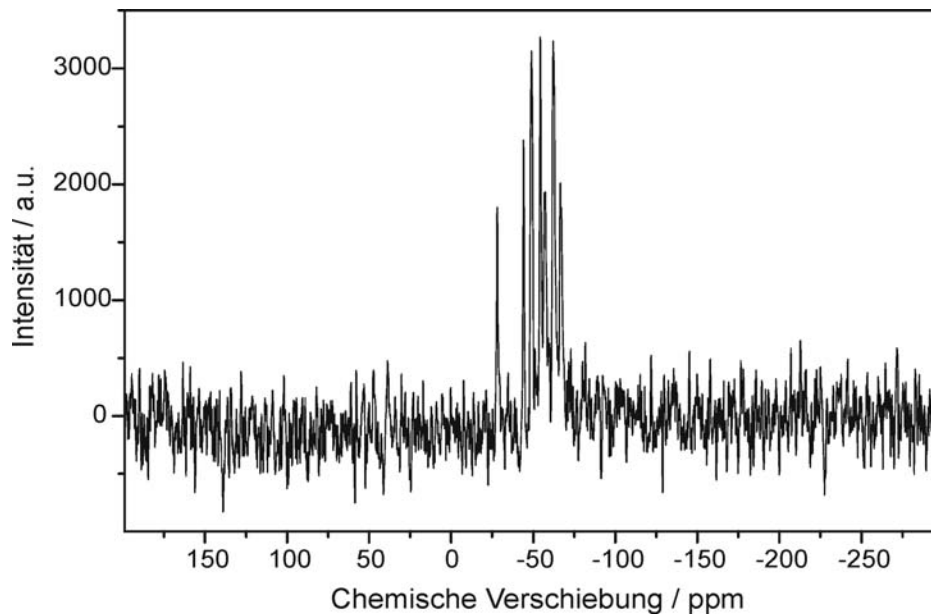
Ba1-N1	280.46(4) (2x)	Si1-N2	170.58(3)	Si2-N1	162.55(3)
Ba1-N2	296.70(6) (2x)	Si1-N3	174.14(2) (2x)	Si2-N3	173.74(2)
Ba1-N1	305.70(5) (2x)	Si1-Si1	234.60(5)	Si2-N2	175.13(3)
Ba1-N3	317.36(5) (4x)			Si2-N3	176.40(3)
N2-Si1-N3	107.143(5)° (2x)	N1-Si2-N3	101.449(8)°	Si2-N1-Si2	132.02(2)°
N3-Si1-N3	108.12(2)°	N2-Si2-N3	103.12(2)°	Si1-N2-Si2	109.481(5)° (2x)
Si1-Si1-N2	108.784(7)°	N2-Si2-N3	105.560(5)°	Si2-N2-Si2	130.24(2)°
Si1-Si1-N3	112.68(2)° (2x)	N3-Si2-N3	106.522(5)°	Si1-N3-Si2	115.750(5)°
		N1-Si2-N3	118.59(2)°	Si2-N3-Si2	118.741(5)°
		N1-Si2-N2	120.22(2)°	Si1-N3-Si2	123.19(2)°

#### 5.2.4 <sup>29</sup>Si-NMR-Spektroskopie

Eine weitere Art des Vergleichs von  $\text{BaSi}_6\text{N}_8$  und  $\text{SrSi}_6\text{N}_8$  liefert die NMR-Spektroskopie. Da die isotypen Kristallstrukturen auch in den interatomaren Abständen sehr ähnlich sind, wird eine sehr ähnliche chemische Verschiebung für die <sup>29</sup>Si-Resonanzen erwartet. Da das gewünschte Produkt in ausreichender Menge nicht einphasig erhalten werden konnte, wurde auch bei der NMR-spektroskopischen Charakterisierung ein Gemenge aus  $\text{BaSi}_6\text{N}_8$  und  $\text{BaSi}_7\text{N}_{10}$  untersucht (Si wurde mit konz. KOH-Lösung herausgewaschen).

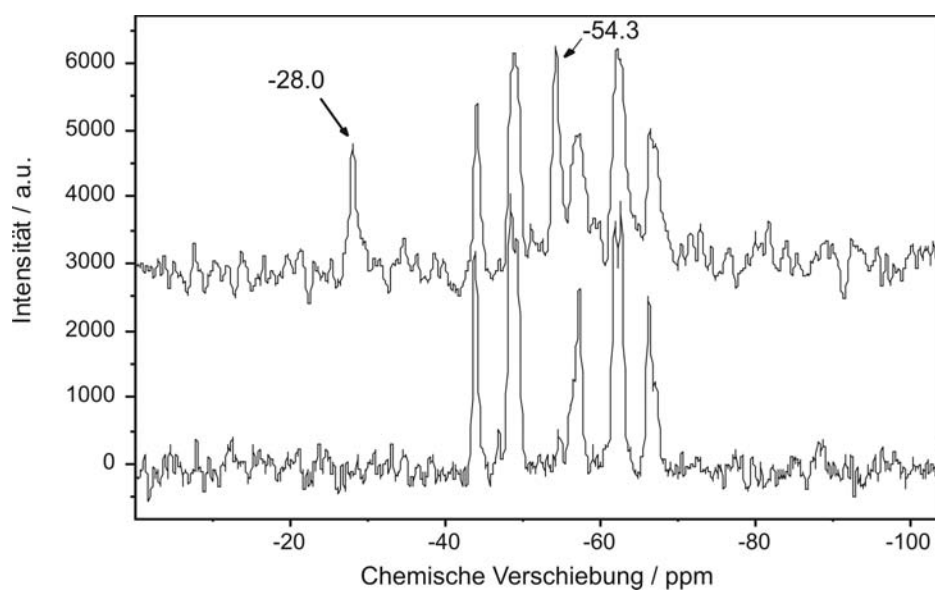
\* Die Genauigkeit der Abstände und Winkel wurde aus dem GSAS-Programm übernommen, ist jedoch aus den Pulverdaten real nicht zu erreichen.

Abbildung 5-23 zeigt das zugehörige Spektrum. Man erkennt mehrere Resonanzen im Bereich von  $\delta = -55$  ppm sowie ein separates Signal bei  $\delta = -28$  ppm.



**Abbildung 5-23:**  $^{29}\text{Si}$ -Festkörper-NMR-Spektrum eines Gemenges von  $\text{BaSi}_6\text{N}_8$  und  $\text{BaSi}_7\text{N}_{10}$  ((Wiederholzeit 128000 sec, Rotationsfrequenz 10 kHz).

Um die Signale den beiden Verbindungen zuordnen zu können, wurde eine phasenreine Probe von  $\text{BaSi}_7\text{N}_{10}$  nach Lit. [106] hergestellt und dessen NMR-Spektrum aufgenommen. Abbildung 5-24 zeigt einen Vergleich beider NMR-Spektren.



**Abbildung 5-24:** Vergleich der  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren eines Gemenges von  $\text{BaSi}_6\text{N}_8$  /  $\text{BaSi}_7\text{N}_{10}$  (oben) und einphasigem  $\text{BaSi}_7\text{N}_{10}$  (unten). Die beiden Resonanzen, die dem  $\text{BaSi}_6\text{N}_8$  zuzuordnen sind, sind markiert.

Tabelle 5-15 ordnet die verschiedenen Signale mit deren integrierten Intensitäten den beiden Nitridosilicaten zu. Aufgrund sehr hoher Relaxationszeiten der Si-Atome konnten zwar keine komplett ausrelaxierten Resonanzen gemessen und somit auch kein exaktes Integralverhältnis bestimmt werden. Wegen des vergleichbaren Anwachsens der Signale bei steigenden Wiederholzeiten können die relativen Intensitäten jedoch in guter Näherung angegeben werden.

**Tabelle 5-15:** Zuordnung der NMR-Signale aus Abbildung 5-24 (oberes Spektrum)

Phase	$\delta$ / ppm	Relative Intensität der Signale in jeweiliger Phase
BaSi <sub>6</sub> N <sub>8</sub>	- 28.0	1
	- 54.3	2
BaSi <sub>7</sub> N <sub>10</sub>	- 44.1	1
	- 48.9	2
	- 57.1	1
	- 62.4	2
	- 66.4	1

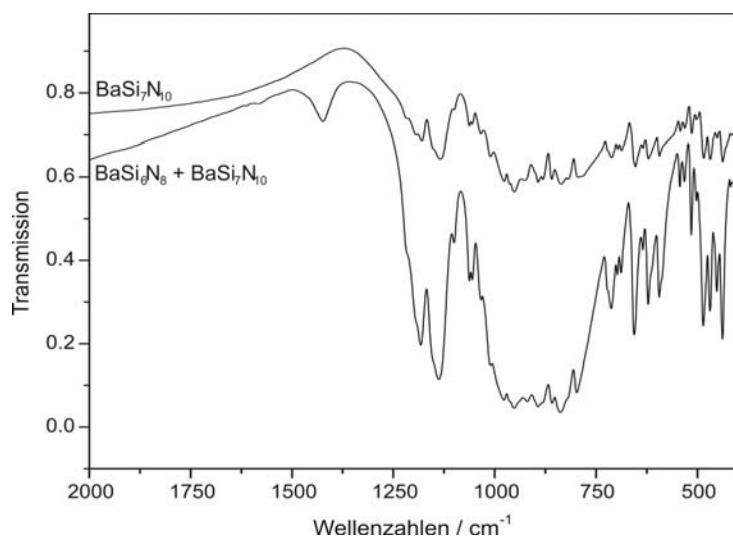
Aus der sehr guten Übereinstimmung der beiden erhaltenen Spektren können die Resonanzen von BaSi<sub>7</sub>N<sub>10</sub> eindeutig zugeordnet werden. Auch deren Intensitätsverhältnisse von etwa 1 : 2 : 1 : 2 : 1 lassen sich sehr gut mit den sieben kristallographisch unterschiedlichen Si-Lagen in der Kristallstruktur vereinbaren. Die beiden noch nicht zugeordneten Signale bei  $\delta = -28.0$  und  $-54.3$  ppm sind der reduzierten Phase BaSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub> zugehörig. Die Ähnlichkeit mit dem NMR-Spektrum des isotypen SrSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub> ( $\delta(\text{N}_3\text{Si}-\text{SiN}_3) = -27.9$  und  $\delta(\text{SiN}_4) = -52.0$  ppm) fällt dabei ins Auge. Die Tatsache, dass die SiN<sub>4</sub>-Resonanz des Si2-Atoms stärker ( $\Delta\delta = 2.3$  ppm) verschoben ist als die des Si1-Atoms ( $\Delta\delta = 0.1$  ppm), ist darauf zurückzuführen, dass Si2 in der zweiten Koordinationssphäre kleinere Si-M-Abstände aufweist (M = Sr, Ba) als Si1 (vgl. Tabelle 5-16). Somit wirkt sich die Anwesenheit eines unterschiedlichen Metallions (Sr<sup>2+</sup> bzw. Ba<sup>2+</sup>) stärker auf die Elektronen in Si2 als in Si1 aus.

**Tabelle 5-16:** Nächste Silicium-Metall-Abstände / pm in MSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub> (M = Sr, Ba)

	SrSi <sub>6</sub> N <sub>8</sub>	BaSi <sub>6</sub> N <sub>8</sub>
<u>Si1</u> – M (M = Sr bzw. Ba)	410.06(8) (2x)	410.09 (2) (2x)
	415.35(6)	410.33(8)
<u>Si2</u> – M (M = Sr bzw. Ba)	352.75(6)	352.48(5)
	362.58(5)	359.69(5)
	369.40(5)	373.58(5)

### 5.2.5 IR-Spektroskopie

Die Infrarotspektren eines Gemenges von BaSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub> und BaSi<sub>7</sub>N<sub>10</sub> sowie des reinen BaSi<sub>7</sub>N<sub>10</sub> sind ähnlich zu der Darstellung der NMR-Spektren in Abbildung 5-25 gezeigt. Vernachlässigt man Unterschiede in der Transmission, so gleichen sich beide Spektren sehr stark. Das ist darauf zurückzuführen, dass sowohl BaSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub> als auch BaSi<sub>7</sub>N<sub>10</sub> Gerüstsilicate sind, bei denen die genaue Zuordnung der Schwingungsbanden sehr schwierig ist. Die Si-N-Gitterschwingungen liegen bei niedrigen Wellenzahlen um 400 bis 500 cm<sup>-1</sup>, Si-N-Si-Valenzschwingungen absorbieren bei höheren Werten um 900 cm<sup>-1</sup> (vgl. auch Kapitel 5.1.5.2). Auffällig ist des Weiteren die Bande bei  $\tilde{\nu} = 1424$  cm<sup>-1</sup>, die von BaSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub> stammen sollte. Da sich keine analoge Schwingung im IR-Spektrum von SrSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub> findet, ist hier eine Interpretation schwierig. Am wahrscheinlichsten ist die Verunreinigung mit einem amorphen Nebenprodukt.



**Abbildung 5-25:** Infrarotspektren von BaSi<sub>7</sub>N<sub>10</sub> (oben) und einem Gemenge aus BaSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub> und BaSi<sub>7</sub>N<sub>10</sub> (unten). Bis auf die Bande bei  $\tilde{\nu} = 1424$  cm<sup>-1</sup> sind beide Spektren sehr ähnlich (vgl. Text).



## 6 Das Oxonitridosilicat BaSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub>O

### 6.1 Vom reduzierten zum normalvalenten Silicat

Die zentrale Verbindungsklasse dieser Arbeit sind die Oxonitridosilicate. Diese so genannten Sione sind vor allem wegen ihrer hohen chemischen und thermischen Widerstandsfähigkeit und ihrer großen Härte<sup>[107]</sup> von industrieller Bedeutung. Wie anfangs bereits erwähnt genießen diese Materialien auch wachsendes Interesse als Wirtsgitter für die Entwicklung von Phosphoren zur Anwendung z.B. in Leuchtdioden.

Führt man eine Synthese ähnlich der von SrSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub> durch (vgl. Kapitel 5.1.2) und setzt dem Eduktgemenge zusätzlich Sauerstoff z.B. in Form von Bariumcarbonat zu, so gelangt man zur analogen oxonitridischen Variante, dem Silicat BaSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub>O. Hier findet formal eine Insertion von Sauerstoff in die Si-Si-Bindungen des BaSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub> statt. Ein zu BaSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub>O isotypes Oxonitridoalumosilicat mit der Summenformel Sr<sub>2</sub>Al<sub>x</sub>Si<sub>12-x</sub>N<sub>16-x</sub>O<sub>2+x</sub> (x ≈ 2) wurde bereits 1999 von *Shen* et al. beschrieben (vgl. Kapitel 6.3.4).<sup>[71]</sup>

### 6.2 Synthese und EDX-Analytik von BaSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub>O

Als Ausgangssubstanzen für die Darstellung von BaSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub>O dienten 98.7 mg (0.50 mmol) BaCO<sub>3</sub> sowie 156.3 mg (2.69 mmol) Siliciumdiimid. Nach der Einwaage und dem innigen Verreiben in einem Achatmörser und Überführung in einen Wolfram-Tiegel erfolgte die Erwärmung im Hochfrequenz-Ofen unter Stickstoffatmosphäre. Dabei wurde analog zur Darstellung von SrSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub> die Temperatur zunächst mit einer Heizrate von etwa 9 K / min auf 1630 °C erhöht. Nach Beibehaltung dieses Wertes für weitere 6 h senkte man innerhalb von 12 h die Temperatur langsam auf 900 °C, bevor der Tiegel durch Abschalten des Ofens rasch auf Raumtemperatur abgekühlt wurde. Man erhielt gemäß Gleichung 6-1 röntgenographisch phasenreines BaSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub>O, das als farbloses, grobkristallines Pulver anfiel. Die Ausbeute betrug bis zu 80 % bezogen auf BaCO<sub>3</sub>.

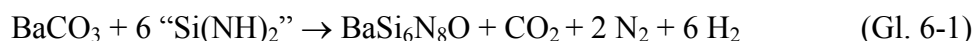
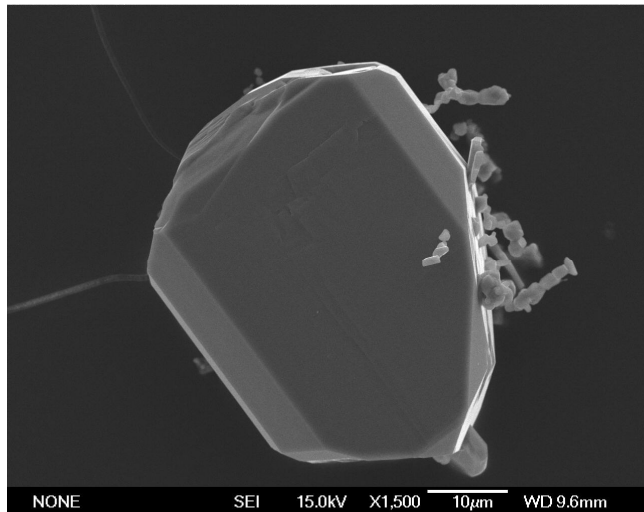
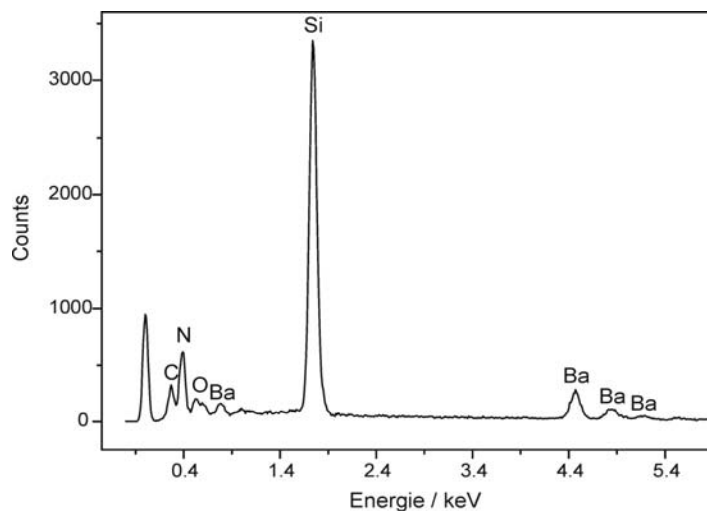


Abbildung 6-1 zeigt die Aufnahme eines  $\text{BaSi}_6\text{N}_8\text{O}$ -Kristalls unter dem Rasterelektronenmikroskop.



**Abbildung 6-1:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Kristalls von  $\text{BaSi}_6\text{N}_8\text{O}$ .

Die Zusammensetzung der Verbindung wurde mittels EDX-Analysen (Abbildung 6-2) bestätigt. Hierbei konnten signifikante Mengen an Sauerstoff nachgewiesen werden, die bei der EDX-Untersuchung des  $\text{BaSi}_6\text{N}_8$  nicht auftraten:  $\text{BaSi}_6\text{N}_8\text{O}$ ,  $433.95 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , Ba 33.6 (ber. 31.6), Si 36.3 (38.8), N 26.0 (25.8), O 4.1 (3.7) Gew.-%.



**Abbildung 6-2:** EDX-Spektrum von  $\text{BaSi}_6\text{N}_8\text{O}$  (Beschleunigungsspannung 12 kV; beschichtet mit Kohlenstoff).

## 6.3 Röntgenographische Charakterisierung

### 6.3.1 Einkristallstrukturanalyse

Nach der Erfassung der Reflexintensitäten eines unter dem Polarisationsmikroskop ausgewählten Kristalls auf dem IPDS-Diffraktometer konnte die Kristallstruktur in der Raumgruppe *Imm2* gelöst werden, was bei einem Vergleich der Strukturen von BaSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub>O, Sr<sub>2</sub>Al<sub>x</sub>Si<sub>12-x</sub>N<sub>16-x</sub>O<sub>2+x</sub>, BaSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub> und SrSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub> auch nicht weiter verwundert (s. Kapitel 6.3.4). Die Strukturlösung erfolgte bezüglich der Schweratome mit Direkten Methoden, <sup>[28]</sup> Sauerstoff und Stickstoff wurden mittels Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert. Die Verfeinerung konvergierte schließlich gegen  $R1 = 0.0144$  und  $wR2 = 0.0355$  (alle Daten), wobei alle Atome anisotrop verfeinert werden konnten. Die Ergebnisse der Kristallstrukturanalyse sind in Tabelle 6-1 aufgelistet. Die Ortsparameter sowie die äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter sind in Tabelle 6-2, die anisotropen Auslenkungsparameter in Tabelle 6-3 zusammengefasst.

**Tabelle 6-1:** Ergebnisse der Einkristallstrukturanalyse von BaSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub>O

Summenformel	BaSi <sub>6</sub> N <sub>8</sub> O
Molmasse / g·mol <sup>-1</sup>	433.95
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Imm</i> 2 (Nr. 44)
Diffraktometer	STOE IPDS
Strahlung $\lambda$ / pm	71.073 (Mo-K $\alpha$ )
Kristallgröße / mm <sup>3</sup>	0.07 × 0.04 × 0.03
Gitterparameter / pm	$a = 810.5(2)$ , $b = 967.8(2)$ , $c = 483.7(1)$
Zellvolumen / 10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup>	379.4(2)
Anzahl $Z$ der Formeleinheiten pro Zelle	2
Röntgenographische Dichte $\rho$ / g·cm <sup>-3</sup>	3.798
F(000)	408
Absorptionskoeffizient $\mu$ / mm <sup>-1</sup>	6.167
Messtemperatur / K	293(2)
Messbereich / °	$3.28 \leq \theta \leq 30.19$
gemessene Reflexintensitäten	2021
symmetrieunabhängige Reflexe	630
davon beobachtete Reflexe ( $F_o^2 \geq 2\sigma(F_o^2)$ )	618
Absorptionskorrektur	numerisch
min. / max. Transmission	0.674 / 0.805
Zahl der verfeinerten Parameter	44
min. / max. Restelektronendichte / e Å <sup>-3</sup>	-0.781 / 0.981
Flack-Parameter	-0.02(2)
Goof	1.125
$R$ -Werte (alle Daten)	$R1 = 0.0144$ , $wR2 = 0.0355$
$R$ -Werte ( $F_o^2 \geq 2\sigma(F_o^2)$ )	$R1 = 0.0139$ , $wR2 = 0.0354$
Wichtungsschema	$w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (0.0246 P)^2$ ; $P = [\text{Max}(0, F_o^2) + 2 F_c^2] / 3$

**Tabelle 6-2:** Verfeinerte Ortsparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter  $U_{eq}$  / Å<sup>2</sup>, Standardabweichungen in Klammern

Atom	Wyck.	$x$	$y$	$z$	$U_{eq}$
Ba1	2a	0	1/2	0	0.01101(9)
Si1	4d	1/2	0.65846(9)	-0.0245(4)	0.0053(2)
Si2	8e	0.19680(6)	0.15906(6)	-0.0206(2)	0.0031(2)
N1	4c	0.2246(4)	1/2	0.4466(6)	0.0061(7)
N2	4d	0	0.8133(3)	0.8256(5)	0.0043(5)
N3	8e	-0.3237(3)	0.7199(2)	-0.1812(4)	0.0055(3)
O1	2b	0	0	0.3883(7)	0.0108(7)

**Tabelle 6-3:** Anisotrope Auslenkungsparameter / Å<sup>2</sup>, Standardabweichungen in Klammern

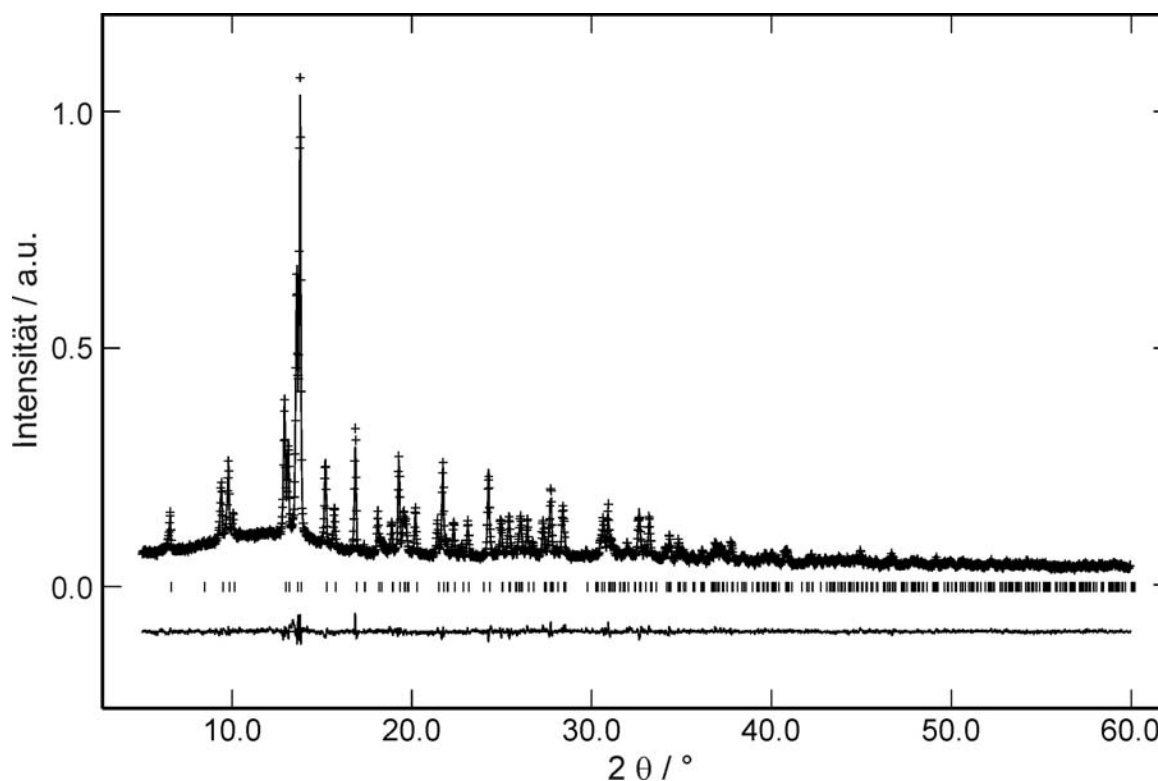
Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Ba1	0.0120(2)	0.0109(2)	0.0102(2)	0	0	0
Si1	0.0028(3)	0.0105(4)	0.0026(6)	-0.0006(4)	0	0
Si2	0.0027(2)	0.0039(3)	0.0027(4)	0.0002(3)	0.0002(3)	-0.0002(2)
N1	0.007(2)	0.003(2)	0.009(2)	0	-0.002(1)	0
N2	0.004(2)	0.007(2)	0.002(1)	0.0005(9)	0	0
N3	0.0059(8)	0.0087(9)	0.0019(8)	-0.0020(6)	0.0008(6)	-0.0033(7)
O1	0.014(2)	0.004(2)	0.014(2)	0	0	0

### 6.3.2 Pulverdiffraktometrische Untersuchung und Rietveldverfeinerung

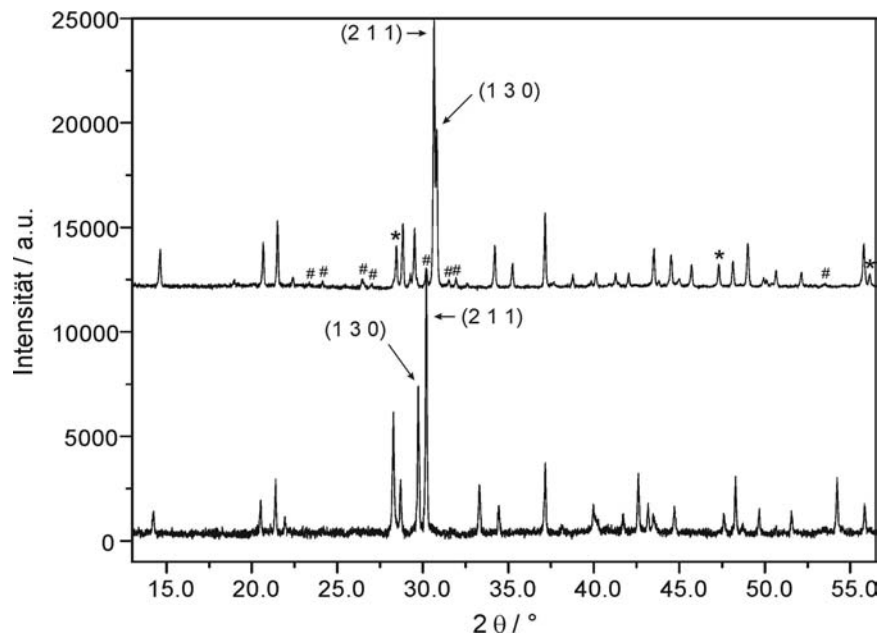
Die röntgenpulverdiffraktometrischen Messungen von BaSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub>O wurden mittels eines STOE STADI P Diffraktometers und Mo-K $\alpha_1$ -Strahlung ( $\lambda = 70.93$  pm) durchgeführt. Die Endergebnisse der Rietveldverfeinerung sind in Tabelle 6-4 aufgelistet. Abbildung 6-3 zeigt das Pulverdiffraktogramm mit Anpassung und Differenzplot, Fremdreflexe sind dabei nicht zu erkennen.

**Tabelle 6-4:** Ergebnisse der Rietveldverfeinerung von BaSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub>O

Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Imm2</i> (Nr. 44)
Gitterparameter / pm	$a = 808.76(3)$ , $b = 967.13(3)$ , $c = 483.68(2)$
Zellvolumen / 10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup>	378.32(2)
Beugungswinkelbereich (Mo-K $\alpha_1$ -Strahlung)	$5^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$
Anzahl Datenpunkte	5499
Anzahl beobachteter Reflexe	357
Profilparameter	14
Atomparameter	28
Gütefaktoren	$wR_p = 0.0476$ , $R_p = 0.0371$ $R_F^2 = 0.0885$ , $R_F = 0.0565$ $\chi^2 = 0.9814$

**Abbildung 6-3:** Beobachtetes (Kreuze) und berechnetes (Linie) Röntgen-Pulverdiffraktogramm sowie Differenzplot und mögliche Reflexpositionen (Striche) von BaSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub>O (Mo-K $\alpha_1$ -Strahlung).

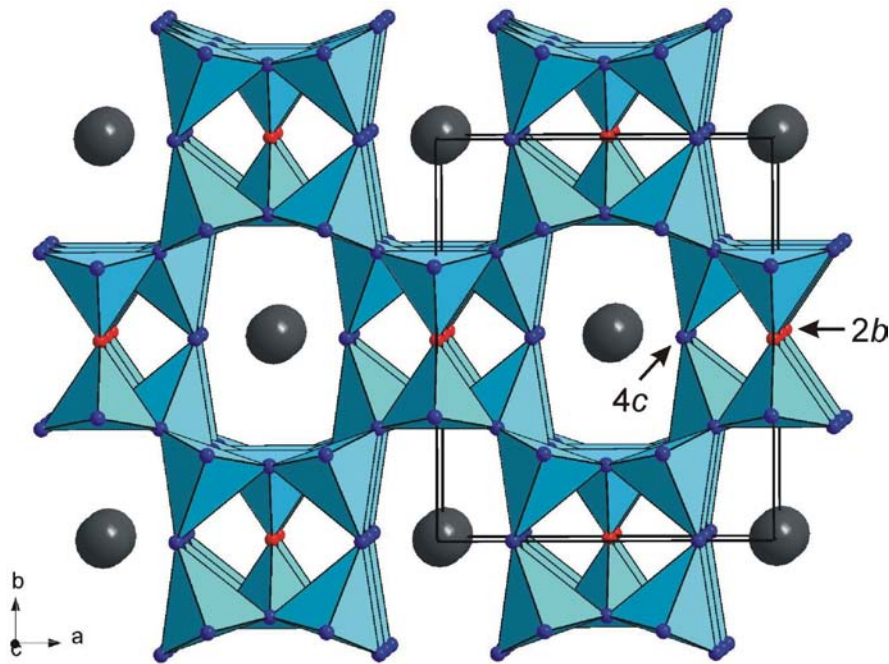
Obwohl sich das Barium-Sialon im Vergleich zu der reduzierten Verbindung  $\text{BaSi}_6\text{N}_8$  nur um ein insertiertes Sauerstoffatom in die Si-Si-Bindung unterscheidet (siehe *Kristallstrukturbeschreibung*) und in derselben Raumgruppe kristallisiert, unterscheiden sich die Pulverdiffraktogramme beider Verbindungen vor allem in den beiden intensivsten Reflexen wesentlich voneinander, wie Abbildung 6-4 zeigt.



**Abbildung 6-4:** Vergleich der untergrundkorrigierten Pulverdiffraktogramme von  $\text{BaSi}_6\text{N}_8$  (verunreinigt mit  $\text{BaSi}_7\text{N}_{10}$  (#) und Silicium (\*); oben) und  $\text{BaSi}_6\text{N}_8\text{O}$  (unten);  $\text{Cu-K}\alpha_1$ -Strahlung. Beide Silicate kristallisieren in der orthorhombischen Raumgruppe *Imm2*.

### 6.3.3 Kristallstrukturbeschreibung

Wie erwähnt kristallisiert  $\text{BaSi}_6\text{N}_8\text{O}$  isotyp mit dem von Shen et al. beschriebenen Sialon  $\text{Sr}_2\text{Al}_x\text{Si}_{12-x}\text{N}_{16-x}\text{O}_{2+x}$  ( $x \approx 2$ ). Die Kristallstruktur von  $\text{BaSi}_6\text{N}_8\text{O}$  ist in Abbildung 6-5 dargestellt. Für das Sialon wurden z.T. Mischbesetzungen Si/Al und O/N postuliert, <sup>[71]</sup> während die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse in Verbindung mit den Gitterenergie-Berechnungen (s. Kapitel 6.6) und den  $^{29}\text{Si}$ -NMR-spektroskopischen Befunden (vgl. Kapitel 6.4) eine O/N-Ausordnung im Barium-Oxonitridosilicat sehr wahrscheinlich erscheinen lassen.



**Abbildung 6-5:** Kristallstruktur von  $\text{BaSi}_6\text{N}_8\text{O}$ , Blick entlang  $[001]$ . Die  $\text{Si}(\text{O},\text{N})_4$ -Tetraeder sowie die Elementarzelle sind eingezeichnet; Ba dunkelgrau, N blau, O rot. Die im Text diskutierten Wyckoff-Positionen  $2b$  und  $4c$  sind markiert.

Das Barium-Sion ist also aus  $\text{SiN}_4$ - und  $\text{SiON}_3$ -Tetraedern aufgebaut. Dabei befinden sich zwei kristallographisch unterscheidbare Si-Lagen auf den Wyckoff-Positionen  $4d$  ( $\text{SiON}_3$ ) und  $8e$  ( $\text{SiN}_4$ ). Die Tetraeder sind ausschließlich über Ecken verknüpft, wobei Stickstoff sowohl zweifach ( $\text{N}^{[2]}$ ) als auch dreifach verbrückend ( $\text{N}^{[3]}$ ) auftritt, während Sauerstoff nur zwei Si-Atome verbindet ( $\text{O}^{[2]}$ ). Dieser Befund ist im Einklang mit den bisherigen Erfahrungen bei Sionen und Sialonen, wonach in den Anionengerüsten dieser Verbindungen Sauerstoff im Vergleich zu Stickstoff tendenziell solche Positionen bevorzugt, die an eine gleiche oder geringere Anzahl von benachbarten Si-Tetraederzentren gebunden sind. <sup>[20, 108-111]</sup> Zusätzlich wurde bei der Verfeinerung der Kristallstruktur von  $\text{BaSi}_6\text{N}_8\text{O}$  eine Zuordnung von N zur zweifach verbrückenden Position  $4c$  und O zur Lage  $2b$  getroffen (vgl. Abbildung 6-5 und Tabelle 6-2). Die umgekehrte Besetzung der Anionen-Positionen ( $4c$ : Sauerstoff,  $2b$ : Stickstoff) führte zu signifikant schlechteren Gütefaktoren ( $R1 = 0.0171$ ,  $wR2 = 0.0417$ ; alle Daten). Die Annahme von O/N-Mischlagen brachte ebenfalls keine signifikante Verbesserung der Verfeinerung. Eine geringfügige Mischbesetzung O/N kann aber letztlich nicht vollständig ausgeschlossen werden. Abschließende Klarheit könnten hier Neutronenbeugungsuntersuchungen bringen.



Alle Si-N- bzw. Si-O-Bindungslängen und auch die Winkel in BaSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub>O liegen in üblichen Bereichen für diese Verbindungsklasse (vgl. Tabelle 6-5 und 6-6). Erwartungsgemäß ist der Abstand der *zweifach* an Si gebundenen O-Atome signifikant kürzer (159.1(2) pm) als die Si-N-Bindungslängen (167.4(2) – 178.0(2) pm).

**Tabelle 6-5:** Ausgewählte interatomare Abstände / pm in BaSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub>O, Standardabweichungen in Klammern

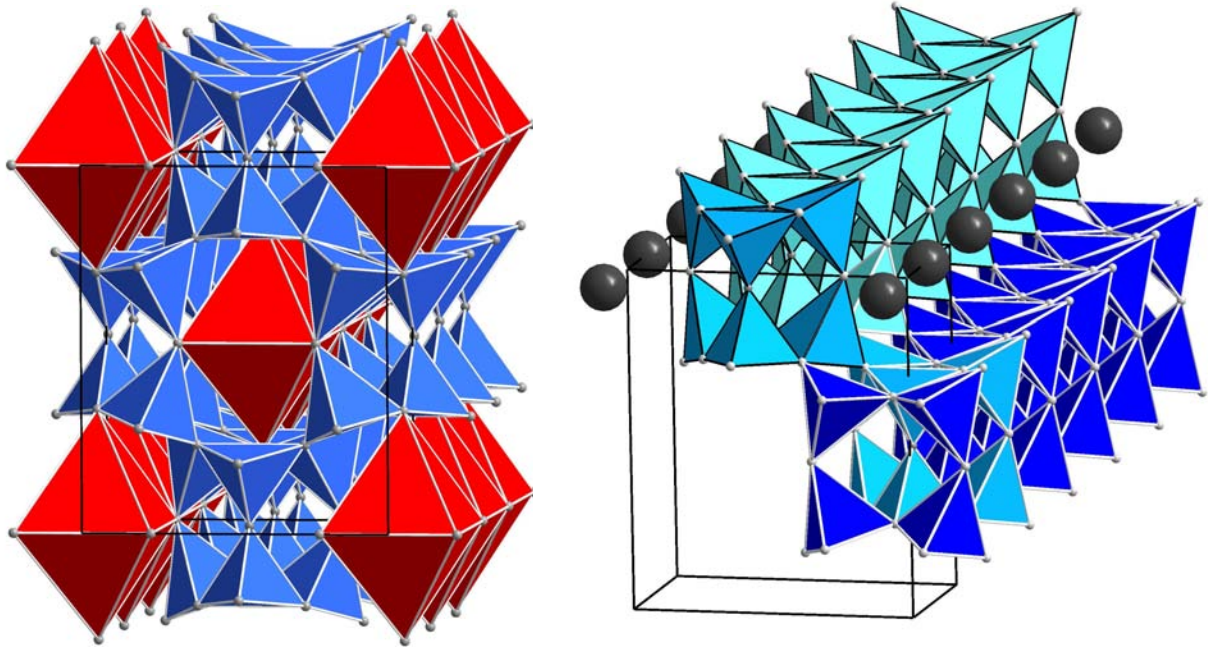
Ba1-N1	282.5(3)	2x	Si1-O1 <sup>[2]</sup>	159.1(2)		Si2-N1 <sup>[2]</sup>	167.4(2)
Ba1-N2	314.7(3)	2x	Si1-N2 <sup>[3]</sup>	171.6(3)		Si2-N3 <sup>[3]</sup>	174.2(2)
Ba1-N1	323.7(3)	2x	Si1-N3 <sup>[3]</sup>	172.3(2)	2x	Si2-N3 <sup>[3]</sup>	175.2(2)
						Si2-N2 <sup>[3]</sup>	178.0(2)

**Tabelle 6-6:** Winkel in bzw. zwischen den SiON<sub>3</sub>- und SiN<sub>4</sub>-Tetraedern in BaSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub>O, Standardabweichungen in Klammern

O1-Si1-N3	102.5(2)°	2x	Si2-N1-Si2	133.8(2)°	
N3-Si1-N3	112.0(2)°				
N2-Si1-N3	112.3(1)°	2x	Si1-N2-Si2	112.87(9)°	2x
O1-Si1-N2	114.6(2)°		Si2-N2-Si2	127.3(2)°	
N3-Si2-N2	104.0(2)°		Si1-N3-Si2	112.0(2)°	
N3-Si2-N3	104.4(6)°		Si1-N3-Si2	121.7(2)°	
N3-Si2-N2	104.8(2)°		Si2-N3-Si2	126.0(2)°	
N1-Si2-N3	110.6(2)°				
N1-Si2-N3	115.8(2)°		Si1-O1-Si1	149.3(3)°	
N1-Si2-N2	116.1(2)°				

Durch die Verknüpfung der SiN<sub>4</sub>- und SiON<sub>3</sub>-Tetraeder zu einer Raumnetzstruktur entstehen entlang der *c*-Achse gestreckte Kanäle mit einem Querschnitt von ca. 364 x 613 pm<sup>2</sup> (Kern-Kern-Abstände). Die darin befindlichen Ba<sup>2+</sup>-Ionen sind verzerrt oktaedrisch umgeben (s. Abbildung 6-6 links). Die BaN<sub>6</sub>-Oktaeder sind eindimensional unendlich über die Kanten verknüpft. Die Ba-N-Abstände liegen zwischen 282 und 324 pm (Tabelle 6-5) und entsprechen somit etwa der Summe der Ionenradien. Die Kanäle werden ihrerseits von vier entlang [001] verlaufenden Strängen begrenzt, die aus Doppeldreieringen aufgebaut sind (Abbildung 6-6 rechts). Ein Doppeldreiering besteht aus sechs Tetraedern, die

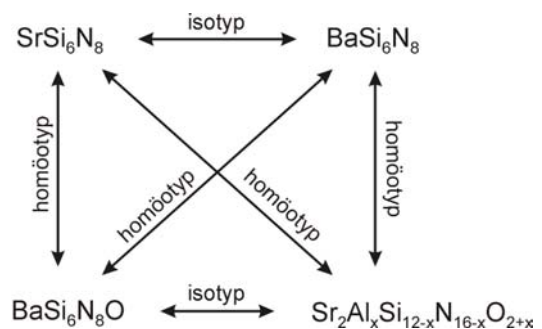
entlang [001] wiederum jeweils über zwei dreifach verbrückende N-Atome mit der nächsten Einheit verknüpft sind. Die Stränge untereinander werden jeweils über zwei Ecken pro Doppeldreiering-Einheit verbunden.



**Abbildung 6-6:** Aufbau der Kristallstruktur von  $\text{BaSi}_6\text{N}_8\text{O}$ , (Blick etwa entlang [001]); Links: Anordnung der  $\text{BaN}_6$ -Oktaeder (rot). Rechts: Ansicht der Doppeldreiering-Stränge. In beiden dargestellten Strängen ist jeweils eine Doppeldreiering-Einheit hervorgehoben.

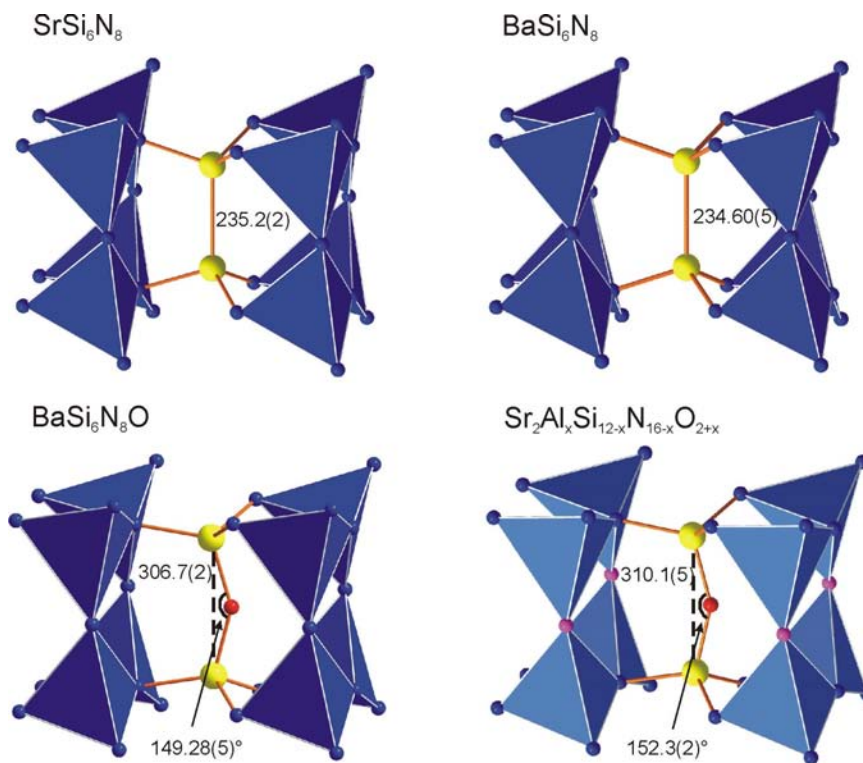
### 6.3.4 Vergleich der Kristallstrukturen der reduzierten und oxidierten Verbindungen des Typs $\text{MSi}_6\text{N}_8$ und $\text{M}_2\text{Al}_x\text{Si}_{12-x}\text{N}_{16-x}\text{O}_{2+x}$ ( $M = \text{Sr}, \text{Ba}$ )

Da die bislang vorgestellten Verbindungen  $\text{SrSi}_6\text{N}_8$ ,  $\text{BaSi}_6\text{N}_8$  und  $\text{BaSi}_6\text{N}_8\text{O}$  sowie das Sialon  $\text{Sr}_2\text{Al}_x\text{Si}_{12-x}\text{N}_{16-x}\text{O}_{2+x}$  ( $x \approx 2$ ) alle in der orthorhombischen Raumgruppe *Imm2* kristallisieren und isotyp bzw. homöotyp (vgl. Abbildung 6-7) sind, bietet sich ein detaillierter Vergleich der vier Silicate an. Die Kristallstrukturen von  $\text{BaSi}_6\text{N}_8$  und  $\text{BaSi}_6\text{N}_8\text{O}$  sind formal durch eine topotaktische



**Abbildung 6-7:** Zur Verwandtschaft der Kristallstrukturen von  $\text{MSi}_6\text{N}_8$  und  $\text{M}_2\text{Al}_x\text{Si}_{12-x}\text{N}_{16-x}\text{O}_{2+x}$ .

Sauerstoff-Insertion bzw. -Eliminierung ineinander überföhrbar (vgl. Abbildung 6-8). Dabei vergrößert sich der Abstand der betroffenen Si-Atome von 234.60(5) pm in BaSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub> (Si-Si-Einfachbindung) auf 306.7(1) pm in BaSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub>O ( $\angle_{\text{Si1-O1-Si1}} = 149.28(5)^\circ$ ). Der etwas größere Platzbedarf bewirkt eine leichte Verdrehung der angrenzenden Tetraeder, was in Abbildung 6-8 ersichtlich ist. In dem zu BaSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub>O isotypen Sialon Sr<sub>2</sub>Al<sub>x</sub>Si<sub>12-x</sub>N<sub>16-x</sub>O<sub>2+x</sub> ( $x \approx 2$ ) sind die analogen Si-Atome ebenfalls durch ein O verbrückt. Der entsprechende Si-Si-Abstand betrögt hier 310.1(5) pm.



**Abbildung 6-8:** Vergleich der Umgebung der Si1-Atome. Si gelb, N blau, O rot. In Sr<sub>2</sub>Al<sub>x</sub>Si<sub>12-x</sub>N<sub>16-x</sub>O<sub>2+x</sub> sind die eingezeichneten Tetraederplätze Si/Al-mischbesetzt, die violetten Atome stellen O/N-mischbesetzte Positionen dar; Abstände in pm.

Mit der Sauerstoff-Insertion geht erwartungsgemäß eine Aufweitung der Gitterparameter einher. Am stärksten davon betroffen ist der *b*-Parameter, entlang dem die Si-Si-Bindung liegt. Diese verlängert sich beim Vergleich von BaSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub> und BaSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub>O um 3.6 % von 934.4 auf 967.8 pm. Der Parameter *a* dagegen wird nur um 2.2 % von 793.2 auf 810.5 pm vergrößert. Entlang der *c*-Achse ist die Gitternetzstruktur am starrsten, da deren Länge nahezu konstant bleibt (483.6 gegenüber 483.7 pm).

Tabelle 6-7 auf der nächsten Seite zeigt einen Vergleich der Gitterparameter aller bislang existierenden Verbindungen des Typs M<sup>II</sup>(Si,Al)<sub>6</sub>N<sub>8</sub>(O) mit theoretischen Berechnungen auf DFT-Niveau (LDA- bzw. GGA-Methode, *P. Kroll*, RWTH Aachen). Man kann erkennen, dass die experimentell gefundenen Werte sehr gut im Bereich der DFT-Ergebnisse liegen. Die meisten Werte werden von LDA- und GGA-Resultat umschlossen. Die beschriebenen Trends bei der Zunahme der Gitterparameter im Vergleich von reduzierter mit oxidierter Form werden auch für die hypothetischen Ca- und Sr-Verbindungen bestätigt. Innerhalb der Reihe MSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub> (M = Ca, Sr, Ba) vergrößern sich die Volumina entsprechend  $r_{\text{Ca}^{2+}} < r_{\text{Sr}^{2+}} < r_{\text{Ba}^{2+}}$ . Bei den sauerstoffhaltigen Verbindungen kann dieser Verlauf jedoch nicht beibehalten werden. Bei der LDA-Analyse hat sogar CaSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub>O das größte Volumen. Diese Daten können jedoch bislang aufgrund des Fehlens weiterer zum oxidierten BaSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub>O homologer Proben noch nicht experimentell bestätigt bzw. widerlegt werden. Ähnlich verhält es sich bei Betrachtung des Gitterparameters  $a$ , der sowohl beim reduzierten als auch beim oxidierten Verbindungstyp vom Ca- zum Sr-Homologen entgegen der Ionenradien abnimmt. Dieser Effekt könnte mit einer unterschiedlichen Verkippung der Si(O,N)<sub>4</sub>-Tetraeder beim Einbau verschiedener Erdalkali-Ionen zusammenhängen.

Die letzte Spalte in Tabelle 6-7 listet die Energiedifferenzen zwischen MSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub> und MSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub>O auf. Abgesehen von Entropieeffekten stellen diese Werte in etwa den Energieunterschied zwischen vier Si-O-Bindungen und zwei Si-Si-Bindungen dar. Setzt man für eine Si-O-Bindung 6.00 eV (GGA-Wert in  $\alpha$ -Quarz) und für eine Si-Si-Bindung 2.73 eV (GGA-Wert für diamantartiges Silicium), so ergibt sich mit  $24 - 5.46 = 18.54$  eV ein vergleichbarer Wert. Somit scheinen die oxidierten Verbindungen thermodynamisch stabiler zu sein, was bis jetzt jedoch noch nicht experimentell bestätigt werden konnte. In diese Überlegung nicht einbezogen sind allerdings die ionischen M-X-Bindungen (M = Ca, Sr, Ba; X = O, N), die ja ebenfalls zur Energiebilanz der jeweiligen Kristallstruktur beitragen.

**Tabelle 6-7:** Gitterparameter der bislang experimentell zugänglichen Verbindungen M<sup>II</sup>(Si,Al)<sub>6</sub>N<sub>8</sub>(O) (**fett**) sowie Ergebnisse der DFT-Berechnungen zu hypothetischen Homologen (*kursiv*). Weitere Erklärung siehe Text

LDA	<i>a</i> / Å	<i>b</i> / Å	<i>c</i> / Å	<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	E / eV	ΔE / eV (red – ox)
<i>CaSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub></i>	<i>7.8482</i>	<i>9.1829</i>	<i>4.7791</i>	<i>344.43</i>	<i>-259.01</i>	<i>-20.51</i>
<i>SrSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub></i>	<i>7.8205</i>	<i>9.2352</i>	<i>4.7769</i>	<i>345.01</i>	<i>-259.52</i>	<i>-20.28</i>
<b>SrSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub> (exp.)</b>	<b>7.855(2)</b>	<b>9.259(2)</b>	<b>4.801(1)</b>	<b>349.2(2)</b>		
<i>BaSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub></i>	<i>7.8780</i>	<i>9.3091</i>	<i>4.8082</i>	<i>352.62</i>	<i>-260.70</i>	<i>-20.67</i>
<b>BaSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub> (exp.)</b>	<b>7.932(1)</b>	<b>9.344(1)</b>	<b>4.836(1)</b>	<b>358.4(1)</b>		
<i>CaSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub>O</i>	<i>8.1471</i>	<i>9.5749</i>	<i>4.8263</i>	<i>376.49</i>	<i>-279.52</i>	
<i>SrSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub>O</i>	<i>8.1031</i>	<i>9.6228</i>	<i>4.8004</i>	<i>374.32</i>	<i>-279.80</i>	
<b>Sr<sub>2</sub>Al<sub>x</sub>Si<sub>12-x</sub>N<sub>16-x</sub>O<sub>2+x</sub></b>	<b>8.279(1)</b>	<b>9.576(1)</b>	<b>4.916(1)</b>	<b>389.7(1)</b>		
<i>BaSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub>O</i>	<i>8.0700</i>	<i>9.6819</i>	<i>4.8065</i>	<i>375.55</i>	<i>-281.37</i>	
<b>BaSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub>O (exp.)</b>	<b>8.105(2)</b>	<b>9.678(2)</b>	<b>4.837(1)</b>	<b>379.4(2)</b>		
GGA	<i>a</i> / Å	<i>b</i> / Å	<i>c</i> / Å	<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	E / eV	ΔE / eV (red – ox)
<i>CaSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub></i>	<i>7.9682</i>	<i>9.2868</i>	<i>4.8453</i>	<i>358.56</i>	<i>-236.05</i>	<i>-18.91</i>
<i>SrSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub></i>	<i>7.9355</i>	<i>9.3434</i>	<i>4.8427</i>	<i>359.07</i>	<i>-236.39</i>	<i>-18.74</i>
<b>SrSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub> (exp.)</b>	<b>7.855(2)</b>	<b>9.259(2)</b>	<b>4.801(1)</b>	<b>349.2(2)</b>		
<i>BaSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub></i>	<i>7.9913</i>	<i>9.4179</i>	<i>4.8714</i>	<i>366.63</i>	<i>-237.28</i>	<i>-19.10</i>
<b>BaSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub> (exp.)</b>	<b>7.932(1)</b>	<b>9.344(1)</b>	<b>4.836(1)</b>	<b>358.4(1)</b>		
<i>CaSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub>O</i>	<i>8.2411</i>	<i>9.6739</i>	<i>4.8855</i>	<i>389.50</i>	<i>-254.95</i>	
<i>SrSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub>O</i>	<i>8.2055</i>	<i>9.7212</i>	<i>4.8646</i>	<i>388.05</i>	<i>-255.13</i>	
<b>Sr<sub>2</sub>Al<sub>x</sub>Si<sub>12-x</sub>N<sub>16-x</sub>O<sub>2+x</sub></b>	<b>8.279(1)</b>	<b>9.576(1)</b>	<b>4.916(1)</b>	<b>389.7(1)</b>		
<i>BaSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub>O</i>	<i>8.1809</i>	<i>9.7815</i>	<i>4.8725</i>	<i>389.91</i>	<i>-256.39</i>	
<b>BaSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub>O (exp.)</b>	<b>8.105(2)</b>	<b>9.678(2)</b>	<b>4.837(1)</b>	<b>379.4(2)</b>		

#### 6.4 <sup>29</sup>Si-NMR-Spektroskopie

Die <sup>29</sup>Si-Festkörper-MAS-NMR-spektroskopische Untersuchung wurden bei einer 90°-Impulslänge von 2.5 μs unter Verwendung einer Antiring-Pulsfolge aufgenommen. <sup>[112]</sup> Hierbei wurde eine Wiederholzeit von 19200 sec (> 3T<sub>1</sub>) benutzt. Das bei einer Rotationsfrequenz von 11 kHz gemessene MAS-Spektrum ist in Abbildung 6-9 dargestellt. Es zeigt zwei Signale bei -54.0 und -56.3 ppm, entsprechend den beiden kristallographisch unabhängigen Si-Lagen in der asymmetrischen Einheit. Die ermittelten chemischen Verschiebungen sind eher typisch für SiN<sub>4</sub>-Tetraeder (vgl. δ(SiN<sub>4</sub>) = -50 ppm in c-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> <sup>[72]</sup>; δ(SiN<sub>4</sub>) = -56.5 bzw. -64.5 ppm in LaSi<sub>3</sub>N<sub>5</sub> <sup>[73]</sup>). Da die Verbindung BaSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub>O aber nachweislich Sauerstoff enthält, können nicht beide Si-Lagen ausschließlich von Stickstoff umgeben sein. Allerdings müssten bei Annahme einer ungeordneten Mischbesetzung der Anionenplätze mit O bzw. N neben SiN<sub>4</sub>-Tetraedern in gewissen Anteilen SiON<sub>3</sub>-, SiO<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-, SiO<sub>3</sub>N- oder sogar SiO<sub>4</sub>-Einheiten in der Realstruktur von BaSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub>O vorkommen. Im Hinblick auf die Lage der Signale kann aus dem <sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum das Vorliegen von SiO<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-, SiO<sub>3</sub>N- und SiO<sub>4</sub>-Tetraedern wegen deren typischen isotropen chemischen Verschiebungen (δ ≈ -75, -92 bzw. -108 ppm <sup>[30]</sup>) als sehr unwahrscheinlich erachtet werden.

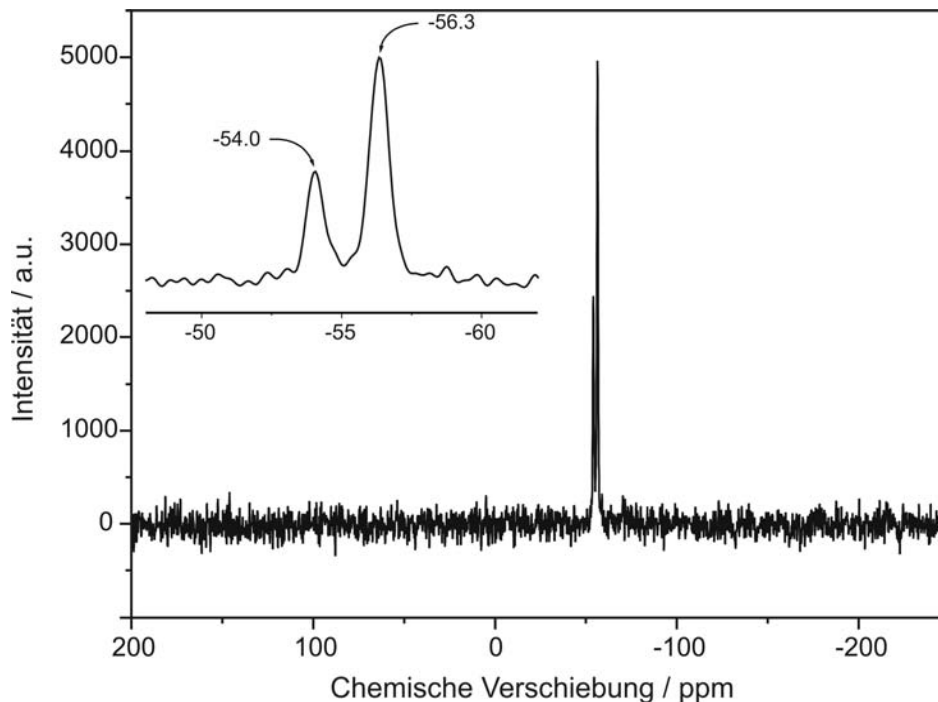


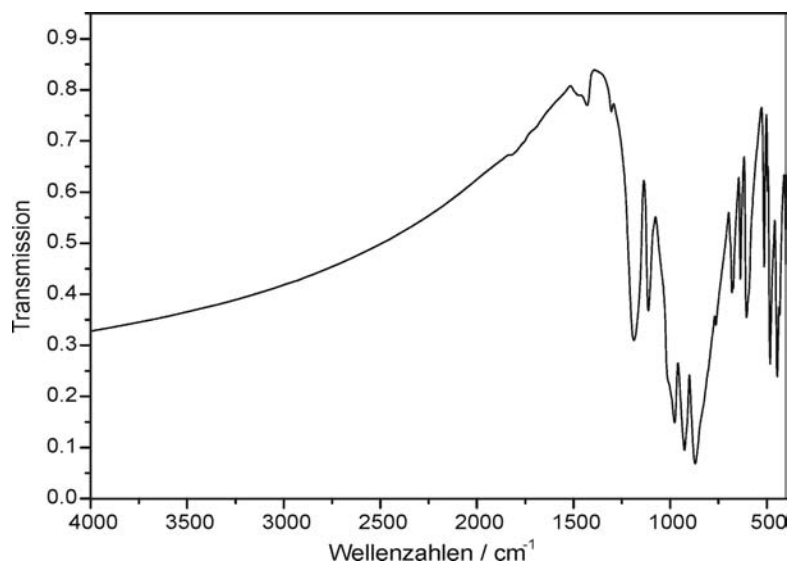
Abbildung 6-9: <sup>29</sup>Si-MAS-NMR-Spektrum von BaSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub>O.

Es sind also offensichtlich nur zwei verschiedene Spezies von SiX<sub>4</sub>-Tetraedern (X = O, N) in BaSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub>O vorhanden. Bei Einbeziehung der relativen Intensitäten beider Signale in die strukturellen Überlegungen unter Berücksichtigung der Elektroneutralität ist folgende Interpretation der Signale nahe liegend: Die Resonanz bei -54.0 ppm muss SiON<sub>3</sub>-Tetraedern (Si1 auf Wyckoff-Position 4*d*) zugeschrieben werden, auch wenn die chemische Verschiebung nicht ganz typisch für eine solche Baueinheit ist (vgl.  $\delta(\text{SiON}_3) = -59.3$  ppm in SrSiAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> <sup>[113]</sup>;  $\delta(\text{SiON}_3) = -61.2$  ppm in Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O <sup>[30]</sup>). Das Signal bei -56.3 ppm ist dem SiN<sub>4</sub>-Tetraeder des Si2 (Wyckoff-Position 8*e*) zuzuordnen. Hierfür spricht vor allem das Häufigkeitsverhältnis der Wyckoff-Lagen der beiden Si-Atome, das im Einklang mit dem im <sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum beobachteten Verhältnis der integrierten Intensitäten der beiden Resonanzen steht (I(Si1) : I(Si2) = 1 : 2.1(1)).

Ein Vergleich der <sup>29</sup>Si-NMR-Spektren von BaSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub>O und BaSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub> erlaubt somit folgende Interpretation. Offensichtlich bleibt die Lage des dem Si2 zugehörigen Signals fast unverändert ( $\delta(\text{SiN}_4) = -54.3$  ppm in BaSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub> und -56.3 ppm in BaSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub>O), während das Si1-Signal von -28.0 ppm in BaSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub> stark zu niedrigeren ppm-Werten (-54.0 ppm in BaSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub>O) verschoben ist. Diese Beobachtung lässt sich durch den Einbau eines O-Atoms in die Si-Si-Bindung der Baueinheit N<sub>3</sub>Si-SiN<sub>3</sub> und der damit verbundenen Ausbildung von SiON<sub>3</sub>-Tetraedern erklären. Der Grund für die Resonanzverschiebung liegt in der höheren Elektronegativität von O im Vergleich zu Si in der Koordinationssphäre des Si1-Atoms, wodurch dieses elektronisch stärker entschirmt wird.

## 6.5 Infrarotspektroskopie

Das IR-Spektrum von BaSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub>O ist in Abbildung 6-10 dargestellt. Da das Sion aus einer starren Gitterstruktur aufgebaut ist, lässt sich das Spektrum nur schwer interpretieren. Die Schwingungsbanden unterhalb von 1200 cm<sup>-1</sup> sind charakteristisch für Oxonitridosilicate, da hier sowohl Si-O-Valenzschwingungen ( $\tilde{\nu} \approx 1100$  cm<sup>-1</sup>) als auch antisymmetrische und symmetrische Si-N-Si-Schwingungen ( $\tilde{\nu} \approx 600 - 1000$  cm<sup>-1</sup>) absorbieren. <sup>[114, 115]</sup> Das Gerüstsilicat Er<sub>6</sub>Si<sub>11</sub>N<sub>20</sub>O zeigt hier ein sehr ähnliches Spektrum. <sup>[90]</sup> Im unteren Wellenzahlenbereich liegen die Si-N/O-Gerüst- sowie die Ba-N-Schwingungen.



**Abbildung 6-10:** Infrarotspektrum von BaSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub>O (KBr-Pressling).

## 6.6 Gitterenergie-Berechnungen (MAPLE)

Neben den röntgenographischen und spektroskopischen Untersuchungen wurden Gitterenergie-Berechnungen nach dem MAPLE-Konzept durchgeführt.<sup>[41]</sup> Die ermittelten partiellen MAPLE-Werte aller kristallographischer Lagen in BaSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub>O liegen für die betrachteten Ionen in typischen Bereichen (s. Tabelle 6-8).<sup>[19, 90]</sup> Unter Zugrundelegung der ermittelten Kristallstruktur berechnet sich der Gesamt-MAPLE-Wert für BaSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub>O zu 110031 kJ·mol<sup>-1</sup>. Dieser Wert stimmt mit der aus den Gesamt-MAPLE-Werten von BaO (3506 kJ·mol<sup>-1</sup>) und Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (53350 kJ·mol<sup>-1</sup>) gemäß einer hypothetischen Reaktionsgleichung (Gl. 6-2) aus 1×MAPLE (BaO) + 2×MAPLE (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) = MAPLE (BaSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub>O) berechneten Summe mit einer Abweichung von nur 0.16 % überein (Tabelle 6-8).





**Tabelle 6-8:** Madelung-Anteil der Gitterenergie in BaSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub>O. Alle MAPLE-Werte sind in kJ·mol<sup>-1</sup> angegeben

Ba(1) <sup>2+</sup>	1787	Si(1) <sup>4+</sup>	9555	Si(2) <sup>4+</sup>	9875
N(1) <sup>3-</sup>	5340	N(2) <sup>3-</sup>	5990	N(3) <sup>3-</sup>	5929
O(1) <sup>2-</sup>	3102				
Gesamt-MAPLE (BaSi <sub>6</sub> N <sub>8</sub> O)			110031		
Gesamt-MAPLE (1 BaO + 2 Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> )			110206		
Abweichung Δ			0.16 %		

Die Annahme der vollständigen Ausordnung von O und N auf den Wyckoff-Lagen *2b* bzw. *4c* (vgl. Abschnitt 6.3.3) können auch durch MAPLE-Berechnungen gestützt werden. Werden beide Lagen unter Beachtung der Elektroneutralität statistisch mit Sauerstoff und Stickstoff besetzt, so resultiert ein Gesamt-MAPLE-Wert für BaSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub>O von 109920 kJ·mol<sup>-1</sup>, was einer Abweichung zu „1×MAPLE (BaO) + 2×MAPLE (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)“ von 0.26 % entspricht. Dieser Wert ist absolut gesehen zwar immer noch recht gut, tendenziell bestätigt er aber die O/N-Ausordnung ähnlich wie die Röntgenstrukturanalyse und die NMR-Spektroskopie.

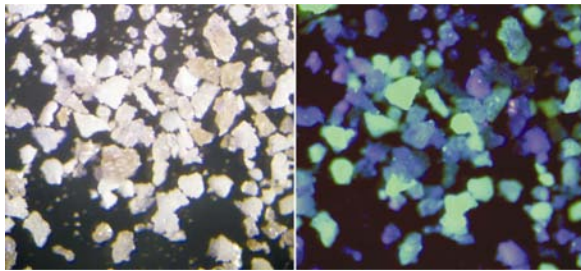
## 6.7 Chemische Stabilität von BaSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub>O

Wie alle in dieser Arbeit vorgestellten Nitrido- und Oxonitridogerüstsilicate ist auch BaSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub>O sehr beständig gegen Chemikalien. Verdünnte und konzentrierte Mineralsäuren und Basen können die Verbindung selbst bei Kochen unter Rückfluss nicht angreifen.

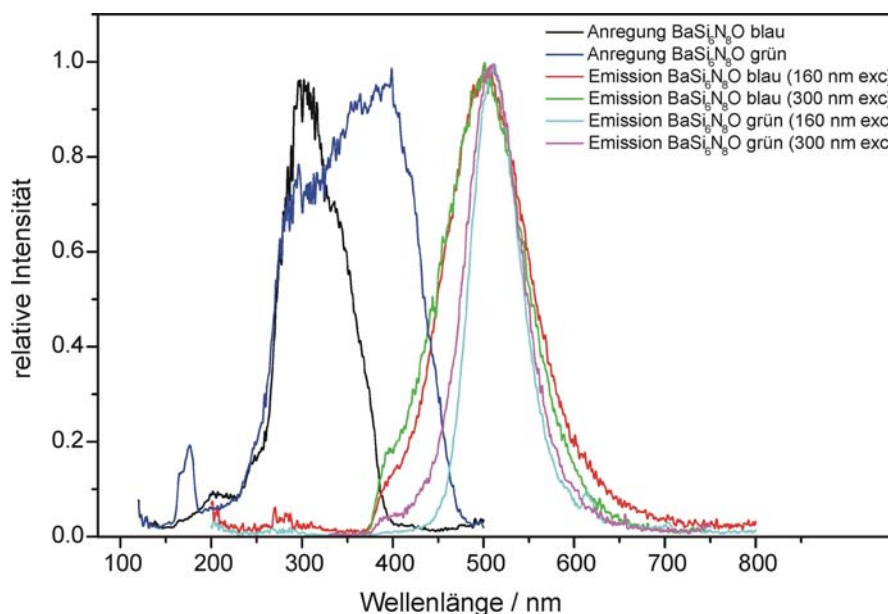
## 6.8 Lumineszenz von BaSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub>O:Eu

Um das Barium-Silicat auf seine Verwendbarkeit als Wirtsgitter für Seltene Erden und somit seine Eignung als Leuchtstoff zu untersuchen, wurden Proben mit bis zu zwei Prozent Eu<sup>2+</sup>-Dotierung synthetisiert. Die Darstellung erfolgte nach der Synthesvorschrift in Kapitel 6.2, jedoch wurde dem Eduktgemenge zusätzlich EuF<sub>3</sub> als Dotierungsmittel zugesetzt. Als Produkt wurde ein grobkristallines Pulver erhalten, das im Pulverdiffraktogramm zwar einphasig als BaSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub>O identifiziert wurde, unter dem Mikroskop jedoch bei Beleuchtung mit

UV-Strahlung ( $\lambda = 254$  bzw.  $366$  nm) sowohl bläulich fluoreszierende Kristalle als auch grün fluoreszierende Kristallkonglomerate beobachtet werden konnten (vgl. Abbildung 6-11). An beiden Bestandteilen wurden Lumineszenzmessungen durchgeführt, die in den Abbildungen 6-12 und 6-13 dargestellt sind.



**Abbildung 6-11:** Fotografie des Produktgemenges unter dem Mikroskop (links: Mikroskopbeleuchtung, rechts: UV-Licht).

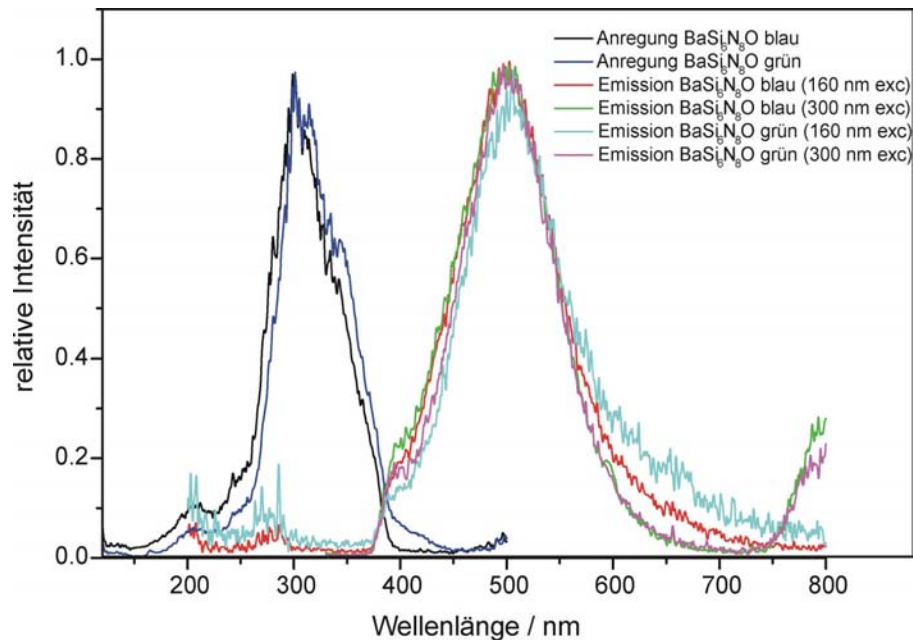


**Abbildung 6-12:** Anregungs- und Emissionsspektren der grün und blau fluoreszierenden Anteile im Gemenge von  $\text{BaSi}_6\text{N}_8\text{O}$ . Mit „ $\text{BaSi}_6\text{N}_8\text{O}$  blau“ wird der blau fluoreszierende Anteil, mit „ $\text{BaSi}_6\text{N}_8\text{O}$  grün“ der grün fluoreszierende Anteil des Gemenges bezeichnet.

Beide Messungen zeigen eine Emissionsbande bei 503 bis 510 nm, „ $\text{BaSi}_6\text{N}_8\text{O}$  blau“ auch eine Schulter im blauen Spektralbereich bei ca. 400 nm. Diese ist bei einer Anregungswellenlänge von 300 nm auch schwach bei „ $\text{BaSi}_6\text{N}_8\text{O}$  grün“ zu erkennen. Der deutlichste Unterschied beider Proben ist jedoch in den Anregungsspektren (blaue bzw. schwarze Kurve in Abbildung 6-12) zu erkennen. Hier ist bei „ $\text{BaSi}_6\text{N}_8\text{O}$  grün“ eine breite Bande bei etwa 350 – 400 nm zu sehen, die bei „ $\text{BaSi}_6\text{N}_8\text{O}$  blau“ nicht vorhanden ist.

Unterzieht man nun beide Proben einer Säurebehandlung (Waschen mit verd. Essig- oder Salzsäure), so wird „ $\text{BaSi}_6\text{N}_8\text{O}$  grün“ entfärbt und zeigt unter UV-Beleuchtung auch

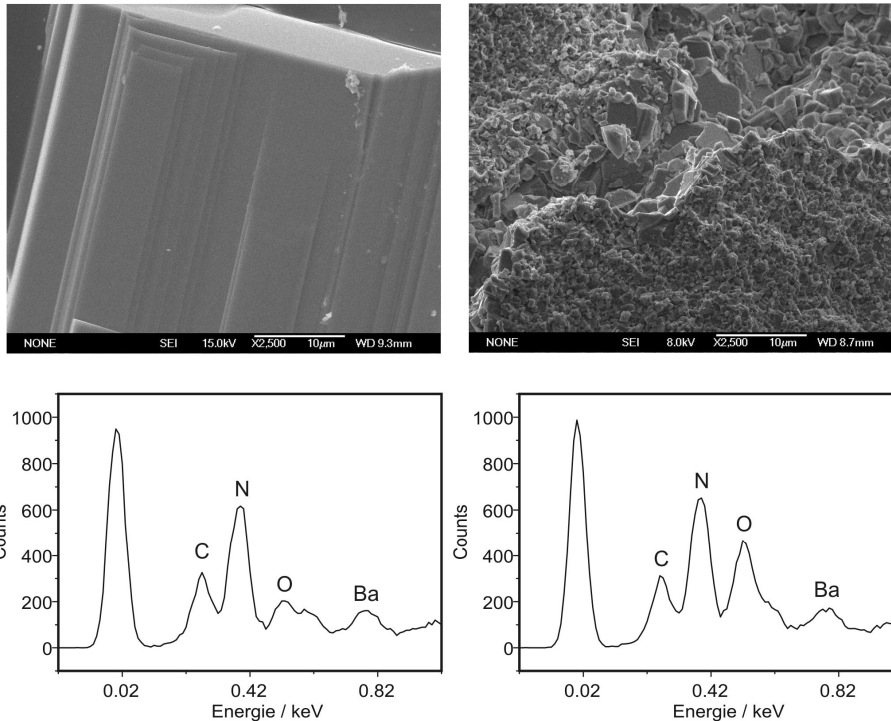
keine leuchtend grüne Fluoreszenz mehr. Abbildung 6-13 zeigt die Anregungs- und Emissionsspektren beider Proben nach der Säurebehandlung.



**Abbildung 6-13:** Anregungs- und Emissionsspektren analog zu Abbildung 6-12, jedoch *nach* dem Waschen der Probe mit verd. HCl.

Die Spektren zeigen, dass nun beide Proben identisch sind, was zu der Annahme führt, dass „ $\text{BaSi}_6\text{N}_8\text{O}$  grün“ identisch mit „ $\text{BaSi}_6\text{N}_8\text{O}$  blau“ ist, jedoch eine geringe, im Pulverdiffraktogramm nicht erkennbare Verunreinigung enthält. Dies konnte durch eine Untersuchung mit dem Rasterelektronenmikroskop bestätigt werden. Abbildung 6-14 zeigt Aufnahmen von „ $\text{BaSi}_6\text{N}_8\text{O}$  blau“ und „ $\text{BaSi}_6\text{N}_8\text{O}$  grün“ mit in etwa gleicher Vergrößerung. Man sieht, dass im Gegensatz zu den glatten Kristallflächen von „ $\text{BaSi}_6\text{N}_8\text{O}$  blau“ die Kristalle von „ $\text{BaSi}_6\text{N}_8\text{O}$  grün“ einen Überzug aus mikrokristallinem Material aufweisen. Diese Oberflächenschicht besteht vermutlich aus Eu-dotiertem Barium-Orthosilicat ( $\text{Ba}_2\text{SiO}_4$ ). Vergleicht man die EDX-Spektren der Oberflächen in Abbildung 6-14, so erkennt man eine starke Abweichung im atomaren N/O-Verhältnis. Bei dem linken Kristall beträgt es in etwa  $\text{N} : \text{O} = 8 : 1$ , entsprechend der Verbindung  $\text{BaSi}_6\text{N}_8\text{O}$ . Im rechten dagegen ist das Verhältnis etwa nur noch  $\text{N} : \text{O} = 3 : 1$ . Ebenso verhalten sich die Verhältnisse der schwereren Elemente Ba und Si (links:  $\text{Ba} : \text{Si} = 1 : 6$ ; rechts:  $\text{Ba} : \text{Si} = 1 : 3.5$ ). Die Werte für das  $\text{Ba}_2\text{SiO}_4$ -Coating liegen also zwischen den theoretischen von  $\text{BaSi}_6\text{N}_8\text{O}$  und  $\text{Ba}_2\text{SiO}_4$ , was darauf zurückzuführen ist, dass die Beschichtung relativ dünn ist. Sie wird vom

Elektronenstrahl bei der EDX-Analyse durchdrungen, womit auch tiefer liegende Atome des Bulkmaterials angeregt werden.



**Abbildung 6-14:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme sowie exemplarischer Ausschnitt aus den zugehörigen EDX-Spektren; Links: glatte  $\text{BaSi}_6\text{N}_8\text{O}:\text{Eu}$ -Kristalloberfläche; Rechts: mikrokristalline, zerklüftete Oberflächenschicht von  $\text{Ba}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$  auf einem  $\text{BaSi}_6\text{N}_8\text{O}:\text{Eu}$ -Kristall. (Beschleunigungsspannung 12 kV, Proben beschichtet mit Kohlenstoff).

Für  $\text{Ba}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$  als Oberflächenbelag spricht auch die bereits erwähnte Anregungsbande bei 350 – 400 nm, die in der Literatur mit etwa 375 – 415 nm angegeben ist.<sup>[116]</sup> Auch Decay-Messungen, die die Dauer der Abklingzeit der Fluoreszenz angeben, lokalisieren als Ursprung der grünen Fluoreszenz nicht etwa eine Art von Defektlumineszenz im Material, sondern die  $\text{Eu}^{2+}$ -Emission. Die Decay-Zeit beträgt hier ca. 0.7  $\mu\text{s}$ , was typisch für  $\text{Eu}(\text{II})$  im grünen Spektralbereich ist.<sup>[117, 118]</sup>

## 7 Die Mischkristallreihe $\text{Ba}_{4-x}\text{Ca}_x\text{Si}_6\text{N}_{10}\text{O}$

### 7.1 Kationen- und Anionensubstitution unter Strukturerehalt

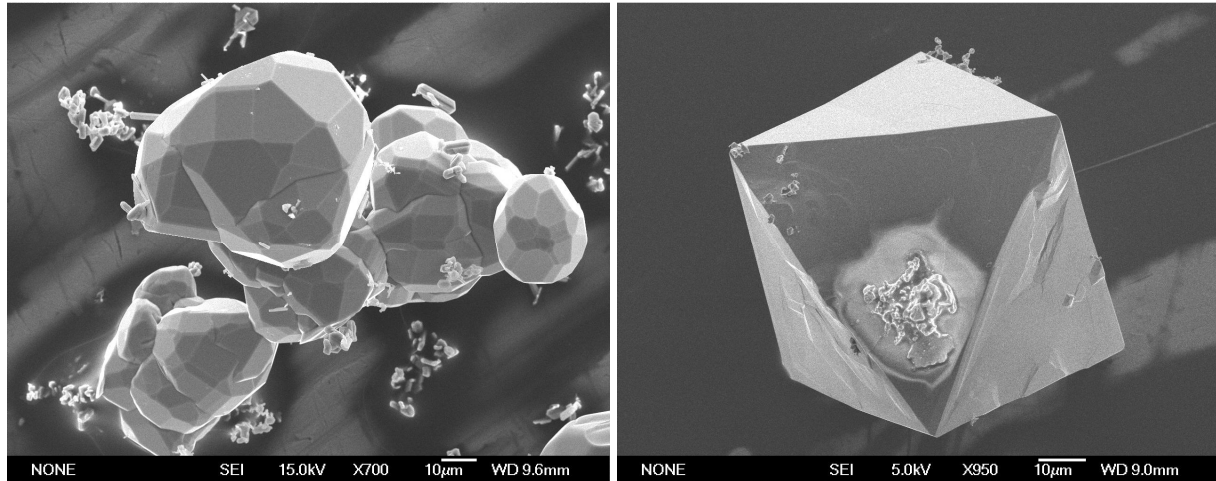
In der Kristallchemie gibt es viele Beispiele, in denen isotype Strukturen durch partiellen oder kompletten Austausch von einzelnen Elementen erhalten werden können. Innerhalb der Klasse der Silicate ist z.B. die Substitution von Silicium durch Aluminium oder von Sauerstoff durch Stickstoff im Anionenteilgerüst möglich. Dabei können zum einen die genannten Elemente zur Gewährleistung der Ladungsneutralität gekoppelt paarweise ersetzt werden (z.B.  $\text{Si}^{4+} / \text{Al}^{3+}$  in Verbindung mit  $\text{O}^{2-} / \text{N}^{3-}$ ). So entstehen z.B. Sialone mit zu Nitridosilicaten isotypen Strukturen. Als einfachstes Beispiel sind hier das Mineral Sinoit  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  <sup>[119]</sup> und im Labor dargestelltes  $\text{Si}_{1.44}\text{Al}_{0.56}\text{N}_{1.44}\text{O}_{1.56}$  <sup>[120]</sup> zu nennen, die beide isotyp in der Raumgruppe  $Cmc2_1$  kristallisieren. Gerade bei der Optimierung der mechanischen oder optischen Eigenschaften (Photolumineszenz) hat sich die Möglichkeit der Substitution im Anionen- und Kationen-Teilgerüst als eine wichtige Einflussgröße erwiesen.

Das neue Erdalkali-Sion  $\text{Ba}_{4-x}\text{Ca}_x\text{Si}_6\text{N}_{10}\text{O}$  lässt sich strukturell von dem Nitridosilicat  $\text{BaEu}(\text{Ba}_{0.5}\text{Eu}_{0.5})\text{YbSi}_6\text{N}_{11}$  ableiten. <sup>[121]</sup> Hier wird der negative Ladungsunterschuss im Teilgerüst des Sions gegenüber dem Nitridosilicat durch eine Substitution des dreiwertigen Lanthanoids Ytterbium gegen zweiwertige Erdalkalimetalle kompensiert.

### 7.2 Darstellung und Elementaranalyse

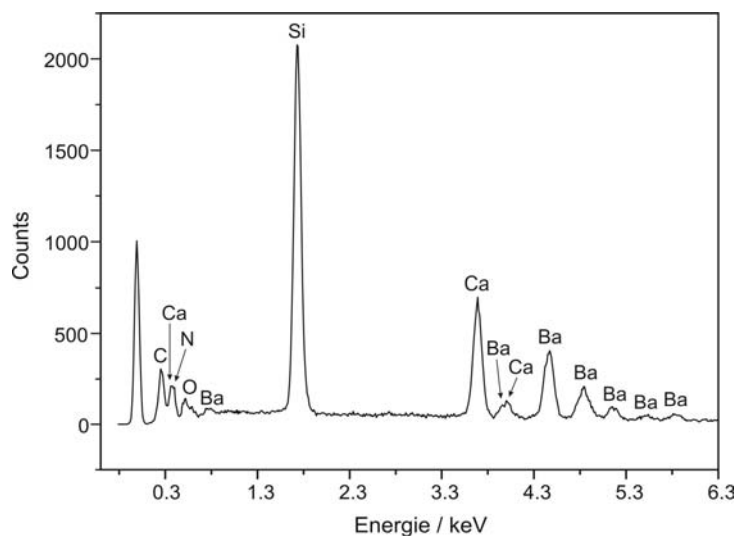
Das Oxonitridosilicat  $\text{Ba}_{4-x}\text{Ca}_x\text{Si}_6\text{N}_{10}\text{O}$  wurde aus elementarem Barium, elementarem Calcium, röntgenamorphem Siliciumdioxid (Aerosil<sup>®</sup> 380) und Siliciumdiimid hergestellt. Zur exemplarischen Synthese der Phase mit der Zusammensetzung  $\text{Ba}_{1.8}\text{Ca}_{2.2}\text{Si}_6\text{N}_{10}\text{O}$  wurden in einem typischen Experiment 98.8 mg (0.72 mmol) Ba- sowie 35.3 mg (0.88 mmol) Ca-Metall in den Wolfram-Tiegel gegeben und mit einem Gemenge aus 12.0 mg (0.20 mmol)  $\text{SiO}_2$  und 109.2 mg (1.88 mmol) „ $\text{Si}(\text{NH})_2$ “ überschichtet. Anschließend wurde der Tiegel im HF-Ofen unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre innerhalb von 3 h auf 1450 °C aufgeheizt und diese Temperatur für 10 h beibehalten. Um eine hohe Kristallinität zu erreichen, wurde der Tiegel anschließend langsam innerhalb von 30 h auf 800 °C sowie schließlich durch Abschalten des Ofens auf Raumtemperatur abgekühlt. So konnte röntgenographisch phasenreines

$\text{Ba}_{1.8}\text{Ca}_{2.2}\text{Si}_6\text{N}_{10}\text{O}$  als farbloses, grobkristallines Pulver erhalten werden. Die Verbindung fiel dabei meist in Form polyedrischer Kristalle an (vgl. Abbildung 7-1 links), sehr selten konnten auch reguläre Oktaeder mit Kantenlängen von bis zu 70  $\mu\text{m}$  isoliert werden (Abbildung 7-1 rechts).



**Abbildung 7-1:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von polyedrischen (links) und oktaedrischen Kristallen (rechts) der Verbindung  $\text{Ba}_{1.8}\text{Ca}_{2.2}\text{Si}_6\text{N}_{10}\text{O}$ .

Die Elementaranalyse (Doppelbestimmung / Labor Pascher) ergab eine sehr gute Übereinstimmung mit dem theoretisch zu erwartenden Ergebnis:  $\text{Ba}_{1.8}\text{Ca}_{2.2}\text{Si}_6\text{N}_{10}\text{O}$ : 660.01  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; Ba 35.6 (ber. 37.5), Ca 14.5 (13.4), Si 25.9 (25.5), N 21.8 (21.2), O 2.69 (2.42) Gew.-%. Auch die EDX-Analysen (vgl. Abbildung 7-2) stimmten innerhalb der Fehlergrenzen mit diesen Werten überein.



**Abbildung 7-2:** Röntgenspektrum der Verbindung  $\text{Ba}_{1.8}\text{Ca}_{2.2}\text{Si}_6\text{N}_{10}\text{O}$  (15 kV Beschleunigungsspannung, beschichtet mit Kohlenstoff). Die Zuordnung der Elemente ist angegeben.

### 7.3 Bestimmung der Phasenbreite von Ba<sub>4-x</sub>Ca<sub>x</sub>Si<sub>6</sub>N<sub>10</sub>O

Hinsichtlich der Gesamtladungsbilanz von Ba<sub>4-x</sub>Ca<sub>x</sub>Si<sub>6</sub>N<sub>10</sub>O sollten auch die beiden Endglieder der Mischkristallreihe, Ba<sub>4</sub>Si<sub>6</sub>N<sub>10</sub>O und Ca<sub>4</sub>Si<sub>6</sub>N<sub>10</sub>O, existieren. Beide waren jedoch unter Normaldruckbedingungen experimentell nicht zugänglich, was wahrscheinlich an dem starren silicatischen Gerüst und den dadurch sehr unflexiblen Hohlräumen innerhalb der Struktur zusammenhängt (vgl. die Kristallstrukturbeschreibung in Kapitel 7.4.3). Versuche, die Verbindung M<sub>4</sub>Si<sub>6</sub>N<sub>10</sub>O (M = Ca, Sr oder Ba) darzustellen, führten in allen drei Fällen zu dem Hauptprodukt M<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub> (M = Ca, Sr, Ba), sodass anzunehmen ist, dass die Struktur M<sub>4-x</sub>M'<sub>x</sub>Si<sub>6</sub>N<sub>10</sub>O (M, M' = Erdalkalimetall) nur mit einer Kombination unterschiedlich großer Ionen stabilisiert werden kann.

Die Untersuchung des Existenzbereichs der Phase Ba<sub>4-x</sub>Ca<sub>x</sub>Si<sub>6</sub>N<sub>10</sub>O in Bezug auf das molare Verhältnis Ba : Ca erfolgte durch Variation der Metalleinwaage im Eduktgemenge, anschließender pulverdiffraktometrischer Identifizierung der Phasen und Bestimmung der Erdalkalimetallgehalte im Produkt mittels ICP-AAS-Analyse. Aus den Ergebnissen resultierte eine realisierbare Phasenbreite von Ba<sub>4-x</sub>Ca<sub>x</sub>Si<sub>6</sub>N<sub>10</sub>O mit  $1.81 \leq x \leq 2.95$ . Tabelle 7-1 listet einige Phasen mit den aus den Pulverdiffraktogrammen verfeinerten zugehörigen Gitterparametern auf. Man erkennt, dass die Werte der Einwaage gut mit den ICP-Analysen übereinstimmen.

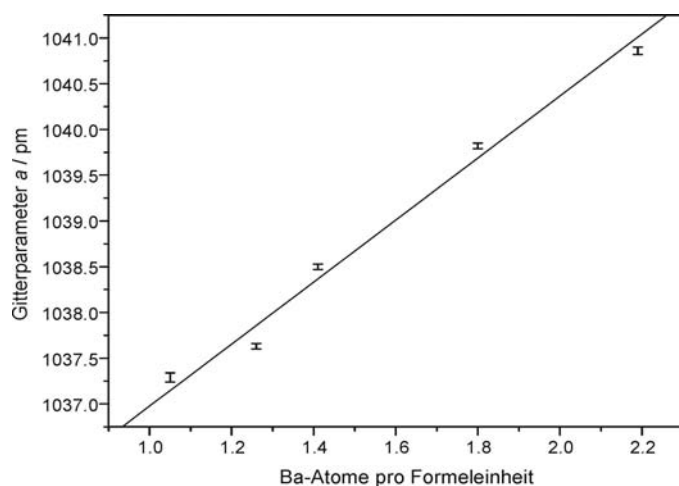
**Tabelle 7-1:** Gitterparameter einiger Phasen der Mischkristallreihe Ba<sub>4-x</sub>Ca<sub>x</sub>Si<sub>6</sub>N<sub>10</sub>O

Summenformel laut Einwaage	Summenformel laut ICP-Analyse	Gitterparameter <sup>[122]</sup>		FOM
		<i>a</i> / pm	<i>V</i> / 10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup>	
Ba <sub>1.00</sub> Ca <sub>3.00</sub> Si <sub>6</sub> N <sub>10</sub> O	Ba <sub>1.05</sub> Ca <sub>2.95</sub> Si <sub>6</sub> N <sub>10</sub> O	1037.29(5)	1116.09(9)	120.6
Ba <sub>1.25</sub> Ca <sub>2.75</sub> Si <sub>6</sub> N <sub>10</sub> O	Ba <sub>1.26</sub> Ca <sub>2.74</sub> Si <sub>6</sub> N <sub>10</sub> O	1037.63(3)	1117.18(5)	278.5
Ba <sub>1.50</sub> Ca <sub>2.50</sub> Si <sub>6</sub> N <sub>10</sub> O	Ba <sub>1.41</sub> Ca <sub>2.59</sub> Si <sub>6</sub> N <sub>10</sub> O	1038.50(3)	1120.00(5)	361.5
Ba <sub>1.79</sub> Ca <sub>2.21</sub> Si <sub>6</sub> N <sub>10</sub> O	Ba <sub>1.80</sub> Ca <sub>2.20</sub> Si <sub>6</sub> N <sub>10</sub> O	1039.82(3)	1124.28(5)	311.3
Ba <sub>2.25</sub> Ca <sub>1.75</sub> Si <sub>6</sub> N <sub>10</sub> O	Ba <sub>2.19</sub> Ca <sub>1.81</sub> Si <sub>6</sub> N <sub>10</sub> O	1040.86(4)	1127.65(8)	162.5
<i>zum Vergleich:</i>				
Ba <sub>1.8</sub> Ca <sub>2.2</sub> Si <sub>6</sub> N <sub>10</sub> O (aus Einkristallstrukturanalyse)		1040.2(1)	1125.5(2)	-
Isotypes BaEu(Ba <sub>0.5</sub> Eu <sub>0.5</sub> )YbSi <sub>6</sub> N <sub>11</sub> (aus Einkristallstrukturanalyse) <sup>[121]</sup>		1043.64(5)	1136.72(9)	-

Aufgrund des größeren Ionenradius von  $\text{Ba}^{2+}$  gegenüber  $\text{Ca}^{2+}$  ( $r_{\text{Ba}} = 149 \text{ pm}$ ,  $r_{\text{Ca}} = 114 \text{ pm}$  (jeweils  $\text{CN} = 6$ )<sup>[123]</sup>) verlängert sich bei einer Erhöhung des Ba-Anteils der  $a$ -Parameter und damit auch das Volumen der Elementarzelle. Der hier gefundene lineare Zusammenhang, der auch durch die aus Einkristalldaten erhaltene Elementarzelle bestätigt wird, steht im Einklang mit der von *Vegard* im Jahr 1921 gefundenen empirischen Regel, dass sich die Gitterparameter kubischer Mischkristalle gemäß Gleichung 7-1 linear mit der Zusammensetzung ändern.<sup>[124]</sup> Abbildung 7-3 illustriert den gefundenen Zusammenhang in einer Grafik.

$$a = a_2 (1 + \beta \cdot N_1) \quad (\text{Gl. 7-1})$$

( $a$  = Länge der Gitterkonstante  $a$  des Mischkristalls,  $a_2$  =  $a$ -Parameter der Reinkomponente 2 der Mischreihe,  $\beta$  = Steigung der Geraden,  $N_1$  = molarer Anteil der Komponente 1).



**Abbildung 7-3:** Abhängigkeit des Gitterparameters  $a$  in der kubischen Mischkristallreihe  $\text{Ba}_{4-x}\text{Ca}_x\text{Si}_6\text{N}_{10}\text{O}$  vom Bariumgehalt. Die Fehlerbalken entsprechen der verfeinerten Standardabweichung der Gitterkonstanten. Zur Veranschaulichung ist ein linearer Fit der Messpunkte eingezeichnet.

## 7.4 Röntgenographische Strukturaufklärung

### 7.4.1 Einkristallstrukturanalyse

Die Sammlung der Intensitätsdaten eines sphärischen Kristalls wurde mit Hilfe eines STOE IPDS-Diffraktometers durchgeführt. Die Strukturlösung und -verfeinerung erfolgte in der kubischen Raumgruppe  $P2_13$  (Nr. 198), wobei alle Atome anisotrop verfeinert werden konnten ( $R1 = 0.0386$  ( $F_o^2 \geq 2\sigma(F_o^2)$ )). Die wichtigsten Daten der Kristallstrukturanalyse sind in Tabelle 7-2 aufgelistet. Des Weiteren sind die Ortsparameter der Atome sowie die



äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter in Tabelle 7-3, die anisotropen Auslenkungsparameter in Tabelle 7-4 zusammengefasst.

**Tabelle 7-2:** Parameter der Einkristallstrukturanalyse von Ba<sub>1.8</sub>Ca<sub>2.2</sub>Si<sub>6</sub>N<sub>10</sub>O

Summenformel	Ba <sub>1.8</sub> Ca <sub>2.2</sub> Si <sub>6</sub> N <sub>10</sub> O
Molmasse / g·mol <sup>-1</sup>	660.01
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 3 (Nr. 198)
Diffraktometer	STOE IPDS
Strahlung $\lambda$ / pm	71.073 (Mo-K $\alpha$ )
Kristallgröße / mm <sup>3</sup>	0.07 × 0.07 × 0.05
Gitterparameter / pm, °	$a = 1040.2(1)$
Zellvolumen / 10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup>	1125.5(2)
Anzahl <i>Z</i> der Formeleinheiten pro Zelle	4
Röntgenographische Dichte $\rho$ / g·cm <sup>-3</sup>	3.895
F(000)	1227
Absorptionskoeffizient $\mu$ / mm <sup>-1</sup>	7.924
Messtemperatur / K	293(2)
Messbereich	$3.39 \leq \theta \leq 31.58$
Indexbereich	$-15 \leq h \leq 14, -15 \leq k \leq 14, -15 \leq l \leq 15$
gemessene Reflexintensitäten	10171
symmetrieunabhängige Reflexe	1275
davon beobachtete Reflexe	1169 ( $F_o^2 \geq 2\sigma(F_o^2)$ )
Absorptionskorrektur	numerisch
min. / max. Transmissionsfaktor	0.5391 / 0.6152
Zahl der verfeinerten Parameter	69
min. / max. Restelektronendichte / e 10 <sup>-6</sup> pm <sup>-3</sup>	-2.272 / 1.884
Flack-Parameter	0.00(3)
Goof	1.071
R-Werte (alle Daten)	$R1 = 0.0432, wR2 = 0.0819$
R-Werte ( $F_o^2 \geq 2\sigma(F_o^2)$ )	$R1 = 0.0386, wR2 = 0.0807$
Gewichtung	$w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (0.0250 P)^2 + 13.4286 P;$ $P = [\text{Max}(0, F_o^2) + 2 F_c^2] / 3$

**Tabelle 7-3:** Verfeinerte Ortsparameter, äquivalente isotrope Auslenkungsparameter  $U_{eq}$  / Å<sup>2</sup> und Besetzungsfaktoren, Standardabweichungen in Klammern

Atom	Wyckoff- Position	$x$	$y$	$z$	$U_{eq}$	sof
Ba1	4a	0.36248(4)	0.13752(4)	-0.13752(4)	0.0283(3)	1
Ca2	4a	0.4410(9)	0.5590(8)	0.0590(9)	0.011(2)	0.292(8)
Ba2	4a	0.4706(2)	0.5294(2)	0.0294(2)	0.0154(4)	0.708(8)
Ca3	4a	0.66275(9)	0.83725(9)	0.16275(9)	0.0101(6)	0.912(6)
Ba3	4a	0.66275(9)	0.83725(9)	0.16275(9)	0.0101(6)	0.088(6)
Ca4	4a	0.8277(2)	0.6724(2)	0.3277(2)	0.0115(4)	1
Si1	12b	0.4959(2)	0.8427(2)	-0.0837(2)	0.0084(3)	1
Si2	12b	0.6904(2)	0.9316(2)	-0.2462(2)	0.0095(3)	1
N/O1	12b	0.7108(6)	0.0709(5)	-0.1584(5)	0.014(1)	1
N/O2	12b	0.5328(5)	0.8810(5)	-0.2409(5)	0.0114(9)	1
N/O3	12b	0.7310(5)	0.9686(5)	-0.3978(5)	0.0114(9)	1
N4	4a	0.7997(6)	0.7997(6)	-0.2003(6)	0.009(2)	1
N5	4a	0.5181(5)	0.9819(5)	0.0181(5)	0.010(2)	1

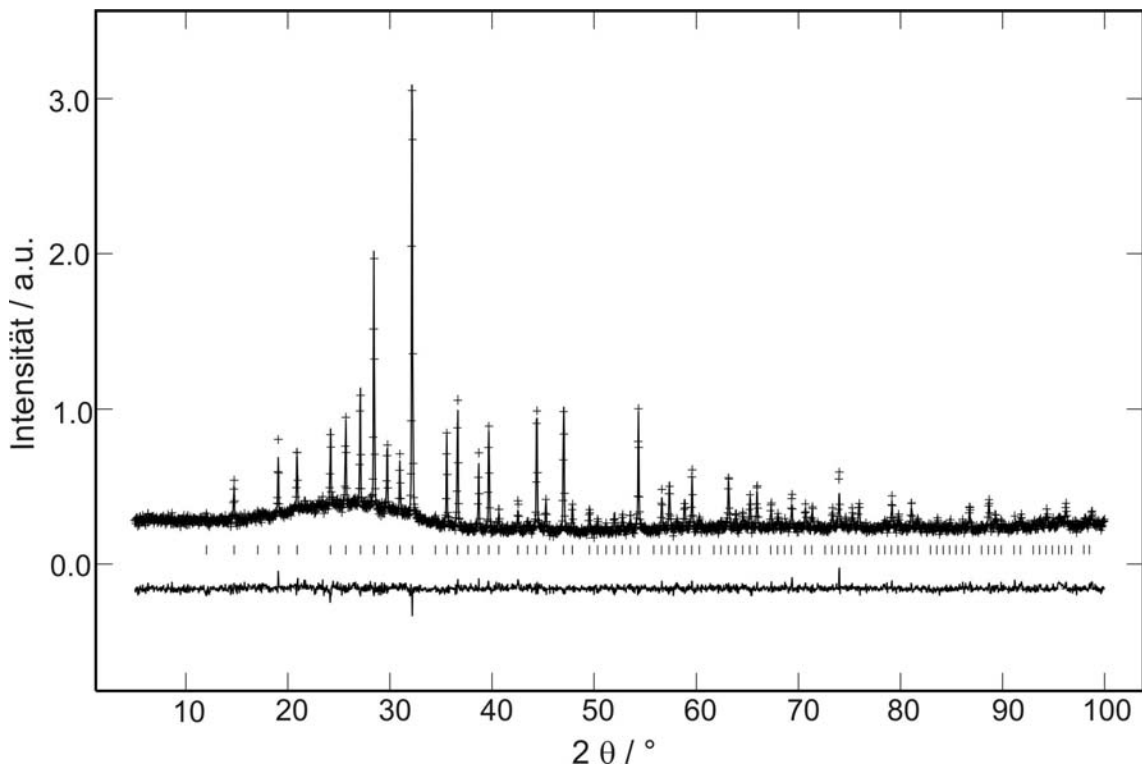
Da die Datenqualität keine Differenzierung von O und N zuließ, wurden alle Anionlagen als Stickstoff verfeinert. Auch konnte keine zuverlässige Aussage über Mischbesetzungen der Anionen auf den Positionen N/O1, N/O2 und N/O3 gemacht werden. Die Lagen N4 und N5 sind jedoch wohl ausschließlich mit Stickstoff besetzt, da diese im Gegensatz zu N/O1, N/O2 und N/O3 dreifach verbrückend sind (N<sup>[3]</sup>). Die Position Ca2/Ba2 konnte als Splitlage aufgelöst werden, während es sich bei Ca3/Ba3 um eine Mischposition handelt (Genauerer dazu in Kapitel 7.4.3). Der im Gegensatz zu den anderen Werten signifikant größere Auslenkungsparameter  $U_{eq}$  von Ba1 impliziert, dass diese Lage zu einem gewissen Anteil mit Calcium besetzt sein müsste. Die Strukturverfeinerung liefert jedoch bei der Annahme einer Mischbesetzung signifikant schlechtere Ergebnisse. Auch eine vollständige Besetzung mit Calcium ist nicht möglich. Somit ist die Lage Ba1 ausschließlich mit Barium zu besetzen.

**Tabelle 7-4:** Anisotrope Auslenkungsparameter / Å<sup>2</sup>, Standardabweichungen in Klammern

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Ba1	0.0283(3)	0.0283(3)	0.0283(3)	0.0086(2)	-0.0086(2)	0.0086(2)
Ca2	0.011(2)	0.011(2)	0.011(2)	0.002(2)	-0.002(2)	-0.002(2)
Ba2	0.0154(4)	0.0154(4)	0.0154(4)	0.0040(4)	-0.0040(4)	-0.0040(4)
Ca3	0.0101(6)	0.0101(6)	0.0101(6)	0.0005(3)	-0.0005(3)	0.0005(3)
Ba3	0.0101(6)	0.0101(6)	0.0101(6)	0.0005(3)	-0.0005(3)	0.0005(3)
Ca4	0.0115(4)	0.0115(4)	0.0115(4)	-0.0007(4)	0.0007(4)	-0.0007(4)
Si1	0.0080(7)	0.0090(7)	0.0082(7)	-0.0013(6)	0.0000(5)	0.0000(5)
Si2	0.0093(7)	0.0088(7)	0.0103(7)	-0.0008(6)	0.0019(6)	-0.0006(6)
N/O1	0.018(3)	0.014(3)	0.010(3)	0.002(2)	0.003(2)	-0.004(2)
N/O2	0.010(2)	0.011(2)	0.014(2)	0.003(2)	-0.002(2)	0.002(2)
N/O3	0.013(3)	0.011(2)	0.010(2)	0.001(2)	0.005(2)	0.001(2)
N4	0.009(2)	0.009(2)	0.009(2)	0.004(2)	0.004(2)	0.004(2)
N5	0.010(2)	0.010(2)	0.010(2)	-0.004(2)	0.004(2)	-0.004(2)

#### 7.4.2 Pulverdiffraktometrie

An einer phasenreinen Probe der Zusammensetzung Ba<sub>1.8</sub>Ca<sub>2.2</sub>Si<sub>6</sub>N<sub>10</sub>O wurde bei Raumtemperatur ein Pulverdiffraktogramm im Bereich von  $2\theta = 5^\circ - 100^\circ$  (Cu-K $\alpha_1$ -Strahlung) aufgenommen und einer Rietveldverfeinerung unterzogen. Dabei konnten die aus der Einkristallstrukturanalyse erhaltenen Gitterparameter sowie die Ortskoordinaten der Atome bestätigt werden. Abbildung 7-4 zeigt das angepasste Diagramm mit Differenzplot. Tabelle 7-5 fasst die Ergebnisse der Verfeinerung zusammen.



**Abbildung 7-4:** Beobachtetes (Kreuze) und berechnetes (Linie) Pulverdiffraktogramm sowie Differenzplot und mögliche Reflexpositionen (Striche) der Phase  $\text{Ba}_{1.8}\text{Ca}_{2.2}\text{Si}_6\text{N}_{10}\text{O}$ .

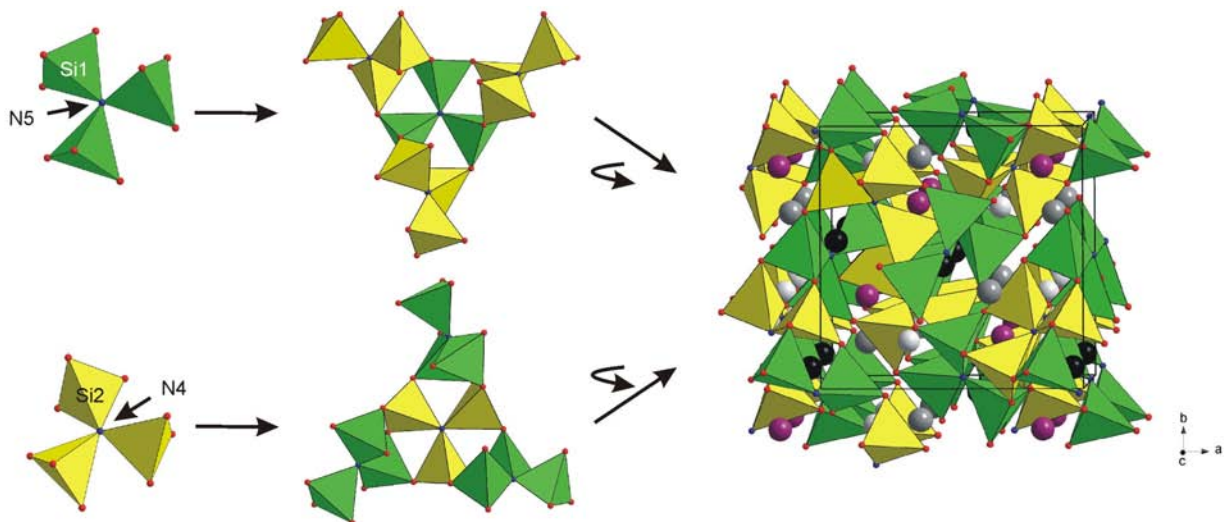
**Tabelle 7-5:** Details der Rietveldverfeinerung an der Phase  $\text{Ba}_{1.8}\text{Ca}_{2.2}\text{Si}_6\text{N}_{10}\text{O}$

Kristallsystem	kubisch
Raumgruppe	$P2_13$ (Nr. 198)
Gitterparameter / pm	$a = 1040.00(2)$
Zellvolumen / $10^6 \text{ pm}^3$	1124.87(3)
Diffraktometer	STOE STADI P
Beugungswinkelbereich (Cu- $K\alpha_1$ -Strahlung)	$5^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$
Anzahl Datenpunkte	9499
Anzahl beobachteter Reflexe	236
Profilparameter	10
Atomparameter	39
Gütefaktoren	$wR_p = 0.0565, R_p = 0.0469$ $R_F^2 = 0.1282, R_F = 0.0813$ $\chi^2 = 0.9447$

### 7.4.3 Beschreibung der Kristallstruktur von $Ba_{1.8}Ca_{2.2}Si_6N_{10}O$

Das Oxonitridosilicat  $Ba_{1.8}Ca_{2.2}Si_6N_{10}O$  ist aus über alle vier Ecken verknüpften  $Si(O,N)_4$ -Tetraedern ( $Q^4$ ) aufgebaut und stellt so ein dreidimensional ausgedehntes Gerüstsilicat dar, dessen Hohlräume mit  $Ba^{2+}$ - und  $Ca^{2+}$ -Ionen besetzt sind.

Trotz der kompliziert anmutenden Kristallstruktur (vgl. Abbildung 7-5 rechts) sind die charakteristischen Baueinheiten im Anionennetzwerk aus nur zwei kristallographisch unterschiedlichen Si-Atomen aufgebaut (vgl. hierzu auch die NMR-spektroskopischen Befunde in Kapitel 7.5). Jeweils drei dieser beiden unterschiedlichen  $Si(O,N)_4$ -Tetraeder sind über dreifach verbrückende Stickstoffatome zu einer sternförmigen Einheiten verknüpft (Abbildung 7-5 links). Diese Einheiten sind wiederum über alle Ecken jeweils mit einem anderen "Stern" verbunden (Abbildung 7-5 Mitte). Fügt man diese aus zwölf Tetraedern bestehenden Bauteile zusammen und besetzt die entstehenden Hohlräume mit Calcium und Barium, so erhält man die Kristallstruktur von  $Ba_{1.8}Ca_{2.2}Si_6N_{10}O$ .



**Abbildung 7-5:** Aufbau der Kristallstruktur von  $Ba_{1.8}Ca_{2.2}Si_6N_{10}O$ .  $Si(O,N)_4$ -Tetraeder sind je nach kristallographisch unterschiedlichem Si-Atom entweder als grüne (Si1) oder gelbe (Si2) Polyeder dargestellt; N blau, O/N-Mischlagen rot. Die großen grauen Kugeln markieren komplett besetzte Barium-, die kleineren hellgrauen Kugeln komplett besetzte  $Ca^{2+}$ -Positionen. Schwarze Kugeln stellen die mit  $Ca^{2+}$  bzw.  $Ba^{2+}$  besetzte Splitlage Ca2/Ba2 dar, die mischbesetzte Position Ca3/Ba3 ist durch violette Kugeln angedeutet.

Die Si-O/N-Bindungslängen liegen zwischen 167.7(5) (N/O<sup>[2]</sup>) und 184.5(5) pm (N<sup>[3]</sup>), vgl. Tabelle 7-6), wobei die beobachteten Abstände keine eindeutige Unterscheidung zwischen Sauerstoff und Stickstoff zulassen. Im Hinblick auf das in dem Sion auftretende

molare Verhältnis N : O = 10 : 1 ist es sehr wahrscheinlich, dass es sich bei den in Abbildung 7-5 links sichtbaren dreifach verbrückenden Atomen (N4 bzw. N5, blau), wie oben bereits angedeutet, um Stickstoff handelt. Die weiteren Anionenlagen N/O1, N/O2 und N/O3, die alle jeweils zwei Si-Atome verbinden, sind sehr wahrscheinlich N/O-mischbesetzt, d.h. es findet auf diesen drei Lagen keine Ausordnung von Stickstoff und Sauerstoff statt. Eine genauere Aussage kann auch mit Hilfe von MAPLE-Werten nicht getroffen werden, da die Berechnungen aufgrund der Splitlagen und Mischbesetzungen sowohl im Kationen- als auch im Anionenteilgitter keine aussagekräftigen Ergebnisse liefern.

Alle Winkel innerhalb der SiX<sub>4</sub>-Tetraeder (X = O, N) befinden sich im Bereich zwischen 105.0(2) und 114.3(4)°, die Si-X-Si-Winkel liegen an den O/N-Mischlagen bei 108.20(1)° bis 135.51(1)°, während die reinen Stickstoff-Positionen fast ideal trigonal planar umgeben sind ( $\angle_{(\text{Si2-N4-Si2})} = 119.43(1)^\circ$  (3x),  $\angle_{(\text{Si1-N5-Si1})} = 119.76(1)^\circ$  (3x)).

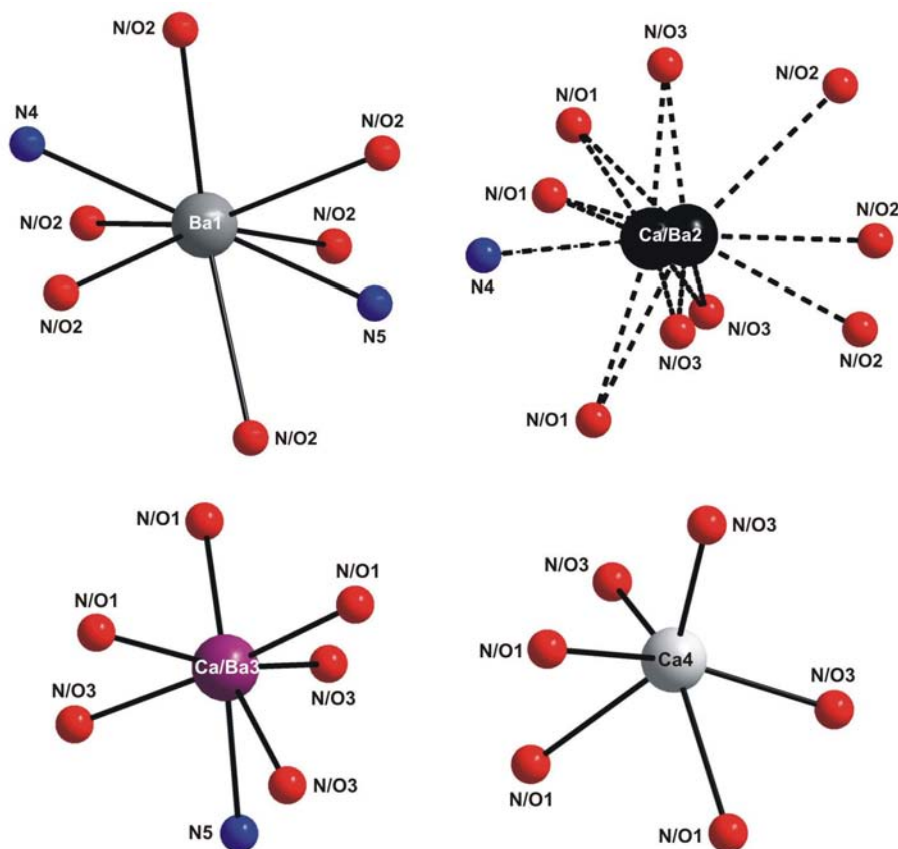
**Tabelle 7-6:** Ausgewählte interatomare Abstände / pm in Ba<sub>1.8</sub>Ca<sub>2.2</sub>Si<sub>6</sub>N<sub>10</sub>O, Standardabweichungen in Klammern

Ba1-N5	280.4(9)		Ca/Ba3-N/O3	238.7(5)	(3x)
Ba1-N4	292.1(9)		Ca/Ba3-N/O1	247.1(5)	(3x)
Ba1-N/O2	303.3(5)	(3x)	Ca/Ba3-N5	260.6(9)	
Ba1-N/O2	337.8(6)	(3x)	Ca4-N/O2	238.2(5)	(3x)
Ba2-N/O3	258.4(5)	(3x)	Ca4-N/O1	270.5(5)	(3x)
Ba2-N4	308(1)		Si1-N/O3 <sup>[2]</sup>	169.3(5)	
Ba2-N/O1	319.2(6)	(3x)	Si1-N/O1 <sup>[2]</sup>	170.4(5)	
Ba2-N/O2	337.7(6)	(3x)	Si1-N/O2 <sup>[2]</sup>	172.6(5)	
Ca2-N4	254.6(2)		Si1-N5 <sup>[3]</sup>	180.9(5)	
Ca2-N/O3	262.7(6)	(3x)	Si2-N/O3 <sup>[2]</sup>	167.7(5)	
Ca2-N/O1	293.7(8)	(3x)	Si2-N/O2 <sup>[2]</sup>	172.4(5)	
Ca2-N/O2	381(1)	(3x)	Si2-N/O1 <sup>[2]</sup>	172.5(5)	
			Si2-N4 <sup>[3]</sup>	184.5(5)	

In der Elementarzelle existieren vier kristallographisch unterscheidbare Metallatompositionen. Davon sind zwei (Ba1 und Ca4) jeweils nur mit einer Atomsorte besetzt. Die Lage Ca/Ba2 konnte als Splitlage (Distanz ca. 53 pm) aufgelöst werden und ist bei der Zusammensetzung Ba<sub>1.8</sub>Ca<sub>2.2</sub>Si<sub>6</sub>N<sub>10</sub>O zu etwa 29 % mit Ca<sup>2+</sup> und zu 71 % mit Ba<sup>2+</sup> besetzt. Dabei nimmt Barium eine relativ zentrale Position zwischen den Liganden ein, während

Calcium eher auf die linken Liganden (Abbildung 7-6 rechts oben) unter Ausbildung von sieben kürzeren und drei sehr langen Atomabständen (381 pm) zurück.

Bei Position Ca/Ba3 handelt es sich um eine Mischlage mit einer Besetzung von ca. 91 % Ca und 9 % Ba. Die Koordinationszahlen sind typisch für die vorliegenden Kationen (vgl. folgende Abbildung 7-6 bzw. obige Tabelle 7-6). Die Erdalkali-Ionen sind hier sechs- bis zehnfach von Stickstoff und Sauerstoff umgeben.

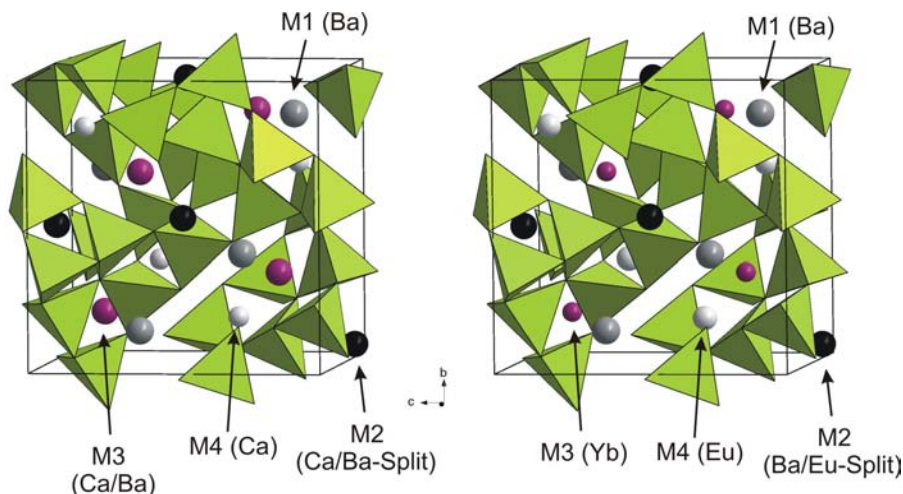


**Abbildung 7-6:** Koordinationssphären der vier kristallographisch unterscheidbaren Metallpositionen in  $Ba_{1.8}Ca_{2.2}Si_6N_{10}O$ .

#### 7.4.4 Vergleich der Strukturen von $Ba_{1.8}Ca_{2.2}Si_6N_{10}O$ und $BaEu(Ba_{0.5}Eu_{0.5})YbSi_6N_{11}$

Wie bereits erwähnt ist  $Ba_{1.8}Ca_{2.2}Si_6N_{10}O$  isotyp zu  $BaEu(Ba_{0.5}Eu_{0.5})YbSi_6N_{11}$ .<sup>[121]</sup> Anstelle von dreiwertigem Ytterbium liegen in dem Oxonitridosilicat jedoch nur zweiwertige Metalle vor. Ein Vergleich beider Kristallstrukturen (vgl. Abbildung 7-7) ergibt folgende Gegenüberstellung der Kationen-Besetzung: Die Position M1 ist in beiden Strukturen

vollständig mit  $\text{Ba}^{2+}$  besetzt. Die Splitlage M2 ist im Sion mit  $\text{Ba}^{2+}$  und  $\text{Ca}^{2+}$  im Verhältnis von etwa 7 : 3 besetzt, während in  $\text{BaEu}(\text{Ba}_{0.5}\text{Eu}_{0.5})\text{YbSi}_6\text{N}_{11}$  ebenfalls eine Splitposition vorhanden ist, die  $\text{Ba}^{2+}$  und  $\text{Eu}^{2+}$  jeweils zur Hälfte belegen. Auf Position M3 sitzt in  $\text{Ba}_{1.8}\text{Ca}_{2.2}\text{Si}_6\text{N}_{10}\text{O}$  überwiegend das kleinere  $\text{Ca}^{2+}$ , wogegen sich hier bei der Seltenerdverbindung ausschließlich  $\text{Yb}^{3+}$  befindet. Schließlich ist der kleinste, sechsfach koordinierte Kationenplatz M4 im Sion vollständig mit  $\text{Ca}^{2+}$ , die äquivalente Position im Nitridosilicat mit dem etwas größeren  $\text{Eu}^{2+}$  besetzt. Das starre Silicatgerüst ist bei beiden Verbindungen praktisch identisch, der Gitterparameter  $a$  unterscheidet sich nur geringfügig ( $a = 1040.2(1)$  pm in  $\text{Ba}_{1.8}\text{Ca}_{2.2}\text{Si}_6\text{N}_{10}\text{O}$ ;  $a = 1043.64(5)$  pm in  $\text{BaEu}(\text{Ba}_{0.5}\text{Eu}_{0.5})\text{YbSi}_6\text{N}_{11}$ ).



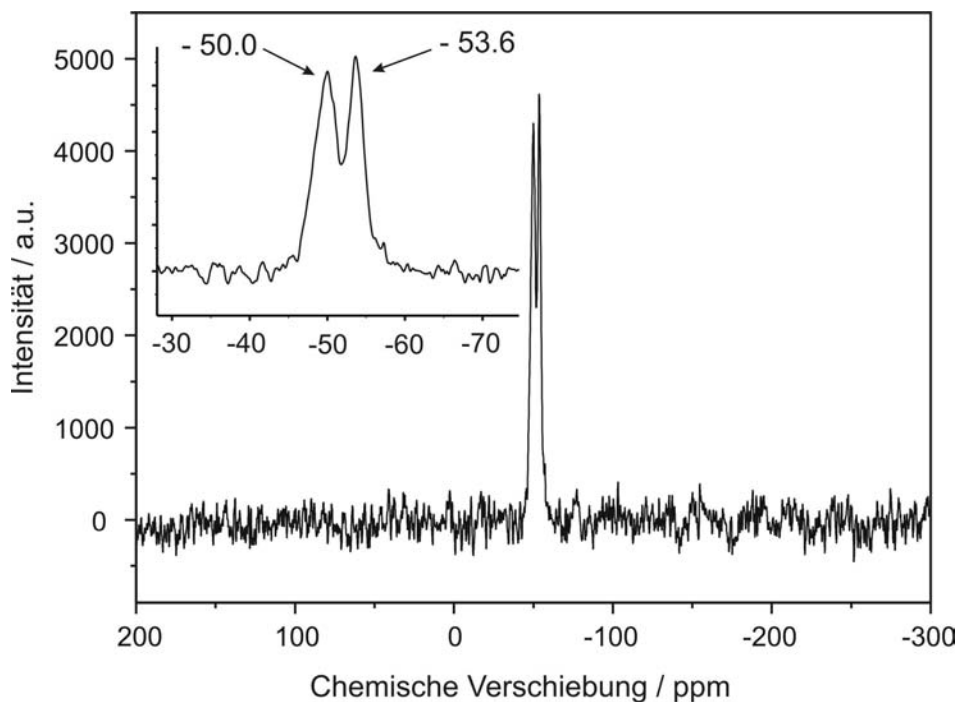
**Abbildung 7-7:** Vergleich der Kristallstrukturen von  $\text{Ba}_{1.8}\text{Ca}_{2.2}\text{Si}_6\text{N}_{10}\text{O}$  (links) und  $\text{BaEu}(\text{Ba}_{0.5}\text{Eu}_{0.5})\text{YbSi}_6\text{N}_{11}$  (rechts); Blick jeweils etwa entlang [100]. Die  $\text{Si}(\text{O},\text{N})_4$ - bzw.  $\text{SiN}_4$ -Tetraeder sind eingezeichnet. Zur Zuordnung der Metallpositionen siehe Text.

## 7.5 $^{29}\text{Si}$ -Festkörper-NMR-Spektroskopie

Das MAS-NMR-Spektrum von  $\text{Ba}_{1.8}\text{Ca}_{2.2}\text{Si}_6\text{N}_{10}\text{O}$  ist in Abbildung 7-8 dargestellt. Es sind zwei Signale bei  $\delta = -50.0$  und  $-53.6$  ppm zu erkennen, entsprechend den beiden kristallographisch unabhängigen Si-Lagen in der Elementarzelle der Struktur. Das relative Intensitätsverhältnis beträgt 1 : 1.2(1), was im Rahmen der Messgenauigkeit etwa der relativen Häufigkeit der beiden Si-Lagen Si1 und Si2 (Wyckoff-Position jeweils 12b) entspricht. Die beobachteten isotropen chemischen Verschiebungen sind grundsätzlich sowohl mit  $\text{SiN}_4$ - als auch mit  $\text{SiON}_3$ -Tetraedern (vgl.  $\delta(\text{SiN}_4) = -56.3$  ppm bzw.  $\delta(\text{SiON}_3) = -54.0$  ppm in  $\text{BaSi}_6\text{N}_8\text{O}$ , Kapitel 6.4) vereinbar. Somit lässt sich kein Schluss über eine



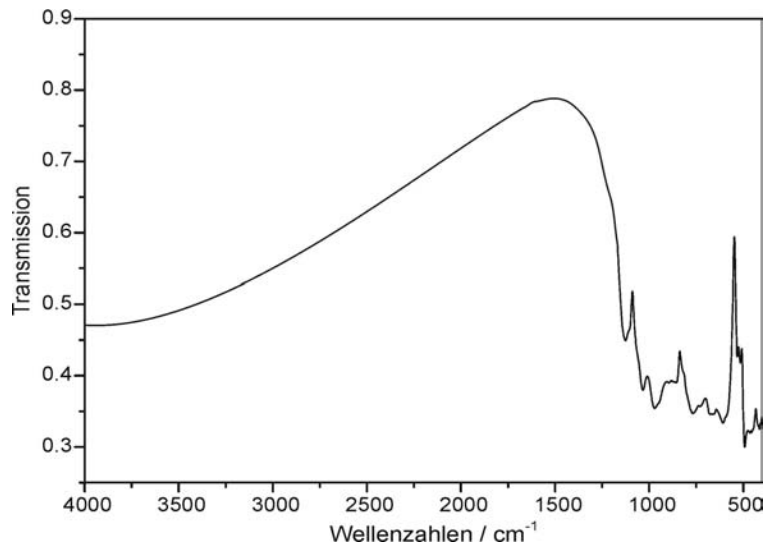
etwaige Ausordnung der zweibindigen Anionenplätze (N/O1 – N/O3 in Tabelle 7-3) in Bezug auf die O/N-Verteilung treffen. Die Tatsache, dass die Resonanzen sehr nah beieinander liegen, resultiert aus der sehr ähnlichen unmittelbaren chemischen Umgebung von Si1 und Si2 (vgl. Abbildung 7-5 links). Überdies fällt auf, dass die Signale etwa die drei- bis vierfache Breite gegenüber denen in den anderen  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren in dieser Arbeit haben. Dies lässt sich evtl. auf die Fehlordnung der Ca- und Ba-Atome zurückführen.



**Abbildung 7-8:**  $^{29}\text{Si}$ -Festkörper-NMR-Spektrum des Oxonitridosilicats  $\text{Ba}_{1.8}\text{Ca}_{2.2}\text{Si}_6\text{N}_{10}\text{O}$  (Rotationsfrequenz: 10 kHz,  $90^\circ$ -Impulslänge: 2.5  $\mu\text{s}$ , Wiederholzeit: 32000 s).

## 7.6 Schwingungsspektroskopie

Das Infrarotspektrum von  $\text{Ba}_{1.8}\text{Ca}_{2.2}\text{Si}_6\text{N}_{10}\text{O}$  zeigt gewisse Ähnlichkeit mit dem anderer Gerüstsilicate (vgl. z.B. Abbildung 6-10 in Kapitel 6.5 ( $\text{BaSi}_6\text{N}_8\text{O}$ )). Unterhalb von  $\tilde{\nu} = 1200 \text{ cm}^{-1}$  absorbieren die Si-O- sowie Si-N-Valenzschwingungen, die sich stark überlagern (vgl. Abbildung 7-9). Etwas separiert davon sind die Gerüstschwingungen des dreidimensional verknüpften Netzwerkes, die unterhalb von  $\tilde{\nu} = 500 \text{ cm}^{-1}$  erkennbar sind. Im unteren Wellenzahlenbereich liegen weiterhin die Schwingungen zwischen den Erdalkali-Ionen und den koordinierenden Anionen.



**Abbildung 7-9:** Infrarotspektrum der Verbindung  $\text{Ba}_{1.8}\text{Ca}_{2.2}\text{Si}_6\text{N}_{10}\text{O}$  (KBr-Pressling).

## 7.7 Chemische Stabilität

Die Verbindungen der Mischkristallreihe  $\text{Ba}_{4-x}\text{Ca}_x\text{Si}_6\text{N}_{10}\text{O}$  sind wie z.B. auch  $\text{BaSi}_6\text{N}_8\text{O}$  beständig gegen verdünnte und konzentrierte Säuren und Basen. Es erfolgt keine Zersetzung oder Auflösung beim Einwirken der Chemikalien bei Raumtemperatur oder bei erhöhten Temperaturen bis zu 200 °C (Rückfluss).

## 7.8 Photolumineszenzuntersuchungen

### 7.8.1 Dotierung mit Europium

Die Dotierung der farblosen Verbindung  $\text{Ba}_{1.8}\text{Ca}_{2.2}\text{Si}_6\text{N}_{10}\text{O}$  mit Europium führt zu einem gelblich-ockerfarbenen Produkt, das unter UV-Bestrahlung eine nur relativ schwache Fluoreszenz zeigt (vgl. Abbildung 7-10).

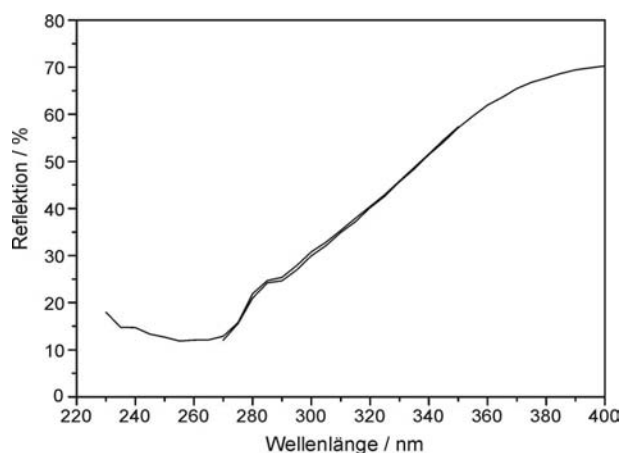


**Abbildung 7-10:** Fotografie von phasenreinem, farblosem  $Ba_{1.8}Ca_{2.2}Si_6N_{10}O$  (jeweils links) und von  $Ba_{1.8}Ca_{2.2}Si_6N_{10}O:Eu(1\%)$  (jeweils rechts) unter Tageslicht (oben) und unter UV-Bestrahlung ( $\lambda = 254 + 366$  nm, unten).

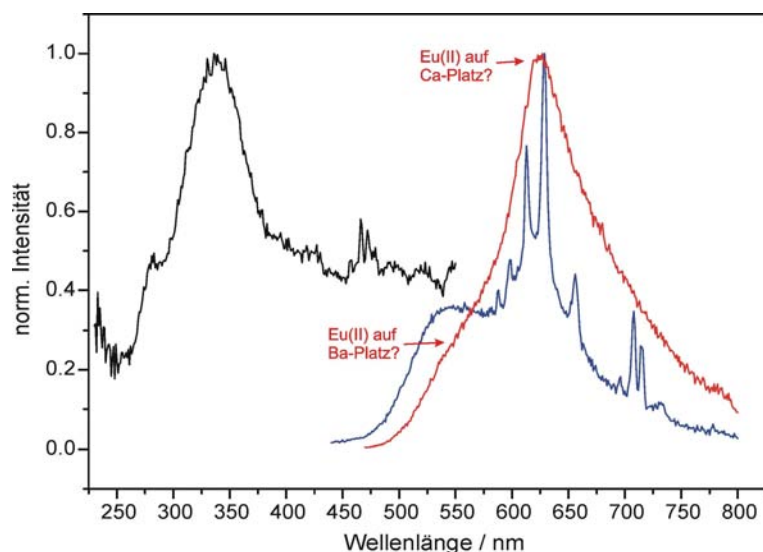
Die spektroskopischen Untersuchungen führten trotz der schwachen Fluoreszenzintensität zu einigen interessanten Ergebnissen. Aus dem Reflektionsspektrum (vgl. Abbildung 7-11) der undotierten Probe kann zunächst eine relativ große optische Bandlücke von ca. 5.4 eV bestimmt werden. Die Reflektion  $R$  steht mit der Transmission  $T$  und der Absorption  $A$  in folgendem Zusammenhang:

$$R + T + A = 1 \quad (\text{Gl. 7-2})$$

Die hier und im Folgenden gezeigten Reflektionsspektren wurden in einer Geometrie aufgenommen, bei der  $T = 0$ , also folglich  $R = 1 - A$  gilt. Das Spektrum macht also auch eine Aussage bezüglich der Eigenfarbe der Probe. Die Steigung der Reflektionskurve ist bei  $Ba_{1.8}Ca_{2.2}Si_6N_{10}O$  relativ klein, was auf eine hohe Zahl an Defektzuständen in der Bandlücke hindeutet. Die hohe Defektdichte könnte zu nichtradiativer Relaxation und somit zu einem Quenchen der Emission führen. Dagegen erscheint die Bandlücke an sich jedoch groß genug, um Photoionisationsprozesse bei Raumtemperatur ausschließen zu können, sodass dieses Phänomen wohl nicht die Ursache für die nur schwache Fluoreszenz ist.



**Abbildung 7-11:** Reflektionsspektrum der Verbindung  $Ba_{1.8}Ca_{2.2}Si_6N_{10}O$ .

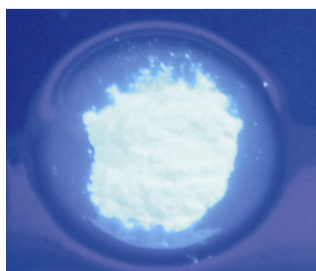


**Abbildung 7-12:** Anregungs- (schwarz) und Emissionsspektren (rot:  $\lambda_{\text{exc}} = 450$  nm; blau:  $\lambda_{\text{exc}} = 370$  nm) von  $\text{Ba}_{1.8}\text{Ca}_{2.2}\text{Si}_6\text{N}_{10}\text{O}:\text{Eu}(1\%)$ .

Betrachtet man das bei einer Anregungswellenlänge von  $\lambda_{\text{exc}} = 450$  nm aufgenommene Emissionsspektrum von  $\text{Ba}_{1.8}\text{Ca}_{2.2}\text{Si}_6\text{N}_{10}\text{O}:\text{Eu}(1\%)$  (rote Linie in Abbildung 7-12), so kann man eine unaufgelöste breite Bande mit einem Maximum bei  $\lambda = 624$  nm sowie einer Schulter bei etwa 550 nm erkennen. Erstere könnte dabei von einer Eu(II)-Emission eines  $\text{Eu}_{\text{Ca}}$ -Platzes stammen, während die Schulter wohl Eu(II) zuzuordnen ist, das sich auf einer größeren Barium-Lage befindet. Weitere Emissionsmaxima, die von Eu(II) auf einem der anderen zwei Metallpositionen in der Kristallstruktur stammen könnten, sind nicht mehr aufgelöst.

Bei einer Anregungswellenlänge von  $\lambda_{\text{exc}} = 370$  nm verändert sich das Emissionsspektrum deutlich. Zum einen gewinnt die grüne Bande (550 nm) an Intensität, da weniger Reabsorption bzw. Energietransfer vom grün emittierenden zum rot emittierenden Eu(II)-Platz auftritt. Zum anderen sind deutlich mehrere Linienemissionen erkennbar, die durch  $f \rightarrow f$ -Übergänge in Eu(III) hervorgerufen werden. Die Linien sind dabei auf den Übergang vom angeregten  ${}^5\text{D}_0$ - in das  ${}^7\text{F}_J$ -Niveau ( $J = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$ ) des  $4f^6$ -Grundzustandes zurückzuführen. <sup>[125]</sup>  $\text{Ba}_{1.8}\text{Ca}_{2.2}\text{Si}_6\text{N}_{10}\text{O}:\text{Eu}(1\%)$  ist somit das erste bekannte Beispiel für die Stabilisierung von  $\text{Eu}^{3+}$  in einem (Oxo-)Nitridosilicat. Die Stabilisierung des im Gegensatz zu  $\text{Eu}^{2+}$  ( $r_{\text{CN } 7} = 134$  pm) viel kleineren  $\text{Eu}^{3+}$  ( $r_{\text{CN } 7} = 115$  pm) <sup>[123]</sup> ist wohl mit dem Einbau auf den kleinen M3-Platz (vgl. Abbildung 7-6) zu erklären, auf dem sich im isotypen Nitridosilicat  $\text{BaEu}(\text{Ba}_{0.5}\text{Eu}_{0.5})\text{YbSi}_6\text{N}_{11}$  mit  $\text{Yb}^{3+}$  ( $r_{\text{CN } 7} = 106.5$  pm) <sup>[123]</sup> ebenfalls ein kleines, dreiwertiges Seltenerd-Ion befindet.

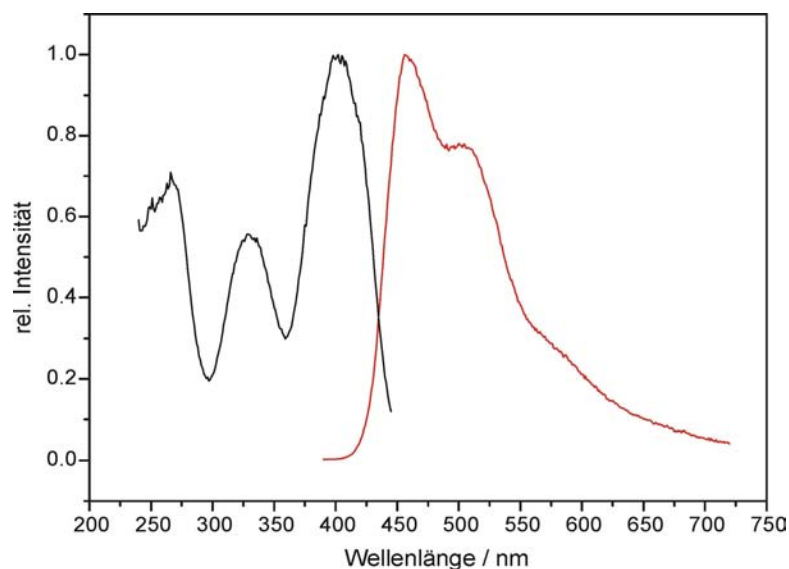
### 7.8.2 Dotierung mit Cer und Co-Dotierung mit Cer und Europium



**Abbildung 7-13:** Photographie von  $Ba_{1.8}Ca_{2.2}Si_6N_{10}O:Ce$  unter UV-Bestrahlung.

Die Stabilisierung von dreiwertigem Europium in  $Ba_{1.8}Ca_{2.2}Si_6N_{10}O$  legt die Vermutung nahe, dass auch  $Ce^{3+}$  in das Wirtsgitter eingebaut werden kann. In der Tat führt eine Dotierung mit zwei Prozent Cer zu einem farblosen, unter UV-Bestrahlung kräftig blau fluoreszierenden Produkt (Abbildung 7-13). Abbildung 7-14 zeigt Anregungs- und Emissionsspektrum der Verbindung. Man erkennt zwei Emissionsbanden im blauen Spektralbereich bei  $\lambda = 458$  und

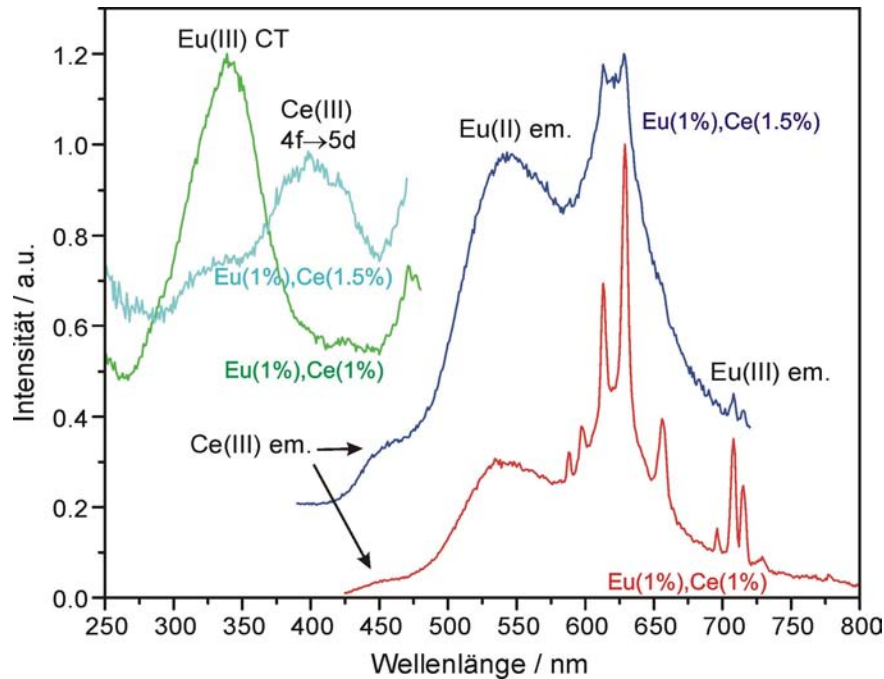
502 nm, die auf den  $4f^05d^1 \rightarrow 4f^15d^0$ -Übergang in  $Ce^{3+}$  zurückzuführen sind. Die Schulter bei ca. 575 nm ist mit einer Eu(II)-Verunreinigung zu erklären, die wohl von Europium-Spuren stammen, die trotz bestmöglicher Reinigung des Tiegels nicht zu vermeiden waren. Im Anregungsspektrum sind die Banden für die direkte  $4f \rightarrow 5d$ -Anregung von Ce(III) bei  $\lambda = 401$  nm sowie die Anregung des Wirtsgitters ( $\lambda = 266$  und  $329$  nm) zu erkennen.



**Abbildung 7-14:** Anregungs- (schwarz) und Emissionsspektrum (rot) von  $Ba_{1.8}Ca_{2.2}Si_6N_{10}O:Ce(2\%)$ .

Um die Eu(III)-Linienemission in  $Ba_{1.8}Ca_{2.2}Si_6N_{10}O:Eu(1\%)$  zu unterdrücken, wäre es sinnvoll, eine Co-Dotierung mit Europium und Cer vorzunehmen. Somit könnte bevorzugt dreiwertiges Cer auf dem kleinen M3-Platz eingebaut werden, sodass letztlich nur Eu(II) und Ce(III) vorliegen sollten. Außerdem ist in rein oxidischen oder fluoridischen Wirtsgittern das System  $Ce^{3+}/Eu^{3+}$  meist nicht beständig, da Redoxreaktionen zu dem stabileren  $Ce^{4+}$  ( $4f^0$ -) und  $Eu^{2+}$  ( $4f^7$ -Konfiguration) mit leerer bzw. halbgefüllter f-Schale führen. <sup>[126]</sup>

Wie Abbildung 7-15 zeigt, ist in  $\text{Ba}_{1.8}\text{Ca}_{2.2}\text{Si}_6\text{N}_{10}\text{O}$  offenbar trotzdem das  $\text{Ce}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ -System zumindest bei geringen Aktivatorkonzentrationen stabil. Hier ist Anregungs- und Emissionsspektrum der Verbindung  $\text{Ba}_{1.8}\text{Ca}_{2.2}\text{Si}_6\text{N}_{10}\text{O}:\text{Eu,Ce}$  mit zwei unterschiedlichen Dotierungsgraden dargestellt.

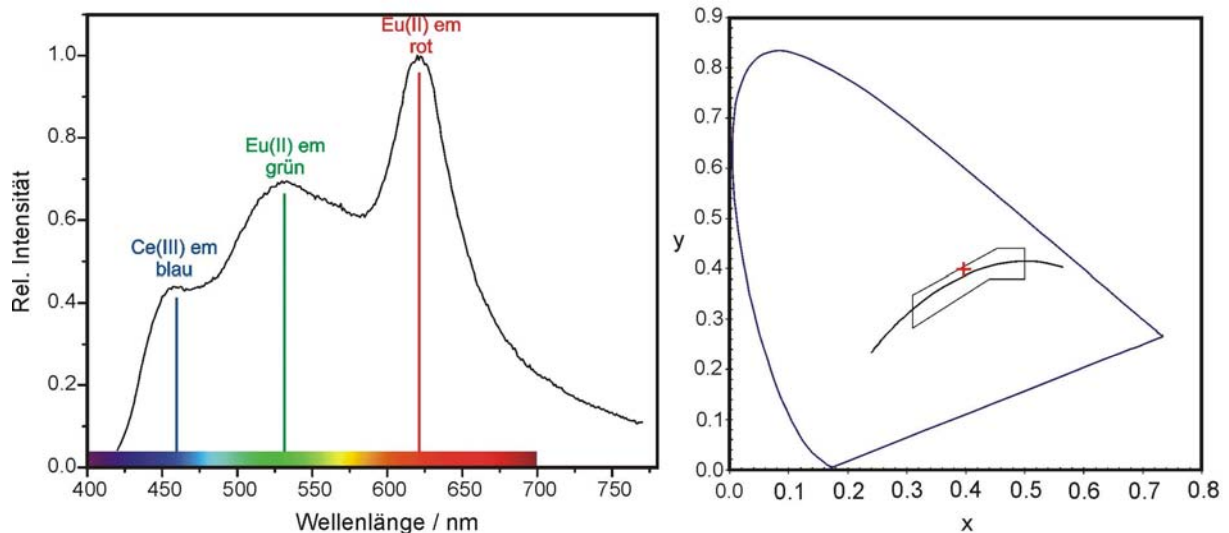


**Abbildung 7-15:** Absorptions- (grün, türkis) und Emissionsspektren (blau, rot) der Verbindungen  $\text{Ba}_{1.8}\text{Ca}_{2.2}\text{Si}_6\text{N}_{10}\text{O}:\text{Eu}(1\%),\text{Ce}(1\%)$  und  $\text{Ba}_{1.8}\text{Ca}_{2.2}\text{Si}_6\text{N}_{10}\text{O}:\text{Eu}(1\%),\text{Ce}(1.5\%)$ . Das blaue Spektrum wurde wegen der besseren Übersichtlichkeit um  $y = +0.2$  versetzt abgebildet.

Bei einem Vergleich der Intensitäten wird deutlich, dass die Bandemission von  $\text{Eu}(\text{II})$  mit steigendem  $\text{Ce}$ -Gehalt zunimmt, während die  $\text{Eu}(\text{III})$ -Linienemission gleichzeitig geringer wird. In den Anregungsspektren erkennt man außerdem, dass die  $\text{Eu}(\text{III})$ -N-Charge-Transfer-Bande bei  $\lambda \approx 340$  nm mit der  $4f \rightarrow 5d$ -Absorption von  $\text{Ce}(\text{III})$  überlappt und somit ein effektiver Energietransfer von  $\text{Ce}(\text{III}) \rightarrow \text{Eu}(\text{III})$  möglich erscheint. <sup>[127, 128]</sup>

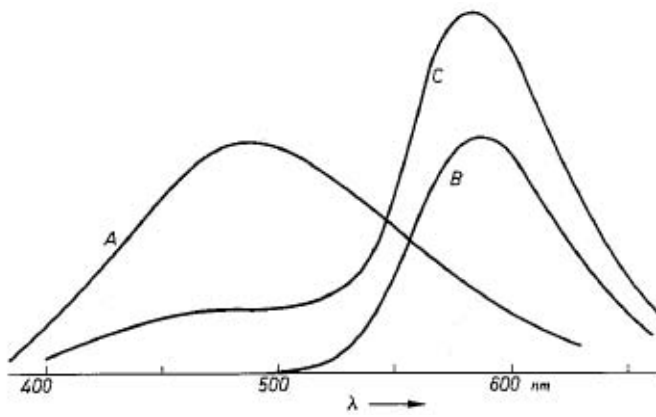
Bei einem  $\text{Ce}$ -Dotierungsgrad von 2 % und 1 %  $\text{Eu}$ -Gehalt ist keine  $\text{Eu}^{3+}$ -Emission mehr festzustellen. Stattdessen zeigt die Verbindung  $\text{Ba}_{1.8}\text{Ca}_{2.2}\text{Si}_6\text{N}_{10}\text{O}:\text{Eu}(1\%),\text{Ce}(2\%)$  bei Anregung mit  $\lambda = 390$  nm eine weiße Fluoreszenz, basierend auf der Überlagerung von blauer  $\text{Ce}^{3+}$ - (458 nm), grüner  $\text{Eu}^{2+}$ - (530 nm) und roter  $\text{Eu}^{2+}$ -Bandemission (621 nm). Das Emissionsspektrum ist in Abbildung 7-16 links dargestellt. Der Farbpunkt der Verbindung liegt mit  $x = 0.3975$  und  $y = 0.4020$  im weißen Bereich des CIE-Diagramms und somit fast genau auf der Planck'schen Schwarzkörperkurve (Abbildung 7-16 rechts). Auch die weiteren

kolorimetrischen Daten wie ein *CCT*-Wert von 3760 K (vgl. Kapitel 3.2) und sehr hohe color rendering indices (*CRIs*) von  $Ra8 = 96$  und  $R9 = 91$ , was einer ausgezeichneten Farbwiedergabe entspricht, sind sehr vielversprechend. In Verbindung mit einem UV-LED-Chip könnte nur mittels dieses einen Leuchtstoffs in naher Zukunft eine weiß emittierende LED entwickelt werden.



**Abbildung 7-16:** Links: Emissionsspektrum der Verbindung  $\text{Ba}_{1.8}\text{Ca}_{2.2}\text{Si}_6\text{N}_{10}\text{O}:\text{Eu}(1\%),\text{Ce}(2\%)$  mit Darstellung der Spektralfarben. Durch Kombination der drei Emissionsbanden entsteht ein weißer Gesamteindruck. Rechts: Der Farbpunkt der Verbindung im CIE-Diagramm, markiert durch ein rotes Kreuz.

Ein vergleichbarer Leuchtstoff ist das schon seit den 1940er Jahren bekannte Halogenophosphat  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F},\text{Cl}):\text{Sb}^{3+},\text{Mn}^{2+}$  (CHP). Dieses Material sendet bei Anregung mit UV-Strahlung (z.B. Quecksilberentladungslampe;  $\lambda = 254 \text{ nm}$ ) ebenfalls weißes Licht aus, allerdings besteht das Emissionsspektrum hier nicht aus drei, sondern nur aus zwei Banden (vgl. Abbildung 7-17). Die blaue Emission bei  $\lambda \approx 480 \text{ nm}$  (Kurve A) geht auf das  $\text{Sb}^{3+}$ -Ion zurück, das einen Teil der Anregungsenergie auch auf  $\text{Mn}^{2+}$  überträgt. Dieses wiederum sendet orangefarbenes Licht mit einer Wellenlänge von etwa 580 nm aus (Kurve B). Je nach Anteil des  $\text{Mn}^{2+}$ -Gehalts kann so weißes Licht mit Farbtemperaturen von 6500 bis 2700 K generiert werden (Kurve C).<sup>[129]</sup> Allerdings haben Halogenophosphat-Fluoreszenzlampen den Nachteil, dass sie nicht gleichzeitig eine hohe Lichtausbeute *und* hohe color rendering indices besitzen. Bei einer hohen Lichtausbeute (80 lm/W) liegen die CRI-Werte nur bei 60. Diese können zwar auf Werte bis zu 90 verbessert werden, allerdings sinkt dann die Beleuchtungsstärke auf etwa 50 lm/W.<sup>[130]</sup> Erst seltenerdaktivierte Phosphore wie z.B.  $\text{Ba}_{1.8}\text{Ca}_{2.2}\text{Si}_6\text{N}_{10}\text{O}:\text{Eu}(1\%),\text{Ce}(2\%)$  machen hohe Werte bei beiden Kriterien möglich.



**Abbildung 7-17:** Emissionsspektren von Calciumhalogenophosphaten; A:  $\text{Sb}^{3+}$ -Emission, B:  $\text{Mn}^{2+}$ -Emission, C: weiße Emission durch Kombination von  $\text{Sb}^{3+}$  und  $\text{Mn}^{2+}$ . [130]



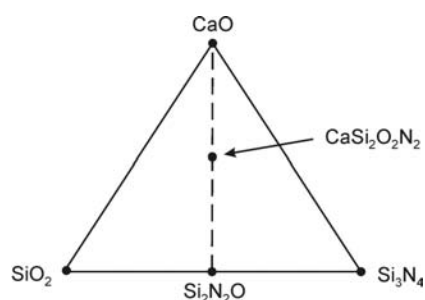
## 8 Neue Untersuchungen an $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$

### 8.1 Bisheriger Kenntnisstand

1987 erwähnten *Cao et al.* ein Oxonitridosilicat mit der angenommenen Summenformel  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ , das unter hohem Druck (20 MPa) bei 1400 °C aus Calciumoxid und Sinoit entstehen soll.<sup>[131]</sup> Allerdings wurde hier lediglich ein unvollständig indiziertes Pulverdiffraktogramm angegeben und keinerlei Angaben zu Struktur oder zu Gitterparametern gemacht.

Die Kristallstruktur von  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  wurde erstmals in unserem Arbeitskreis gelöst.<sup>[132]</sup> Allerdings war die Strukturanalyse aufgrund von qualitativ minderwertigen Einkristallen noch unbefriedigend ( $R1 = 0.1597$ ,  $wR2 = 0.2020$  (alle Daten); hohe Restelektronendichten). Also mussten bessere Einkristalle und größere Mengen der phasenreinen Verbindung für weiterführende spektroskopische Messungen und genauere Analysen dargestellt werden.

Das Calcium-Sion nimmt eine zentrale Stellung im Dreiphasengebiet von Calciumoxid, Siliciumdioxid und Siliciumnitrid ein (vgl. Abbildung 8-1). Eingezeichnet ist ebenfalls das natürlich vorkommende Mineral Sinoit ( $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ), das, wie in Kapitel 8.4.2 dargestellt, ebenfalls als Edukt für die Synthese von  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  eingesetzt werden kann.



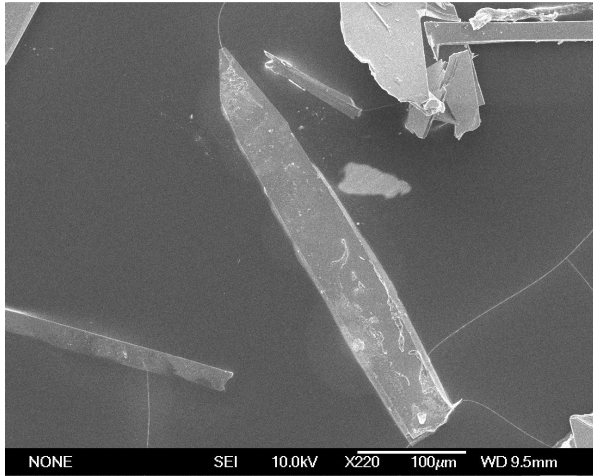
**Abbildung 8-1:** Diagramm zur Einordnung von  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  in das System  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

### 8.2 Synthese und Elementaranalyse

Die Synthese des Calcium-Sions wurde wiederum im HF-Ofen unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Dazu wurden in der Glove-Box 100.1 mg (1.00 mmol)  $\text{CaCO}_3$  und 98.2 mg (1.69 mmol) „ $\text{Si}(\text{NH})_2$ “ in einem Achatmörser innig vermengt und in den Wolframtiegel überführt. Der Tiegel wurde zuerst mit einer Heizrate von 40 K / min auf 1000 °C und anschließend in weiteren 15 min auf 1200 °C aufgeheizt. Unter Kohlenstoffdioxidabspaltung wird so reaktives Calciumoxid als eigentliches Edukt frei. Dann

folgte eine langsame Temperaturerhöhung mit ca. 1.1 K / min auf 1580 °C, was für 16 h lang beibehalten wurde. Anschließend wurde in 5 h auf 900 °C abgekühlt und das Produkt danach durch Abschalten des Ofens auf Raumtemperatur abgeschreckt. Man erhielt so ein phasenreines, farbloses Pulver von  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ . Ausreichend große Kristalle für die Einkristallstrukturanalyse (vgl. Abbildung 8-2) konnten durch eine weitere Erhöhung der Synthesetemperatur auf ca. 1900 °C erhalten werden.

Die chemische Zusammensetzung der Verbindung wurde sowohl durch EDX-Analyse wie auch durch Elementaranalyse (Labor Pascher, Doppelbestimmung) überprüft (vgl. Tabelle 8-1).



**Abbildung 8-2:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme lattenförmiger Kristalle von  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ .

**Tabelle 8-1:** Ergebnisse der Elementaranalytik von  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  (Gewichts-%)

Element	theoretisch	EDX-Analyse ( $\emptyset$ aus 9 Messungen)	Elementaranalyse (Labor Pascher)
Ca	25.6	24.5	25.6
Si	35.9	33.9	36.0
O	20.5	21.7	21.7
N	17.9	19.9	17.1

### 8.3 Röntgenographische Charakterisierung

#### 8.3.1 Einkristallstrukturanalyse

Die Sammlung der Intensitätsdaten des für die Strukturlösung unter dem Polarisationsmikroskop ausgewählten Einkristalls wurde auf einem Bruker Nonius Kappa-CCD-Diffraktometer durchgeführt. Aus den allgemeinen Auslöschungsbedingungen ( $00l: l = 2n$ ) konnte auf die möglichen monoklinen Raumgruppen  $P2_1$  und  $P2_1/m$  geschlossen werden. Eine sinnvolle Strukturverfeinerung war nur in der Raumgruppe  $P2_1$  (Nr. 4) möglich. Die Metallatome wurden mittels Direkter Methoden lokalisiert, während die Positionen von Silicium und der Anionen durch Differenz-Fourier-Analyse bestimmt wurden. <sup>[28]</sup> Die Verfeinerung konvergierte gegen  $R1 = 0.0458$  ( $F_o^2 \geq 2\sigma(F_o^2)$ ) und ist deutlich besser als die frühere Analyse. <sup>[132]</sup> Zudem konnten nun zumindest auch die Ca- und Si-Atome anisotrop verfeinert werden. Weitere Daten der Strukturanalyse sind in Tabelle 8-2 aufgelistet, während in den Tabellen 8-3 und 8-4 die verfeinerten Ortsparameter und die äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter sowie die anisotropen thermischen Auslenkungsparameter von Ca und Si zusammengefasst sind.

**Tabelle 8-2:** Daten der Einkristallstrukturanalyse von  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ 

Summenformel	$\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$
Molmasse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	156.28
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1$ (Nr. 4)
Strahlung $\lambda$ / pm	71.073 (Mo-K $\alpha$ )
Kristallgröße / $\text{mm}^3$	$0.06 \times 0.05 \times 0.02$
Gitterparameter / pm,	$a = 734.4(2), b = 1365.6(3), c = 1048.3(2)$
Winkel	$\beta = 102.04(3)^\circ$
Zellvolumen / $10^6 \text{ pm}^3$	1028.3(4)
Anzahl $Z$ der Formeleinheiten pro Zelle	12
Röntgenographische Dichte $\rho$ / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	3.028
F(000)	936
Absorptionskoeffizient $\mu$ / $\text{mm}^{-1}$	2.351
Messtemperatur / K	293(2)
Messbereich	$3.2 \leq \theta \leq 32.5$
Indexbereich	$-11 \leq h \leq 11, -20 \leq k \leq 20, -15 \leq l \leq 15$
gemessene Reflexintensitäten	22771
symmetrieunabhängige Reflexe	7035
davon beobachtete Reflexe ( $F_o^2 \geq 2\sigma(F_o^2)$ )	4877
Absorptionskorrektur	numerisch
min. / max. Transmission	0.8401 / 0.9529
Zahl der verfeinerten Parameter	260
min. / max. Restelektronendichte / $\text{e}\ \text{\AA}^{-3}$	-0.681 / 1.196
Flack-Parameter	0.2(1)
GooF	1.030
$R$ -Werte (alle Daten)	$R1 = 0.0825, wR2 = 0.1029$
$R$ -Werte ( $F_o^2 \geq 2\sigma(F_o^2)$ )	$R1 = 0.0458, wR2 = 0.0885$
Gewichtung	$w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (0.0325 P)^2 + 1.4519P;$ $P = [\text{Max}(0, F_o^2) + 2 F_c^2] / 3$

**Tabelle 8-3:** Verfeinerte Ortsparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter  $U_{eq}$  /  $\text{Å}^2$ , Standardabweichungen in Klammern. Alle Atome befinden sich auf der Wyckoff-Position  $2a$ 

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{eq}$
Ca1	0.0808(2)	0.5628(2)	0.9500(1)	0.0079(2)
Ca2	0.4117(2)	0.5749(2)	0.2990(1)	0.0099(3)
Ca3	-0.2562(2)	0.5665(2)	0.6141(2)	0.0091(2)
Ca4	-0.4122(2)	0.6211(2)	0.9502(1)	0.0091(3)
Ca5	0.2542(2)	0.6297(2)	0.6430(1)	0.0087(2)
Ca6	-0.0808(2)	0.6334(2)	0.3034(1)	0.0082(2)
Si1	-0.3768(3)	0.9040(2)	0.9198(2)	0.0035(4)
Si2	-0.0474(3)	0.9072(2)	0.8088(2)	0.0041(5)
Si3	0.2868(3)	0.7951(2)	0.9443(2)	0.0058(4)
Si4	0.6214(3)	0.7967(2)	0.6715(2)	0.0052(5)
Si5	0.6176(3)	0.9014(2)	0.4175(2)	0.0037(4)
Si6	0.2885(3)	0.8962(2)	0.1968(2)	0.0035(4)
Si7	-0.3772(3)	0.7930(2)	0.1674(2)	0.0060(5)
Si8	0.9524(3)	0.9028(2)	0.3082(2)	0.0040(4)
Si9	-0.2896(3)	0.4050(2)	0.3009(2)	0.0036(4)
Si10	-0.0477(3)	0.7938(2)	0.5608(2)	0.0046(5)
Si11	-0.0461(3)	0.7892(2)	0.0560(2)	0.0050(5)
Si12	0.2883(3)	0.7949(2)	0.4518(2)	0.0055(4)
O1	-0.0777(7)	0.6787(4)	0.5276(5)	0.007(2)
O2	-0.3972(7)	0.6780(4)	0.1978(5)	0.009(2)
O3	-0.3977(7)	0.0154(4)	0.9584(4)	0.009(2)
O4	-0.1034(8)	0.6780(5)	0.0203(5)	0.012(2)
O5	0.2420(6)	0.0069(4)	0.1464(4)	0.006(1)
O6	-0.1034(7)	0.0195(5)	0.7735(5)	0.009(2)
O7	0.5737(7)	0.0121(4)	0.4517(5)	0.007(1)
O8	0.0816(7)	0.5165(4)	0.7311(5)	0.007(2)
O9	-0.4238(7)	0.6862(4)	0.7115(5)	0.008(2)
O10	0.2633(7)	0.6880(4)	0.8775(5)	0.011(2)
O11	0.2410(6)	0.6854(4)	0.4027(4)	0.010(1)
O12	-0.2638(6)	0.5114(3)	0.3695(4)	0.005(9)

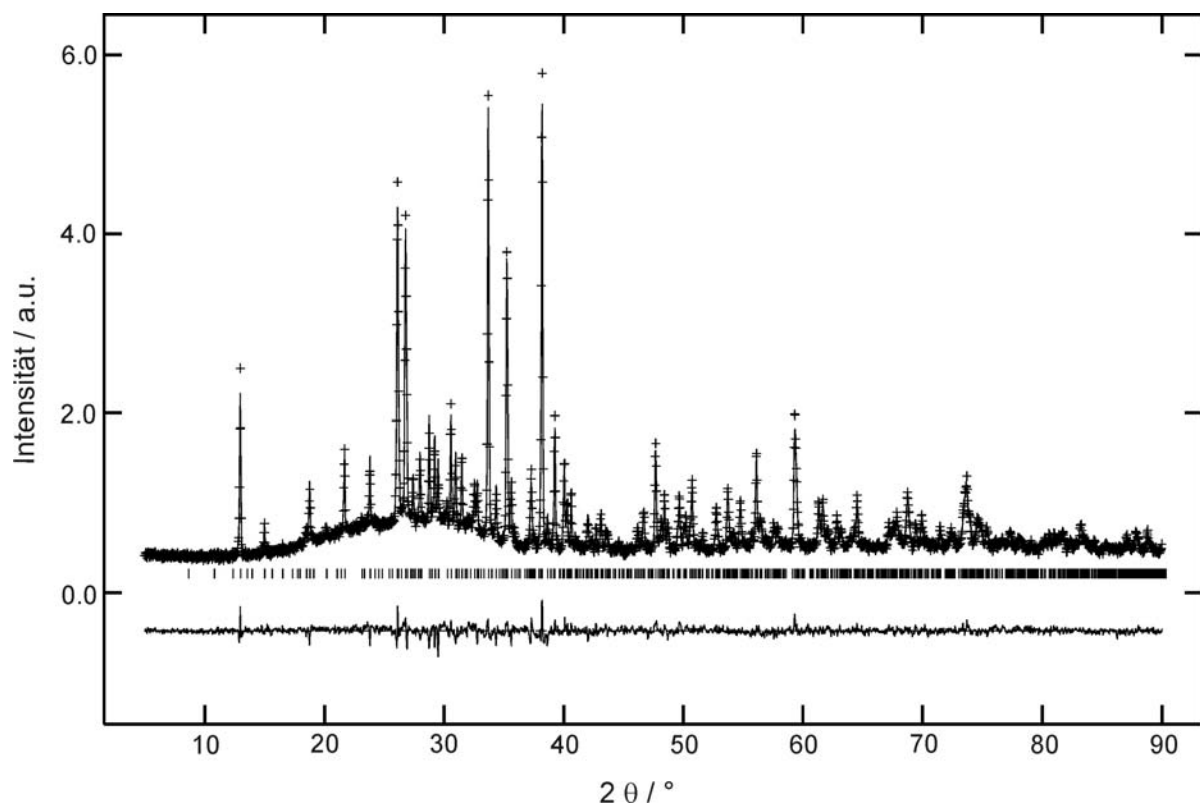
N1	-0.1454(9)	0.8236(5)	0.6882(6)	0.004(2)
N2	-0.138(1)	0.8778(5)	0.9450(6)	0.006(2)
N3	0.1945(9)	0.8854(5)	0.3375(6)	0.005(2)
N4	0.5205(8)	0.8711(4)	0.2546(6)	0.003(2)
N5	0.1903(9)	0.8087(5)	0.0831(6)	0.005(2)
N6	0.1947(9)	0.8916(5)	0.8366(6)	0.004(2)
N7	0.5244(9)	0.8822(5)	0.7556(7)	0.006(2)
N8	-0.4740(8)	0.8126(4)	0.0037(6)	0.004(2)
N9	0.854(1)	0.8735(5)	0.4395(6)	0.008(2)
N10	-0.1411(9)	0.8175(5)	0.1883(6)	0.003(2)
N11	-0.1907(9)	0.3147(5)	0.4098(6)	0.004(2)
N12	0.5235(8)	0.8133(4)	0.5076(6)	0.004(2)

**Tabelle 8-4:** Anisotrope thermische Auslenkungsparameter /  $\text{\AA}^2$  der Ca- und Si-Atome in  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ , Standardabweichungen in Klammern

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Ca1	0.0074(6)	0.0070(6)	0.0092(5)	-0.0009(4)	0.0013(4)	0.0001(4)
Ca2	0.0073(6)	0.0089(7)	0.0136(6)	-0.0023(5)	0.0020(5)	-0.0003(4)
Ca3	0.0067(6)	0.0075(6)	0.0131(5)	0.0013(5)	0.0019(4)	-0.0001(5)
Ca4	0.0062(6)	0.0079(7)	0.0136(6)	-0.0016(5)	0.0029(5)	-0.0006(4)
Ca5	0.0076(6)	0.0067(6)	0.0122(6)	0.0009(5)	0.0026(4)	-0.0001(5)
Ca6	0.0058(6)	0.0085(6)	0.0102(6)	-0.0001(5)	0.0014(4)	0.0006(4)
Si1	0.005(2)	0.0017(9)	0.004(1)	-0.002(1)	0.0013(8)	0.0007(9)
Si2	0.005(2)	0.004(1)	0.003(1)	0.0004(9)	-0.000(1)	-0.0017(9)
Si3	0.003(2)	0.009(1)	0.005(1)	0.0004(9)	-0.000(1)	-0.001(9)
Si4	0.003(2)	0.008(2)	0.005(1)	-0.002(1)	0.000(1)	-0.000(1)
Si5	0.004(2)	0.004(1)	0.003(1)	-0.001(1)	0.001(1)	-0.000(1)
Si6	0.005(2)	0.001(1)	0.005(1)	-0.000(1)	0.003(1)	-0.000(1)
Si7	0.002(2)	0.009(2)	0.006(1)	-0.001(2)	-0.000(1)	0.000(1)
Si8	0.005(2)	0.005(2)	0.002(1)	-0.0006(9)	0.0001(8)	-0.0017(9)
Si9	0.006(2)	0.0014(9)	0.0044(9)	0.0004(9)	0.0027(8)	0.0020(9)
Si10	0.003(2)	0.006(2)	0.006(2)	-0.0001(1)	0.0024(9)	-0.0019(9)
Si11	0.003(2)	0.006(2)	0.006(2)	-0.002(1)	0.0020(9)	-0.0019(9)
Si12	0.002(1)	0.009(1)	0.005(1)	-0.000(1)	-0.0019(8)	-0.0013(9)

### 8.3.2 Rietveldverfeinerung

Zur Bestätigung der Phasenreinheit einer Pulverprobe von  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  wurde eine Rietveldverfeinerung an einem Pulverdiffraktogramm (Cu- $\text{K}\alpha_1$ -Strahlung,) durchgeführt. Die Atomkoordinaten stimmten dabei innerhalb von etwa  $6\sigma$  mit denen der Einkristallstrukturanalyse überein. Das Diagramm mit Anpassung der experimentellen Daten und Differenzplot ist in Abbildung 8-3 dargestellt. Tabelle 8-5 listet alle wichtigen Details der Verfeinerung auf.



**Abbildung 8-3:** Beobachtetes (Kreuze) und berechnetes (Linie) Röntgen-Pulverdiffraktogramm sowie Differenzplot und mögliche Reflexpositionen (Striche) von  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  (Cu- $\text{K}\alpha_1$ -Strahlung).

**Tabelle 8-5:** Ergebnisse der Rietveldanpassung von  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ 

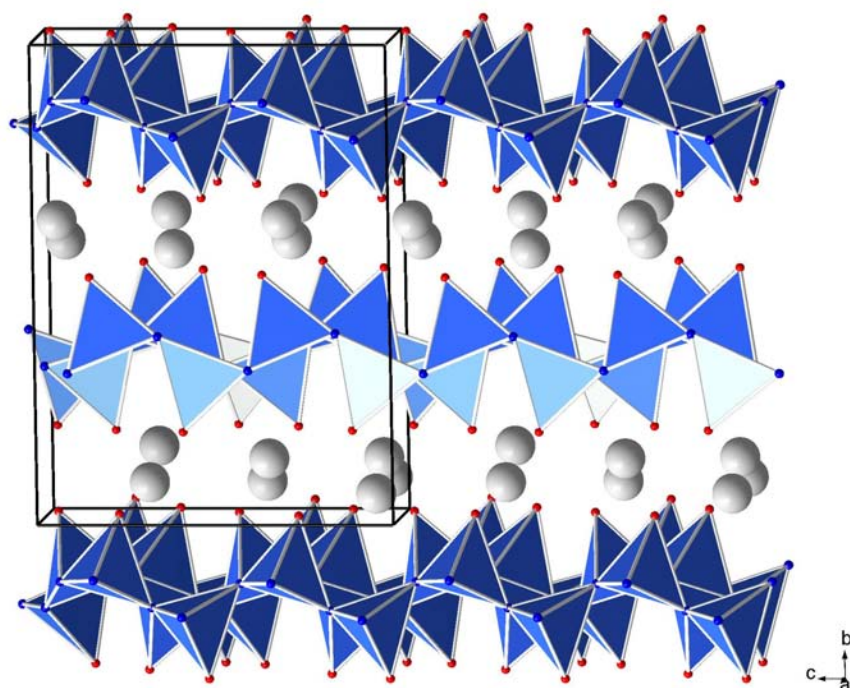
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1$ (Nr. 4)
Gitterparameter / pm,	$a = 733.61(1), b = 1364.75(3), c = 1048.37(2)$
Winkel	$\beta = 102.008(1)^\circ$
Zellvolumen / $10^6 \text{ pm}^3$	1026.66(3)
Beugungswinkelbereich (Cu-K $\alpha_1$ -Strahlung)	$5^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$
Anzahl Datenpunkte	8499
Anzahl beobachteter Reflexe	880
Profilparameter	13
Atomparameter	54
Gütefaktoren	$wR_p = 0.0532, R_p = 0.0419$ $R_F^2 = 0.0605, R_F = 0.0430$ $\chi^2 = 1.093$

### 8.3.3 Kristallstrukturbeschreibung

Bei einfach aufgebauten Oxosilicaten kann man durch Betrachtung des Kondensationsgrades  $\kappa$  (entspricht dem molaren Verhältnis Si : O) die Dimensionalität des Anionenteilgerüsts vorhersagen. Insel-Silicate wie z.B. Almandin ( $\text{Fe}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$ ) oder Zirkon ( $\text{ZrSiO}_4$ ) weisen nicht kondensierte, isolierte  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Tetraeder auf ( $\kappa = 1/4$ ). Durch zunehmende Verknüpfung der  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder erhöht sich der Kondensationsgrad in Disilicaten (z.B. Thortveitit  $\text{Sc}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$ ) auf  $\kappa = 2/7$ , in Ringsilicaten (z.B. Benitoit  $\text{BaTi}[\text{Si}_3\text{O}_9]$  oder Beryll  $\text{Al}_2\text{Be}_3[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ ) auf  $\kappa = 1/3$  und in Einfachschichtsilicaten wie Pyrophyllit ( $\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$ ) oder Serpentin ( $\text{Mg}_3[\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$ ) auf  $\kappa = 2/5$ .<sup>[133]</sup> Den für Oxosilicate höchstmöglichen Kondensationsgrad  $\kappa = 1/2$  findet man in Gerüstsilicaten sowie den polymorphen Modifikationen von  $\text{SiO}_2$ . Dort sind sämtliche  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder über ihre vier O-Atome miteinander verknüpft. Wegen der Anwesenheit von höher koordiniertem Stickstoff ( $\text{N}^{[3]}$  bzw.  $\text{N}^{[4]}$ ) werden bei hochkondensierten Nitridosilicaten (z.B.  $\text{BaYbSi}_4\text{N}_7$  oder  $\text{BaSi}_7\text{N}_{10}$ )<sup>[106, 134]</sup> sowie bei Siliciumnitrid  $\text{Si}_3\text{N}_4$  selbst sogar Kondensationsgrade im Bereich  $1/2 < \kappa < 3/4$  beobachtet, die in Oxosilicaten nicht möglich sind.



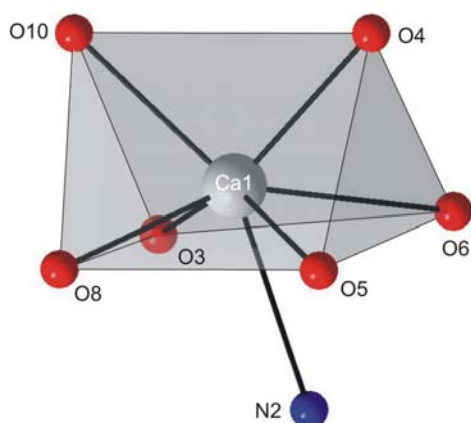
Demzufolge wäre für ein aus  $\text{SiX}_4$ -Tetraedern aufgebautes Silicat mit einem Kondensationsgrad von  $\kappa = 1/2$ , wie es im  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  der Fall ist, eigentlich eine Raumnetzstruktur allseitig eckenverknüpfter  $\text{SiX}_4$ -Einheiten zu erwarten. Tatsächlich ist  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  jedoch aus Schichten von  $\text{SiON}_3$ -Tetraedern aufgebaut, die jeweils über drei Stickstoffatome miteinander verknüpft sind (s. Abbildung 8-4). Die Sauerstoffatome sind ausschließlich terminal an Silicium gebunden. Bei der Verteilung von Sauerstoff und Stickstoff auf die verschiedenen Lagen, die aufgrund der sehr ähnlichen Streukraft allein aus Röntgenbeugungsdaten nicht zuverlässig bestimmt werden kann, wurden bisherige Erfahrungen bei der Strukturuntersuchung von Sionen und Sialonen mit einbezogen. [20, 108-111] Auch die MAPLE-Berechnungen in Kapitel 8.7 liefern mit dieser Annahme sehr gute Ergebnisse.



**Abbildung 8-4:** Kristallstruktur von  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ , Blick entlang  $[100]$ , Ca grau, O rot, N blau; die  $\text{SiON}_3$ -Tetraeder sowie die Elementarzelle sind eingezeichnet.

Die Winkel innerhalb der  $\text{SiON}_3$ -Tetraeder liegen im typischen Bereich von  $102.6(4)^\circ$  bis  $118.7(3)^\circ$ . Die Winkel an den dreifach verbrückenden N-Atomen betragen zwischen  $111.8(5)^\circ$  und  $124.4(4)^\circ$ , wobei die Bindungslängen  $\text{Si-N}^{[3]}$  mit  $168.1(6)$  bis  $177.6(7)$  pm erwartungsgemäß deutlich länger sind als von Silicium zu terminal gebundenem Sauerstoff ( $159.0(6)$  bis  $161.9(6)$  pm).

Bei einer Betrachtung der Koordinationssphäre der  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen zeigt sich, dass alle sechs kristallographisch unterschiedlichen Ca-Positionen in ähnlicher Weise leicht verzerrt trigonal prismatisch von sechs O-Atomen umgeben sind. Die Ca-O-Abstände stimmen dabei annähernd mit der Summe der Ionenradien überein. Die Vierecksseite des Prismas, die den kleinsten Abstand vom Zentralatom hat, ist zusätzlich noch von einem N-Atom überkappt. Abbildung 8.5 zeigt exemplarisch die erste Koordinationssphäre von Ca1. Tabelle 8-6 listet zum Vergleich auch alle weiteren Ca-X-Abstände ( $X = \text{O}, \text{N}$ ) in  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  auf.

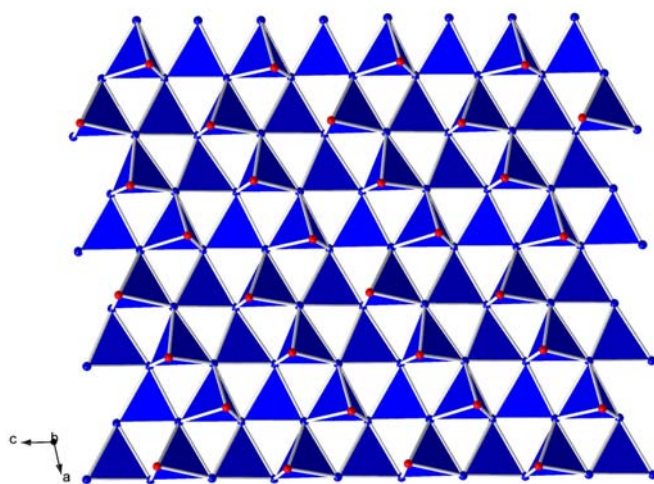


**Abbildung 8-5:** Koordinationssphäre von Ca1 in  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ . Das verzerrt trigonale Prisma ist eingezeichnet.

**Tabelle 8-6:** Ca-(O,N)-Abstände / pm in  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ , Standardabweichungen in Klammern

Ca1-O4	229.4(6)	Ca2-O6	235.7(6)	Ca3-O1	232.0(6)
Ca1-O8	238.1(5)	Ca2-O11	236.6(5)	Ca3-O9	239.9(6)
Ca1-O10	239.2(5)	Ca2-O2	238.8(5)	Ca3-O7	240.7(5)
Ca1-O3	241.4(5)	Ca2-O12	249.8(5)	Ca3-N3	254.7(7)
Ca1-O5	249.5(5)	Ca2-O7	273.2(5)	Ca3-O8	261.8(6)
Ca1-N2	275.3(7)	Ca2-N7	275.5(7)	Ca3-O5	262.1(5)
Ca1-O6	292.9(5)	Ca2-O3	279.9(5)	Ca3-O12	266.2(5)
Ca4-O3	234.7(5)	Ca5-O8	231.1(6)	Ca6-O6	231.4(6)
Ca4-O5	235.6(5)	Ca5-O7	238.4(5)	Ca6-O12	233.4(5)
Ca4-O4	236.4(6)	Ca5-O9	244.8(5)	Ca6-O1	242.6(5)
Ca4-O10	251.7(5)	Ca5-O10	257.1(5)	Ca6-O2	243.4(5)
Ca4-O9	264.0(5)	Ca5-O1	257.3(6)	Ca6-O11	247.9(5)
Ca4-O2	269.0(5)	Ca5-N11	260.7(7)	Ca6-N10	278.3(7)
Ca4-N8	273.2(6)	Ca5-O11	261.4(5)	Ca6-O4	300.0(5)

Die  $[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]^{2-}$ -Schichten in  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  sind regelmäßig aus kondensierten Dreierlingen aufgebaut (vgl. Abbildung 8-6), eine Baueinheit, die so in rein oxidischen Schichtsilicaten gar nicht und in höher kondensierten Oxosilicaten nur relativ selten auftritt. <sup>[133]</sup> Ähnliche Schichten aus kondensierten Dreierlingen finden sich auch in anderen Nitridosilicaten (z.B. in  $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Eu}$ ) <sup>[102, 104, 105]</sup> und in  $\text{BaSi}_7\text{N}_{10}$  <sup>[106]</sup>), wo sie allerdings durch weitere  $\text{SiN}_4$ -Tetraeder zu hochkondensierten Netzwerken verknüpft sind. Zudem unterscheiden sich die Schichten topologisch deutlich durch die spezifische Abfolge ihrer Tetraederspitzen, die bezogen auf die Schichtebenen aufwärts (u) oder abwärts (d) gerichtet sein können. <sup>[133]</sup>

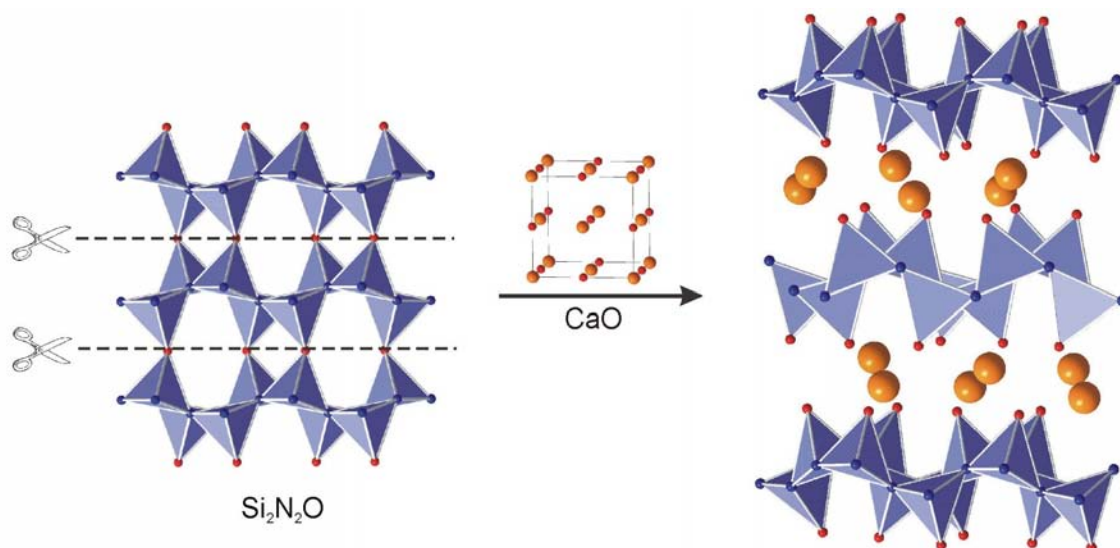


**Abbildung 8-6:** Kristallstruktur von  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ , Blick senkrecht auf eine Tetraederschicht entlang  $[010]$ . Die Schichten weisen bezüglich der Ausrichtung ihrer O-Tetraederspitzen (rot) entlang  $[001]$  eine Abfolge  $udud\dots$  auf.

Innerhalb der in Abbildung 8-6 horizontal dargestellten Tetraederreihen findet sich in  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  die streng alternierende Abfolge  $udud\dots$ , während z.B. in  $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8$  oder  $\text{BaSi}_7\text{N}_{10}$  kompliziertere Muster auftreten. Obwohl prinzipiell eine beliebig große Anzahl von Möglichkeiten besteht, solche Schichten aus kondensierten Dreierlingen mit unterschiedlichsten Abfolgen u und d zu bilden, kommen topologisch ähnlich aufgebaute Schichten mit der gleichen Abfolge  $udud\dots$  in der Kristallstruktur des Minerals Sinoit vor. <sup>[119]</sup> Der strukturelle Zusammenhang zwischen  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  wird im folgenden Kapitel noch etwas näher beleuchtet.

## 8.4 Topochemische Reaktion von Calciumoxid und Sinoit

Da die topologische Anordnung der  $\text{SiON}_3$ -Tetraeder in  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  und in  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  eine starke Ähnlichkeit aufweist, stellt sich die Frage, ob diese Verwandtschaft auch für Synthes Zwecke genutzt werden kann. Abbildung 8-7 veranschaulicht die beabsichtigte Reaktion von Calciumoxid mit Sinoit unter Bildung des Ca-Oxonitridosilicats unter Annahme einer gedachten, nahezu topochemischen Festkörperreaktion. Der eigentliche Reaktionsmechanismus im Sinne einer Intercalation von  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{O}^{2-}$  in das aufgespaltete Gerüst von  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht werden.



**Abbildung 8-7:** Schema zur hypothetischen topochemischen Intercalation von Calciumoxid in das Kristallgitter von Sinoit unter Bildung von  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ .

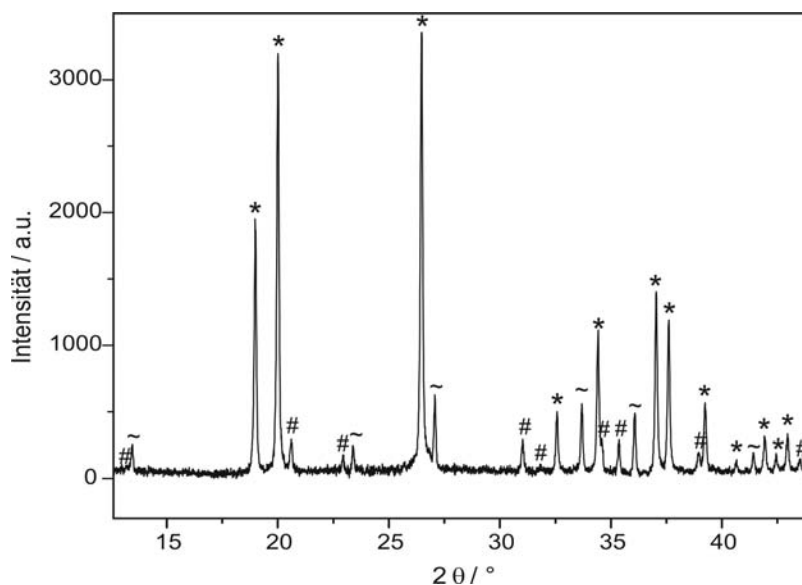
### 8.4.1 Darstellung von Sinoit

Da das Mineral Sinoit ( $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ) kommerziell nicht erhältlich ist, wurden Versuche zur Darstellung dieses Edukts gemacht. Die besten Ergebnisse mit der höchsten Sinoit-Ausbeute lieferte die Reaktion von 8.26 mmol (232.0 mg; 72.5 Gew.-%) elementarem Silicium, 1.33 mmol (80.0 mg; 25 Gew.-%) amorphem Siliciumdioxid (Aerosil<sup>®</sup> A380) und 0.14 mmol (8.0 mg; 2.5 Gew.-%) Calciumoxid als Katalysator.<sup>[7]</sup> Die Edukte wurden in einem Achatmörser fein verrieben und in ein Korundschißchen überführt. Die Synthese fand unter leichtem Stickstoffstrom in einem Röhrenofen statt. Dabei wurde die Temperatur innerhalb von 6 h auf 1550 °C erhöht und für 20 h auf diesem Wert gehalten. Danach erfolgte eine

weitere Erhöhung innerhalb von 2 h auf 1600 °C, wobei die Maximaltemperatur ebenfalls für 20 h beibehalten wurde. Schließlich ließ man das Reaktionsgefäß durch Ausschalten des Ofens auf Raumtemperatur abkühlen.

So wurden etwa 220 mg eines dunkelgrauen Produktgemenges bestehend aus Si,  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ,  $\alpha$ - und  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  erhalten. Durch Kochen mit konzentrierter Kaliumhydroxidlösung bei 200 °C unter Rückfluss konnte das elementare Silicium aufgelöst und abgetrennt werden. Übrig blieb ein Gemenge aus etwa 50 %  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  und 50 %  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Um den Anteil an Sinoit als eigentlichem Edukt für die Intercalationsreaktion zu erhöhen, mussten die drei Phasen voneinander getrennt werden. Dies gelang recht gut, indem die Dichteunterschiede von Sinoit ( $\rho = 2.80 - 2.85 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) und Siliciumnitrid ( $\rho_\alpha = 3.17 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,  $\rho_\beta = 3.20 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) ausgenutzt wurden. Mit einer Dichte von  $\rho = 2.964 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  liegt 1,1,2,2-Tetrabromethan (TBE) genau dazwischen. Das giftige Öl wird als Schwerflüssigkeit zur Trennung von Mineralgemengen („Muthmanns Flüssigkeit“) verwendet.

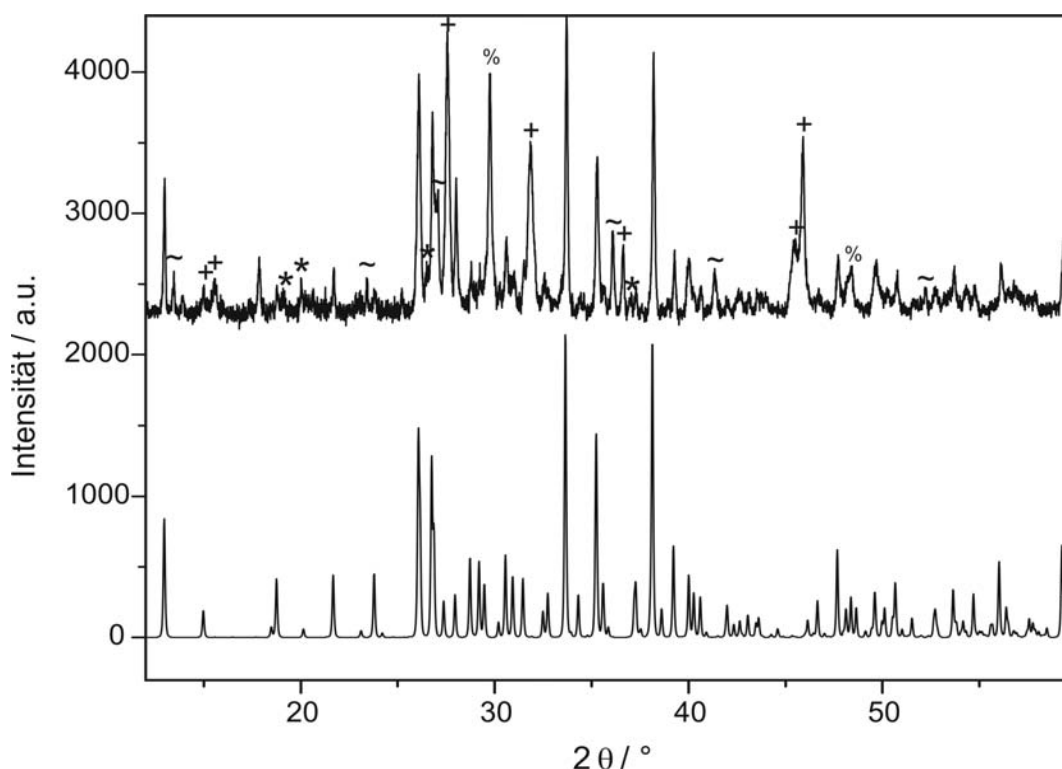
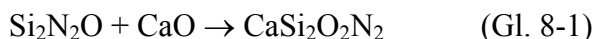
Das pulverförmige Produktgemenge wurde in einem Scheidetrichter mehrmals mit TBE ausgeschüttelt. Nach jeweils etwa halbstündiger Wartezeit hatte sich die Sinoitphase oben angesammelt und das Siliciumnitrid unten abgesetzt, sodass es mit dem TBE abgelassen werden konnte. Nach der letzten Trennung wurde das hellgraue Produkt mit viel Ethanol gewaschen und über Nacht bei 100 °C getrocknet. Abbildung 8-8 zeigt das Pulverdiffraktogramm, aus dem ein Verhältnis von  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  :  $\text{Si}_3\text{N}_4$  von etwa 80 : 20 ermittelt werden konnte. Der Anteil an Sinoit wurde durch die Reinigungsprozedur somit um fast 60 % erhöht.



**Abbildung 8-8:** Untergrundkorrigiertes Pulverdiffraktogramm des Produktgemenges bestehend aus  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  (\*),  $\alpha$ - (#) und  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  (~).

### 8.4.2 Reaktion von $\text{CaCO}_3$ mit $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$

40 mg des Gemenges von Sinoit und Siliciumnitrid, also etwa 0.3 mmol  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ , wurden nun mit einem Überschuss an Calciumcarbonat als CaO-Quelle (0.45 mmol) in einem Achatmörser verrieben und in den W-Tiegel überführt. Anschließend wurde unter Stickstoffatmosphäre innerhalb von 25 min auf 1000 °C erhitzt (Abspaltung von  $\text{CO}_2$  aus  $\text{CaCO}_3$ ) und die Temperatur dann langsam mit einer Heizrate von etwa 1.1 K / min auf 1400 °C erhöht. Dieser Wert wurde für 12 h beibehalten, bevor der Ofen abgeschaltet wurde. Abbildung 8-9 zeigt das Pulverdiagramm des entstandenen Phasengemenges. Trotz mehrerer Phasen, die bei der Reaktion entstanden sind, kann man vor allem gut an den starken Reflexen bei  $2\theta = 13.0^\circ$ ,  $26.1^\circ$ ,  $26.8^\circ$ ,  $33.6^\circ$ ,  $35.2^\circ$  und  $38.2^\circ$  erkennen, dass sich nach Gleichung 8-1 Sinoit eindeutig mit Calciumoxid zu dem Hauptprodukt  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  umgesetzt hat.

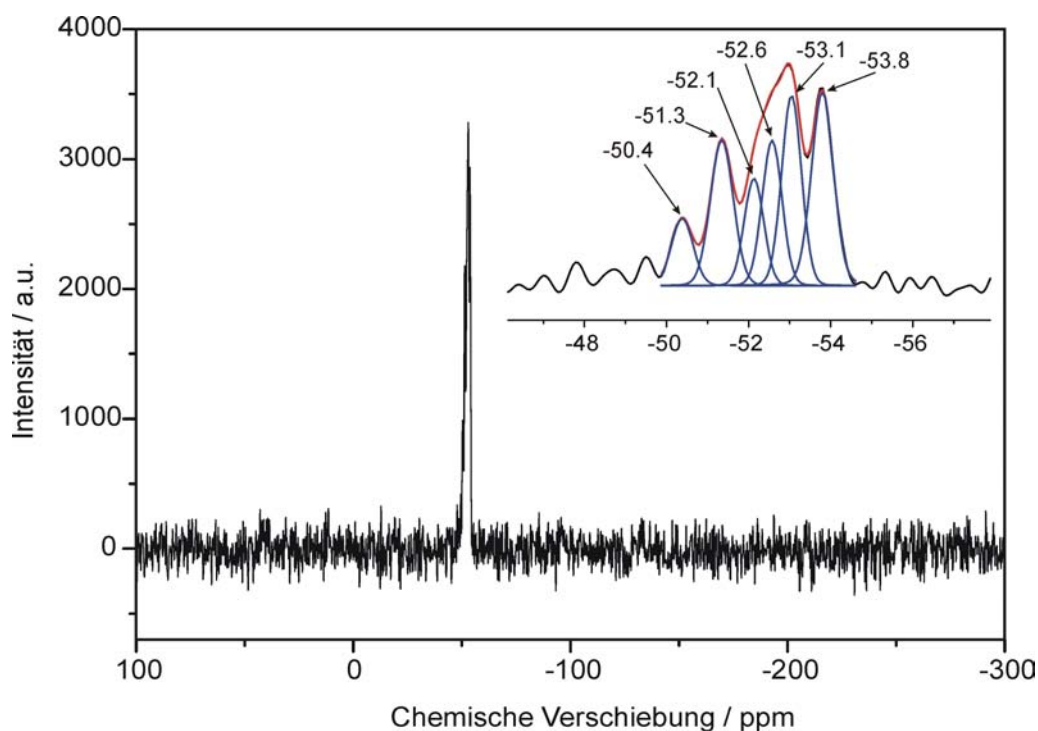


**Abbildung 8-9:** Oben: Untergrundkorrigiertes Pulverdiffraktogramm des Produktgemenges nach der Reaktion bei 1400 °C;  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  (\*),  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  (~), CaO (%),  $\text{CaSiO}_3$  (Pseudowollastonit; +). Die Reflexe bei  $2\theta = 13.9^\circ$ ,  $17.9^\circ$ ,  $25.2^\circ$  und  $28.0^\circ$  konnten nicht eindeutig zugeordnet werden. Unten: Aus Einkristalldaten simuliertes Pulverdiagramm von  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ .

Bei der Reaktion entstand als zweite Hauptphase das Oxosilicat  $\text{CaSiO}_3$  (Pseudowollastonit), das aber zumindest zum Teil auch aus der Reaktion von  $\text{CaO}$  mit dem ebenfalls vorhandenen  $\text{Si}_3\text{N}_4$  entstanden sein könnte.

### 8.5 $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektroskopie

Eine Bestätigung der Kristallstruktur von  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  konnte mittels  $^{29}\text{Si}$ -Festkörper-NMR-Spektroskopie erbracht werden. In dem Spektrum, das in Abbildung 8-10 gezeigt ist, erkennt man zunächst mehrere sich überlagernde Signale zwischen  $\delta = -50.4$  und  $-53.8$  ppm. Aus der Strukturanalyse ist bekannt, dass zwölf kristallographisch unterschiedliche Si-Atome vorhanden sind. Die Annahme, dass eine O/N-Ausordnung vorliegt und somit ausschließlich  $\text{SiON}_3$ -Tetraeder die gewellten Schichten aufbauen, wird hier insofern bestätigt, als dass die Signale in einem sehr eng begrenzten, typischen Bereich angesiedelt sind ( $\Delta\delta = 3.4$  ppm).



**Abbildung 8-10:**  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum von  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ . In dem vergrößerten Ausschnitt ist die Entfaltung der Signale dargestellt (Rotationsfrequenz: 8 kHz,  $90^\circ$ -Impulslänge: 2.9  $\mu\text{s}$ , Wiederholzeit: 1600 s).

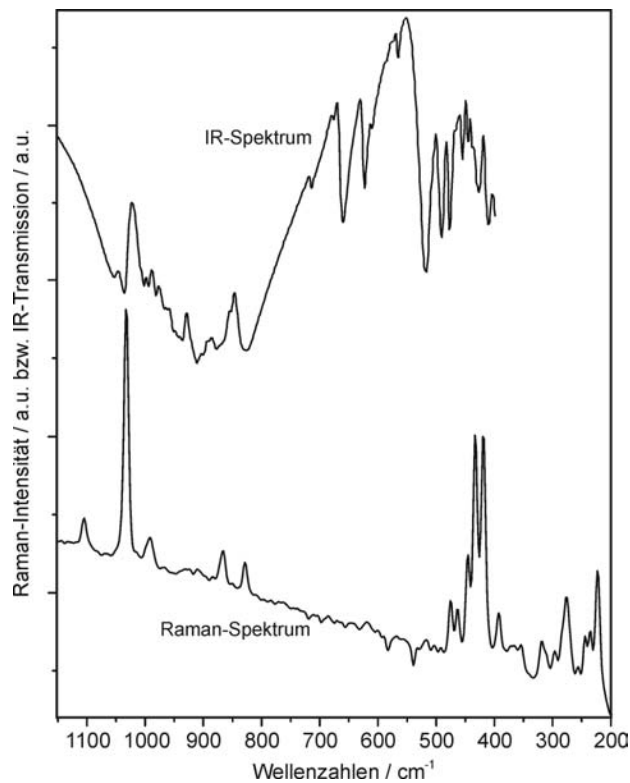
Aus einer Entfaltung des überlagerten Gesamtsignals kann man die Anzahl und Intensität der einzelnen Beiträge erhalten, da die gemessenen Kerne ausrelaxiert waren. Wie in der Vergrößerung in Abbildung 8-10 dargestellt ist, liefert eine Anpassung mit sechs



Pseudo-Voigt-Funktionen eine akzeptable Beschreibung der Messung. Die angepassten Signale haben folgende chemische Verschiebungen und Intensitätsverhältnisse:  $-50.4 / -51.3 / -52.1 / -52.6 / -53.1 / -53.8 \approx 1 : 2 : 1 : 2 : 3 : 3$ . Somit können alle zwölf Si-Lagen auf die einzelnen Resonanzen verteilt werden.

## 8.6 IR- und ramanspektroskopische Charakterisierung

Das Infrarotspektrum der Verbindung  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  wurde in Lit. [132] bereits gezeigt und interpretiert. Ergänzend hierzu ist diesem nun in Abbildung 8-11 das Ramanspektrum im Messbereich von 200 bis  $1150 \text{ cm}^{-1}$  gegenübergestellt.



**Abbildung 8-11:** Infrarot-<sup>[132]</sup> sowie Ramanspektrum von  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ .

Bei einem Vergleich der IR- und Raman-Spektren von  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  mit denen des natürlich vorkommenden Oxoschichtsilicats Kanemit ( $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{Si}_2\text{O}_4\text{OH})$ ) sind auffällige Ähnlichkeiten zu erkennen.<sup>[135]</sup> Das Mineral ist ebenfalls aus stark gewellten Tetraederschichten aufgebaut. Die IR- bzw. Ramanbanden von Kanemit sind im Vergleich mit  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  jedoch aufgrund der höheren Bindungsenergie von Si-O gegenüber Si-N zu etwas höheren Energien, also höheren Wellenzahlen, verschoben. Tabelle 8-7 trifft eine Zuordnung der Absorptionen von  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  zu bestimmten Schwingungen auf der Basis von Lit. [135].



**Tabelle 8-7:** Zuordnung einiger IR- und Ramanbanden von  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ 

IR-Absorptionen / $\text{cm}^{-1}$	Raman-Banden / $\text{cm}^{-1}$	Zuordnung
1040	1104, 1033, 992	$\nu_{\text{as}}$ (Si-N-Si) $\nu$ (Si-O)
950 - 800, 662, 624, 518, 490	865, 827, 475, 463, 446	$\nu_{\text{s}}$ (Si-N-Si)
477, 458, 432, 411	434, 419, 392, 319, 276, 223	$\delta$ (Si-O), $\delta$ (Si-N), $\nu$ (Ca-O), Gitterschwingungen

$\nu$  = Valenzschwingung,  $\delta$  = Deformationsschwingung, s = symmetrisch, as = antisymmetrisch

## 8.7 MAPLE – Gitterenergie-Berechnungen

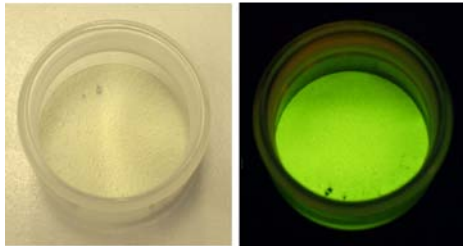
Mit der Berechnung der partiellen und Gesamt-MAPLE-Werte kann eine vollständige O/N-Ausordnung in  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ , wie sie bereits in Kapitel 8.3.3 angenommen wurde, weiter bekräftigt werden. Tabelle 8-8 listet die berechneten Daten auf. Dabei liegen alle partiellen Werte in den üblichen Bereichen für die entsprechenden Ionen. Auch der Vergleich des Gesamt-MAPLE-Wertes mit der Summe der Gesamt-MAPLE-Werte der hypothetischen Edukte nach Gleichung 8-2 zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit einer Differenz von nur 0.22 %.

**Tabelle 8-8:** Madelung-Anteil der Gitterenergie in  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ . (MAPLE-Werte in  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

$\text{Ca}(1)^{2+}$	2154	$\text{Si}(2)^{4+}$	9354	$\text{Si}(9)^{4+}$	9420	$\text{O}(4)^{2-}$	2346	$\text{O}(11)^{2-}$	2373	$\text{N}(6)^{3-}$	6125
$\text{Ca}(2)^{2+}$	2127	$\text{Si}(3)^{4+}$	9299	$\text{Si}(10)^{4+}$	9544	$\text{O}(5)^{2-}$	2322	$\text{O}(12)^{2-}$	2320	$\text{N}(7)^{3-}$	6353
$\text{Ca}(3)^{2+}$	2122	$\text{Si}(4)^{4+}$	9537	$\text{Si}(11)^{4+}$	9537	$\text{O}(6)^{2-}$	2370	$\text{N}(1)^{3-}$	6273	$\text{N}(8)^{3-}$	6190
$\text{Ca}(4)^{2+}$	2214	$\text{Si}(5)^{4+}$	9363	$\text{Si}(12)^{4+}$	9306	$\text{O}(7)^{2-}$	2379	$\text{N}(2)^{3-}$	6288	$\text{N}(9)^{3-}$	6255
$\text{Ca}(5)^{2+}$	2115	$\text{Si}(6)^{4+}$	9360	$\text{O}(1)^{2-}$	2362	$\text{O}(8)^{2-}$	2404	$\text{N}(3)^{3-}$	6274	$\text{N}(10)^{3-}$	6301
$\text{Ca}(6)^{2+}$	2145	$\text{Si}(7)^{4+}$	9555	$\text{O}(2)^{2-}$	2272	$\text{O}(9)^{2-}$	2299	$\text{N}(4)^{3-}$	6340	$\text{N}(11)^{3-}$	6274
$\text{Si}(1)^{4+}$	9303	$\text{Si}(8)^{4+}$	9281	$\text{O}(3)^{2-}$	2372	$\text{O}(10)^{2-}$	2317	$\text{N}(5)^{3-}$	6223	$\text{N}(12)^{3-}$	6171
Gesamt-MAPLE ( $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ )						38234					
Gesamt-MAPLE ( $\frac{1}{2} \text{Ca}_2\text{SiO}_4 + \frac{1}{2} \text{Si}_3\text{N}_4$ )						38150					
Abweichung $\Delta$						0.22 %					

## 8.8 Lumineszenz von $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$

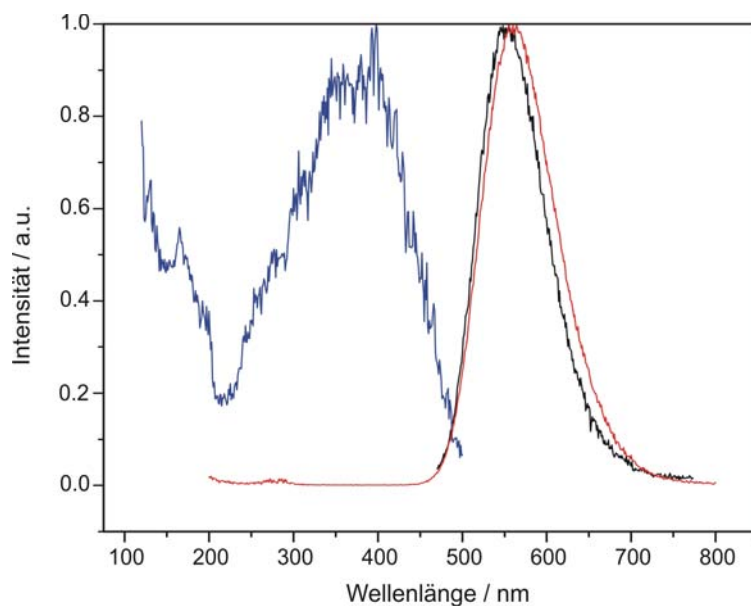
Dotiert man das farblose  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  mit Europium, so erhält man ein blass-grünes Material, das unter UV-Bestrahlung eine kräftige Fluoreszenz im gelb-grünen Spektralbereich (etwa 550 bis 560 nm) aussendet (vgl. Abbildung 8-12).



**Abbildung 8-12:** Fotografie der mit 2 % Europium dotierten Verbindung  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$  bei Tageslicht (links) und unter UV-Bestrahlung ( $\lambda = 254$  bzw.  $366$  nm; rechts).

### 8.8.1 Anregungs- und Emissionsspektren

Zur Charakterisierung der Lumineszenzeigenschaften wurden Anregungs- und Emissionsspektren aufgenommen, die in Abbildung 8-13 dargestellt sind. Das Anregungsspektrum der mit zwei Prozent Europium dotierten Probe zeigt eine breite Bande bei  $\lambda_{\text{max}} \approx 390$  nm, die dem  $4f \rightarrow 5d$ -Übergang im  $\text{Eu}^{2+}$ -Ion zuzuordnen ist. Der gesamte Anregungs-Bereich von etwa 320 bis 430 nm macht die Verbindung für einen Einsatz in LEDs mit ultraviolett bis blau emittierenden (In,Ga)N-Halbleiterdioden interessant. Unterhalb von 200 nm findet die Anregung des Wirtsgitters statt.



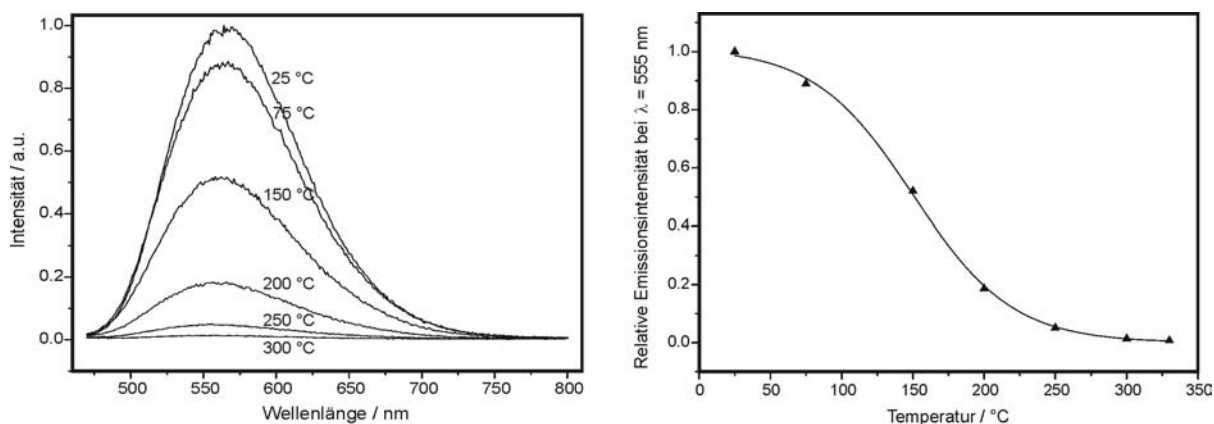
**Abbildung 8-13:** Anregungs- (blau) und Emissionsspektren (rot:  $\lambda_{\text{exc}} = 160$  nm, schwarz:  $\lambda_{\text{exc}} = 450$  nm) von  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$  (2 %).

Das Emissionsspektrum zeigt die typische breite Bande, die auf den  $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ -Übergang von  $\text{Eu}^{2+}$  zurückzuführen ist. Die Emissionsmaxima liegen bei 552 nm ( $\lambda_{\text{exc}} = 160$  nm) bzw. 561 nm ( $\lambda_{\text{exc}} = 450$  nm). Diese Werte liegen verglichen mit der  $\text{Eu}^{2+}$ -Emission von  $\lambda_{\text{emiss}} > 600$  nm der rein nitridischen Verbindungen  $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ; vgl. Kapitel 12) bei signifikant niedrigeren Wellenlängen, also höheren Energien. Das ist unter anderem auf den nephelauxetischen Effekt zurückzuführen, da in  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$  die Eu-Atome analog der oben dargelegten Kristallstrukturbestimmung und der MAPLE-Berechnungen hauptsächlich von Sauerstoff koordiniert sind. Somit erhöht sich das Energieniveau der 5d-Orbitale im Gegensatz zur N-Koordination, die Energie der ausgesandten Strahlung liegt tendenziell höher, womit Strahlung kleinerer Wellenlänge emittiert wird (vgl. auch Abbildung 3-8 in Kapitel 3.3.2).

Die Tatsache, dass das Emissionsspektrum nur *eine* Bande zeigt, die eine für  $\text{Eu}^{2+}$ -Emissionen typische Halbwertsbreite aufweist, bestätigt, dass die Koordinationssphären der sechs kristallographisch unterschiedlichen  $\text{Eu}_{\text{Ca}}$ -Positionen sehr ähnlich sind.

### 8.8.2 Thermal-Quenching-Verhalten

Für den Einsatz z.B. in Leuchtdioden ist ein gutes *Thermal-Quenching*-Verhalten (vgl. Kapitel 3.2) der Phosphore eine wichtige Voraussetzung, da in den Dioden über einen längeren Zeitraum je nach Leistung und Wärmeableitung Temperaturen von über 200 °C auftreten können. Deshalb ist es wichtig, dass die Emissionsintensität der Phosphore erst bei möglichst hohen Temperaturen nachlässt. Abbildung 8-14 zeigt die Emissionsspektren von  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$  bei verschiedenen Temperaturen.



**Abbildung 8-14:** Temperaturabhängigkeit der Emission von  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$  (2 %).<sup>[136]</sup> Links: Emissionsspektren bei unterschiedlichen Temperaturen; rechts: Abhängigkeit der Emissionsintensität von der Temperatur.

Man erkennt neben einer leicht hypsochromen Verschiebung der Emissionsmaxima bei steigender Temperatur einen deutlichen Verlust an Leuchtintensität, die bei etwa 150 °C auf die Hälfte des Raumtemperaturwertes abgenommen hat (TQ<sup>1/2</sup>-Wert). Diese starke Verringerung der Quantenausbeute hängt mit dem relativ großen Stokes-Shift zusammen. Je größer der Stokes-Shift, umso größer ist das *Thermal Quenching*.<sup>[137]</sup> Eine Ursache hierfür liegt in der durch Anhebung eines f-Elektrons in ein d-Orbital verursachten Vergrößerung des angeregten Eu(II)-Ions, wodurch das Wirtsgitter in  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$  expandiert. Diese Aufweitung ist stärker als z.B. im ähnlich aufgebauten  $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ , das ein größeres Kation aufweist. Die Eu-X-Abstände (X = O, N) verändern sich in  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$  während der Anregung demzufolge stärker. Das wiederum führt zu einer größeren relativen Verschiebung  $\Delta R$  der Energieniveaus von Grund- und angeregtem Zustand gegeneinander (vgl. Abbildung 3-6 in Kapitel 3.2), was zu einem vergrößerten Stokes-Shift führt. Bei  $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$  ist der Effekt wegen des größeren  $\text{Sr}^{2+}$ -Kations nicht so stark ausgeprägt. Hier sinkt die Emissionsintensität bei gleichem Dotierungsgrad folglich erst bei etwa 270 °C auf 50 %.<sup>[90]</sup>

### 8.8.3 Weitere optische Charakterisierung

Im Zuge der optischen Messungen an  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$  wurden noch weitere Kenngrößen der Verbindung bestimmt. Die Farbkoordinaten im CIE-Diagramm (vgl. Abbildung 3-5, Kapitel 3.1) liegen für  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}(2\%)$  bei  $x = 0.410$  und  $y = 0.558$ , also im gelbgrünen Bereich. Die Quantenausbeute betrug bei einer Anregungswellenlänge von  $\lambda_{\text{exc}} = 450$  nm bei verschiedenen Proben bis zu 48 %, während die Reflektion bei max. 68 %, also recht hoch lag. Das Lumenäquivalent wurde mit 485 lm/W ermittelt.

## 9 Niedrig kondensierte Schichtsilicate - Ba<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>9</sub>N<sub>4</sub> und Eu<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>9</sub>N<sub>4</sub>

### 9.1 Ba<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>9</sub>N<sub>4</sub>

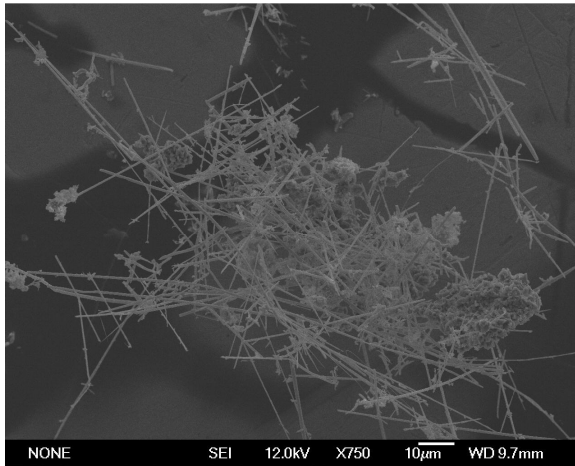
#### 9.1.1 (Oxo-)Nitridoschichtsilicate

Im Bereich der Nitrido- bzw. Oxonitridosilicate wurden Schichtverbindungen, wie das im vorigen Kapitel vorgestellte CaSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, erst relativ spät entdeckt. Hier sind z.B. das hyperbolisch gewellte Schichtsilicat Ce<sub>4</sub>[Si<sub>4</sub>O<sub>4</sub>N<sub>6</sub>]O aus dem Jahr 2000 <sup>[110]</sup> sowie SrSiN<sub>2</sub> und BaSiN<sub>2</sub> (Clarke et al., 2004) zu nennen. <sup>[138]</sup> Die beiden letztgenannten Verbindungen bestehen aus SiN<sub>4</sub>-Tetraedern, die paarweise über gemeinsame Kanten zu Si<sub>2</sub>N<sub>6</sub>-Dimeren verknüpft sind. Diese Einheiten bauen wiederum Schichten auf, zwischen denen die Erdalkali-Ionen eingelagert sind. Die im Anschluss beschriebenen neuen Oxonitridosilicate Ba<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>9</sub>N<sub>4</sub> und Eu<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>9</sub>N<sub>4</sub> sind aus Schichten eckenverknüpfter Si(O,N)<sub>4</sub>-Tetraeder aufgebaut und stehen in enger struktureller Beziehung zu CaSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, weisen jedoch einen etwas geringeren Kondensationsgrad auf (vgl. Kapitel 9.1.3.3).

#### 9.1.2 Darstellung und Elementaranalyse

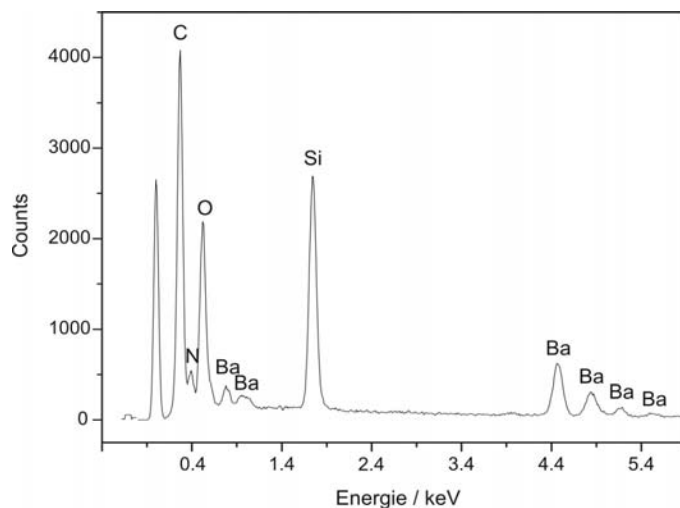
Zur Synthese von Ba<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>9</sub>N<sub>4</sub> wurden in einem typischen Experiment 98.7 mg (0.50 mmol) BaCO<sub>3</sub>, 23.9 mg (0.17 mmol) Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (500 nm Partikelgröße) und 30.1 mg (0.50 mmol) SiO<sub>2</sub> (Aerosil<sup>®</sup> 380) unter Argon-Schutzgasatmosphäre eingewogen und innig in einem Achatmörser vermengt und in den W-Tiegel überführt. Dieser wurde anschließend unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre mit einer Heizrate von 5.6 K / min auf 1000 °C und anschließend mit 12.3 K / min auf 1370 °C aufgeheizt. Es folgte eine langsame Temperaturniedrigung innerhalb von 63 h auf 1000 °C, bevor der Ofen durch Abschalten rasch auf Raumtemperatur abgekühlt wurde. Hierbei fielen neben einem farblosen kristallinen Pulver auch zahlreiche nadelförmige Einkristalle (Abbildung 9-1) derselben Zusammensetzung an. Die Reaktionsgleichung kann folgendermaßen formuliert werden (Gl. 9-1):





**Abbildung 9-1:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme nadelförmiger Kristalle von  $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_9\text{N}_4$ .

Die molare Zusammensetzung der Verbindung wurde durch EDX-Analysen bestätigt (Tabelle 9-1). Abbildung 9-2 zeigt das zugehörige Röntgenspektrum.



**Tabelle 9-1:** Ergebnisse der EDX-Analyse an  $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_9\text{N}_4$  (Gewichts-%)

	theor.	EDX ( $\varnothing$ 6 Messungen)
Ba	52.8	49.9
Si	21.6	21.8
O	18.4	19.8
N	7.2	8.5

**Abbildung 9-2:** EDX-Spektrum von  $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_9\text{N}_4$  (12 kV Beschleunigungsspannung; beschichtet mit Kohlenstoff).

### 9.1.3 Röntgenographische Charakterisierung

#### 9.1.3.1 Einkristallstrukturanalyse

Zur Bestimmung der Kristallstruktur von  $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_9\text{N}_4$  wurden die Reflexintensitäten eines nadelförmigen Kristalls bei Raumtemperatur gemessen. Die Strukturlösung (Direkte Methoden <sup>[28]</sup>) und die Verfeinerung waren in der trigonalen Raumgruppe  $P3$  (Nr. 143) mit

*R*-Werten von  $R1 = 0.0309$  und  $wR2 = 0.0621$  (alle Daten) erfolgreich. Alle Atome wurden dabei anisotrop verfeinert. Die Daten der Strukturanalyse sind in Tabelle 9-2 aufgeführt. Die Ortsparameter sowie die isotropen äquivalenten Auslenkungsparameter sind in Tabelle 9-3, die anisotropen Auslenkungsparameter in Tabelle 9-4 zusammengefasst.

**Tabelle 9-2:** Daten der Einkristallstrukturanalyse von Ba<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>9</sub>N<sub>4</sub>

Summenformel	Ba <sub>3</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>9</sub> N <sub>4</sub>
Molmasse / g·mol <sup>-1</sup>	780.57
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	<i>P</i> 3 (Nr. 143)
Diffraktometer	Nonius Kappa-CCD
Strahlung $\lambda$ / pm	71.073 (Mo-K $\alpha$ )
Kristallgröße / mm <sup>3</sup>	0.14 × 0.01 × 0.01
Gitterparameter / pm	$a = 724.9(1)$ , $c = 678.4(2)$
Zellvolumen / 10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup>	308.69(9)
Anzahl <i>Z</i> der Formeleinheiten pro Zelle	1
Röntgenographische Dichte $\rho$ / g·cm <sup>-3</sup>	4.199
F(000)	352
Absorptionskoeffizient $\mu$ / mm <sup>-1</sup>	10.101
Messtemperatur / K	293(2)
Messbereich / °	$3.25 \leq \theta \leq 31.45$
gemessene Reflexintensitäten	4207
symmetrieunabhängige Reflexe	1350
davon beobachtete Reflexe ( $F_o^2 \geq 2\sigma(F_o^2)$ )	1312 ( $F_o^2 \geq 2\sigma(F_o^2)$ )
Absorptionskorrektur	numerisch
min. / max. Transmission	0.7414 / 0.9888
Zahl der verfeinerten Parameter	68
min. / max. Restelektronendichte / e Å <sup>-3</sup>	-0.906 / 1.416
Flack-Parameter $\eta$	0.00(2)
GooF	1.019
<i>R</i> -Werte (alle Daten)	$R1 = 0.0309$ , $wR2 = 0.0621$
<i>R</i> -Werte ( $F_o^2 \geq 2\sigma(F_o^2)$ )	$R1 = 0.0289$ , $wR2 = 0.0609$

**Tabelle 9-3:** Verfeinerte Ortsparameter und isotrope äquivalente Auslenkungsparameter  $U_{eq}$  / Å<sup>2</sup>, Standardabweichungen in Klammern

Atom	Wyck.	$x$	$y$	$z$	$U_{eq}$
Ba1	1c	2/3	1/3	0.75011(8)	0.0088(2)
Ba2	1a	0	0	0.55890(7)	0.0086(2)
Ba3	1b	1/3	2/3	0.68756(7)	0.0093(2)
Si1	3d	0.7459(2)	-0.0408(2)	0.0439(2)	0.0050(3)
Si2	3d	0.9269(2)	0.3777(2)	0.2563(2)	0.0051(3)
N1	3d	0.7065(7)	0.1313(7)	0.1923(7)	0.0067(8)
N2	1a	0	0	0.094(1)	0.005(2)
O1	3d	0.1190(6)	0.4109(6)	0.1047(6)	0.0090(8)
O2	3d	0.7107(6)	-0.0083(6)	0.8157(5)	0.0092(7)
O3	3d	-0.0154(6)	0.3764(6)	0.4830(5)	0.0108(8)

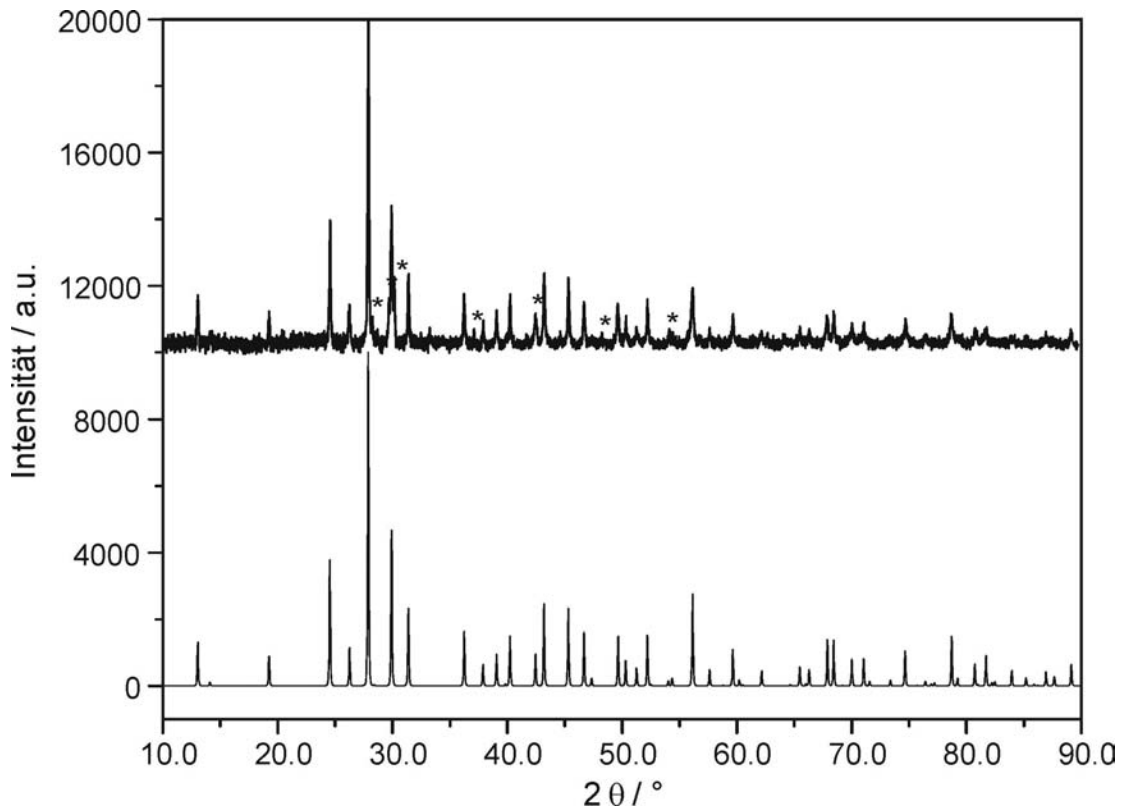
**Tabelle 9-4:** Anisotrope Auslenkungsparameter / Å<sup>2</sup>, Standardabweichungen in Klammern

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Ba1	0.0080(2)	0.0080(2)	0.0104(2)	0	0	0.00397(9)
Ba2	0.0086(2)	0.0086(2)	0.0086(2)	0	0	0.00431(9)
Ba3	0.0071(2)	0.0071(2)	0.0136(3)	0	0	0.00353(7)
Si1	0.0045(7)	0.0054(7)	0.0055(7)	-0.0007(5)	-0.0002(5)	0.0027(6)
Si2	0.0042(7)	0.0044(7)	0.0067(6)	0.0004(5)	0.0002(5)	0.0022(6)
N1	0.006(2)	0.005(2)	0.010(2)	-0.002(2)	-0.001(2)	0.004(2)
N2	0.002(2)	0.002(2)	0.011(4)	0	0	0.001(2)
O1	0.007(2)	0.006(2)	0.015(2)	-0.001(2)	0.003(2)	0.003(2)
O2	0.011(2)	0.011(2)	0.008(2)	0.002(2)	0.002(2)	0.007(2)
O3	0.013(2)	0.008(2)	0.011(2)	-0.001(2)	-0.007(2)	0.005(2)

### 9.1.3.2 Pulverdiffraktometrie

Die Simulation des Pulverdiffraktogramms aus den Einkristalldaten stimmt mit der Messung (STOE STADI P Diffraktometer, Cu-K $\alpha_1$ -Strahlung,  $\lambda = 154.18$  pm) in Bezug auf Lage und Intensität der Reflexe gut überein (vgl. Abbildung 9-3).

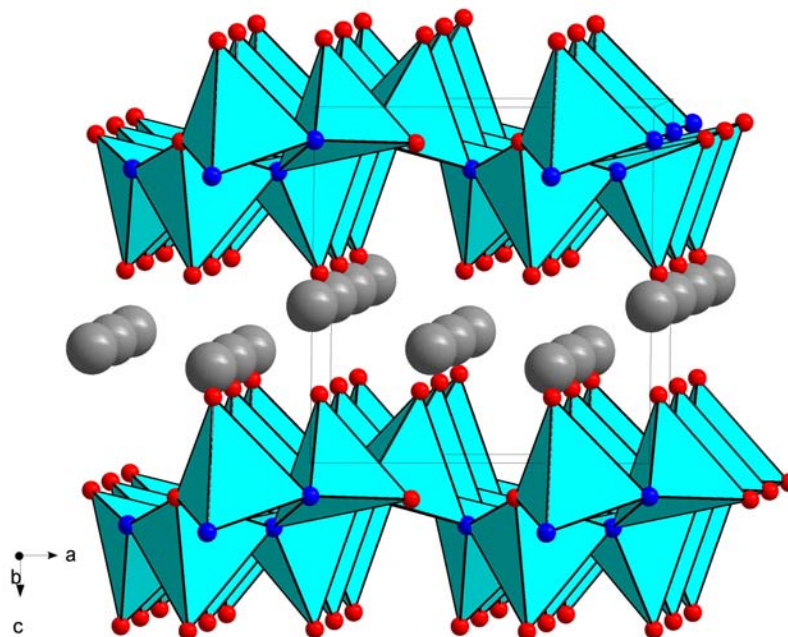




**Abbildung 9-3:** Untergrundkorrigiertes Pulverdiffraktogramm von Ba<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>9</sub>N<sub>4</sub> (oben) im Vergleich mit einem aus Einkristalldaten simulierten Diagramm (unten). Die Reflexe der Nebenphase BaSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub>O sind mit (\*) gekennzeichnet (Cu-K $\alpha_1$ -Strahlung).

### 9.1.3.3 Beschreibung der Kristallstruktur von Ba<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>9</sub>N<sub>4</sub>

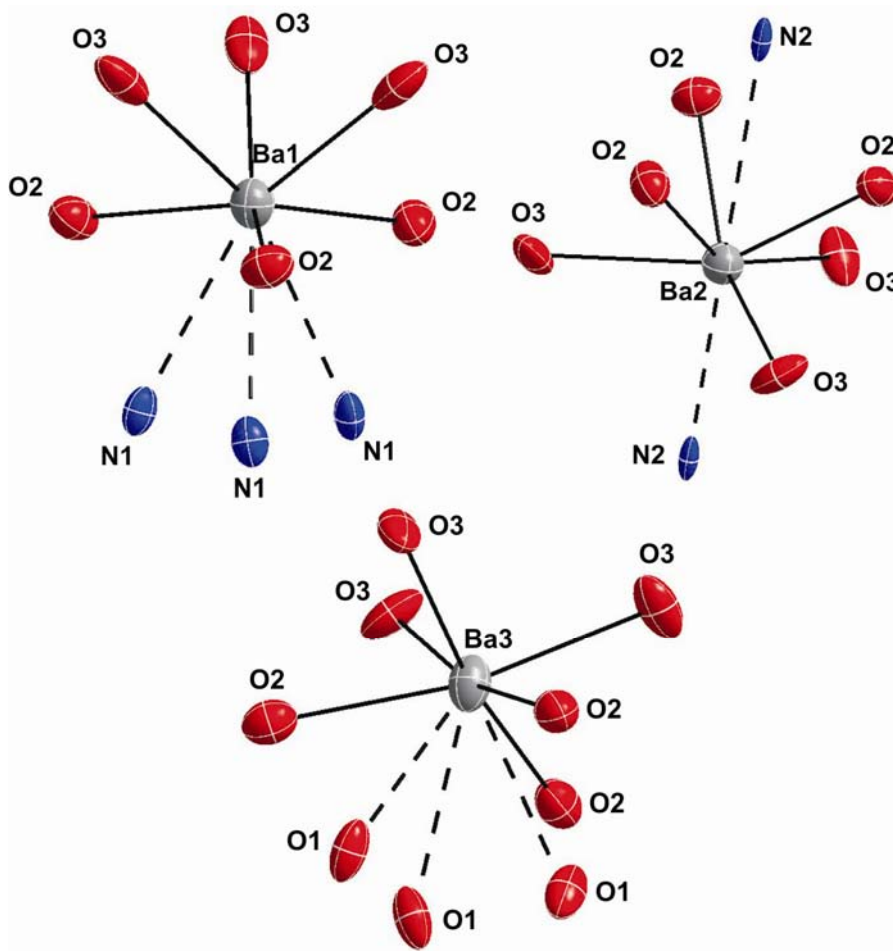
Wie Abbildung 9-4 veranschaulicht, ist das Oxonitridosilicat Ba<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>9</sub>N<sub>4</sub> schichtartig aufgebaut, wobei sich die gewellten Silicatschichten aus kondensierten SiO<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Tetraedern zusammensetzen. Die Tetraeder sind dabei jeweils über drei Ecken verknüpft. Stickstoff liegt ausschließlich dreifach verbrückend vor (N<sup>[3]</sup>), während Sauerstoff sowohl zweifach verbrückend (O<sup>[2]</sup>) als auch terminal (O<sup>[1]</sup>) auftritt. Eine statistische Verteilung von O und N kann aufgrund des <sup>29</sup>Si-Festkörper-NMR-Spektrums weitgehend ausgeschlossen werden, da nur zwei sehr scharfe Signale entsprechend den beiden kristallographisch unabhängigen Si-Lagen zu beobachten sind (vgl. Kapitel 9.1.4).



**Abbildung 9-4:** Kristallstruktur von  $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_9\text{N}_4$ , Blick etwa entlang  $[010]$ ; Ba grau, N blau, O rot. Die  $\text{SiO}_2\text{N}_2$ -Tetraeder sowie die Elementarzelle sind eingezeichnet.

Zwischen den Tetraederschichten bilden die  $\text{Ba}^{2+}$ -Ionen in der (001)-Ebene eine ebenfalls leicht gewellte, hexagonale Schicht aus (vgl. gelbe Markierung in Abbildung 9-6 links). Die drei kristallographisch unterschiedlichen Metallpositionen sind (6+2)-fach bzw. (6+3)-fach von Sauerstoff und Stickstoff im Abstand von 268.8(4) bis 341.3(5) pm koordiniert (s. Abbildung 9-5). Dabei bilden hauptsächlich die terminalen O-Atome die Koordinationssphäre der Schweratome aus.

Die Si-O- bzw. Si-N-Abstände innerhalb der  $\text{SiO}_2\text{N}_2$ -Tetraeder liegen in den üblichen Bereichen. Dabei ist erwartungsgemäß der Abstand der terminalen O-Atome zu Si2 bzw. Si1 am kürzesten (159.5(4) bzw. 160.5(4) pm), während die längsten Abstände die von Si zu  $\text{N}^{[3]}$  sind (173.8(5) bis 175.4(5) pm). Zwischen den Tetraedern sind die Winkel an  $\text{O}^{[2]}$  am größten (131.9(3)°), die  $\text{N}^{[3]}$ -Atome gewähren nur deutlich kleinere Winkel zwischen 116.4(2)° und 120.6(3)°. Weitere Atomabstände und Winkel sind in Tabelle 9-5 zusammengefasst.

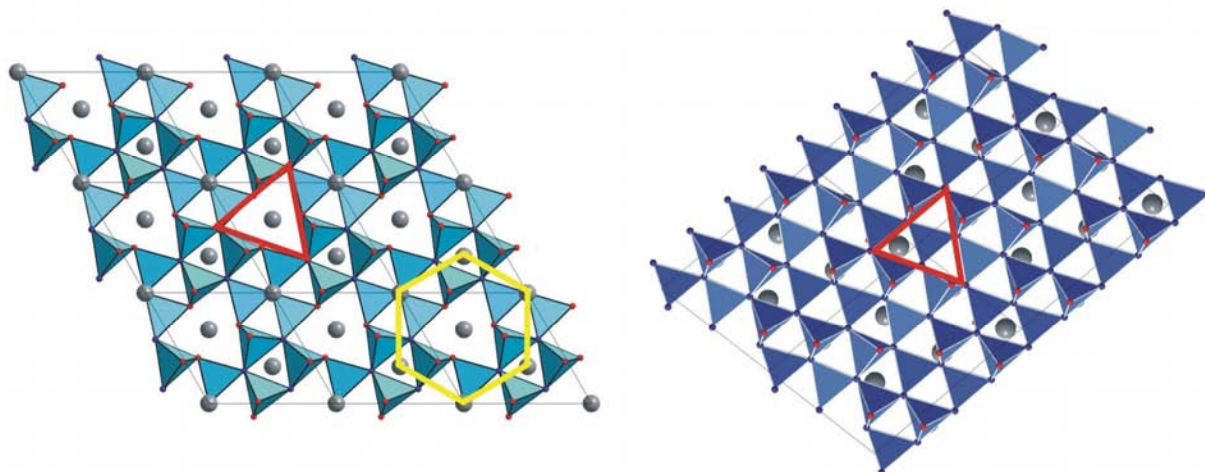


**Abbildung 9-5:** Koordinationssphäre der Barium-Ionen in Ba<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>9</sub>N<sub>4</sub>. Gezeigt sind die Schwingungsellipsoide bei 99 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

**Tabelle 9-5:** Ausgewählte interatomare Abstände / pm und Winkel in Ba<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>9</sub>N<sub>4</sub>, Standardabweichungen in Klammern

Ba1 -O2	268.8(4)	(3x)	Si1 -O2	160.5(4)	Si1-O1-Si2	131.9(3)°
-O3	282.4(4)	(3x)	-O1	164.4(5)	Si1-N1-Si2	118.8(3)°
-N1	341.3(5)	(3x)	-N1	173.4(5)	Si2-N1-Si2	120.2(3)°
Ba2 -O2	270.4(4)	(3x)	-N2	174.6(2)	Si1-N1-Si2	120.6(3)°
-O3	283.3(4)	(3x)	Si2 -O3	159.5(4)	Si1-N2-Si1	116.4(2)° (3x)
-N2	315.6(7)		-O1	164.9(4)		
-N2	362.7(7)		-N1	173.8(5)		
Ba3 -O2	271.0(4)	(3x)	-N1	175.4(5)		
-O3	272.4(4)	(3x)				
-O1	313.3(4)	(3x)				

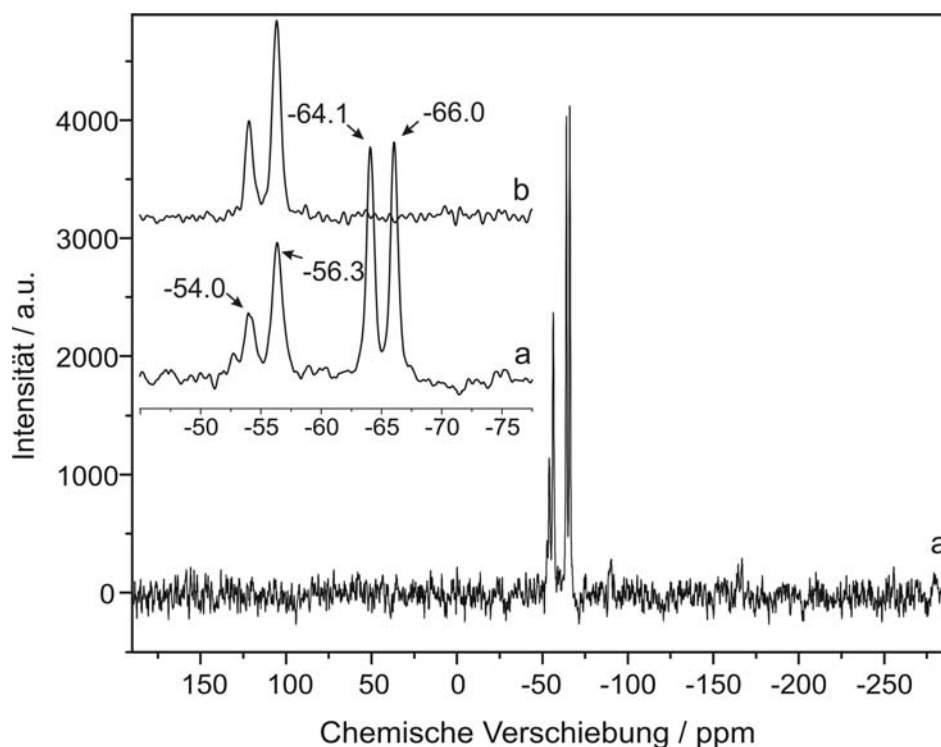
Die silicatischen Schichten in  $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_9\text{N}_4$  besitzen eine enge topologische Beziehung zu denen im Schichtsilicat  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ . In dem Calcium-Sion (vgl. Kapitel 8.3.3) sind die gewellten Tetraederschichten ausschließlich aus  $\text{Si}_3(\text{O},\text{N})_9$ -Dreieringen aufgebaut. In  $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_9\text{N}_4$  treten neben Dreier- zusätzlich Sechserringe auf, die zu größeren Löchern in der Schicht führen (vgl. Abbildung 9-6). Der geringere Kondensationsgrad der Bariumverbindung von  $\kappa = 0.46$  ist eine Folge des höheren Sauerstoffanteils. Das molare Verhältnis O : N beträgt hier nämlich 9 : 4, während es in  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  1 : 1 ist ( $\kappa = 0.5$ ). Es „fehlt“ also regelmäßig ein Tetraeder im Netzwerk, was auf die geringere Koordination von Sauerstoff im Vergleich zu Stickstoff zurückzuführen ist. Dieser Sachverhalt wird in Abbildung 9-6 durch das eingezeichnete rote Dreieck verdeutlicht.



**Abbildung 9-6:** Vergleich der Tetraederschichten in  $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_9\text{N}_4$  (links; Blick entlang [001]) und  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  (rechts; Blick entlang [010]). Man erkennt deutlich, dass die Schichten in  $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_9\text{N}_4$  aufgrund des höheren Sauerstoffanteils ( $\text{O}^{[1]}$  und  $\text{O}^{[2]}$ ) nicht so hoch kondensiert sind wie in  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ . Ba / Ca: große graue Kugeln, Stickstoff blau, Sauerstoff rot. Die gewellte pseudo-hexagonale Anordnung der Ba-Atome in  $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_9\text{N}_4$  ist gelb markiert.

#### 9.1.4 $^{29}\text{Si}$ -Festkörper-NMR-Spektroskopie

Größere Mengen an phasenreinem  $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_9\text{N}_4$  konnten für  $^{29}\text{Si}$ -NMR-spektroskopische Messungen nicht problemlos hergestellt werden, weshalb ein Gemenge von  $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_9\text{N}_4$  und  $\text{BaSi}_6\text{N}_8\text{O}$  (Nebenprodukt) untersucht wurde. Das MAS-Spektrum ist in Abbildung 9-7 a dargestellt.

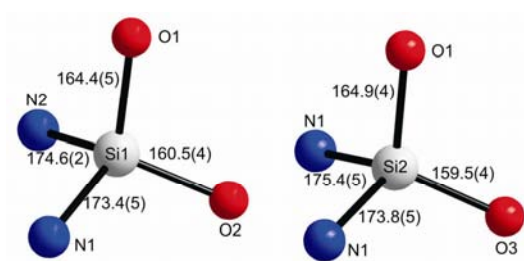


**Abbildung 9-7:** a) <sup>29</sup>Si-Festkörper-NMR-Spektrum eines Gemenges von Ba<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>9</sub>N<sub>4</sub> und BaSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub>O (Rotationsfrequenz: 10 kHz, 90°-Impulslänge: 2.5 μs, Wiederholzeit: 32000 s). In dem vergrößerten Ausschnitt ist zum Vergleich auch das Spektrum von phasenreinem BaSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub>O (b) mit den Resonanzen bei -54.0 und -56.3 ppm abgebildet (vgl. Kapitel 6.4).

Man erkennt vier Signale bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = -54.0, -56.3, -64.1$  und  $-66.0$  ppm. Ein Vergleich des Spektrums mit dem von phasenreinem BaSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub>O (Abschnitt 6.4) zeigt, dass die Resonanzen bei  $-54.0$  und  $-56.3$  ppm BaSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub>O zuzuordnen sind (vgl. vergrößerten Ausschnitt in Abbildung 9-7). Demzufolge stammen die Signale bei  $-64.1$  und  $-66.0$  ppm von Ba<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>9</sub>N<sub>4</sub>. Aufgrund sehr hoher Relaxationszeiten der Si-Atome in dieser Verbindung konnten allerdings keine komplett ausrelaxierten Resonanzen gemessen und somit auch kein exaktes Verhältnis der integrierten Intensitäten beider Signale bestimmt werden. Da die Signale bei steigenden Wiederholzeiten vergleichbar „anwachsen“, konnte jedoch letztlich eine annähernd gleiche Intensität beider Signale angenommen werden. Sie spiegeln so die Ergebnisse der Einkristallstrukturanalyse wider, wonach in der Elementarzelle nur zwei kristallographisch unterscheidbare Si-Atome mit der Häufigkeit 1 : 1 vorliegen (Wyckoff-Position jeweils  $3d$ ).

Die chemische Verschiebung der Signale lässt sich sowohl mit  $\text{SiON}_3$ - als auch mit  $\text{SiO}_2\text{N}_2$ -Tetraedern erklären. Aber sowohl die Kristallstrukturbestimmung in Verbindung mit dem ermittelten molaren Verhältnis O : N als auch die Gitterenergieberechnungen (siehe

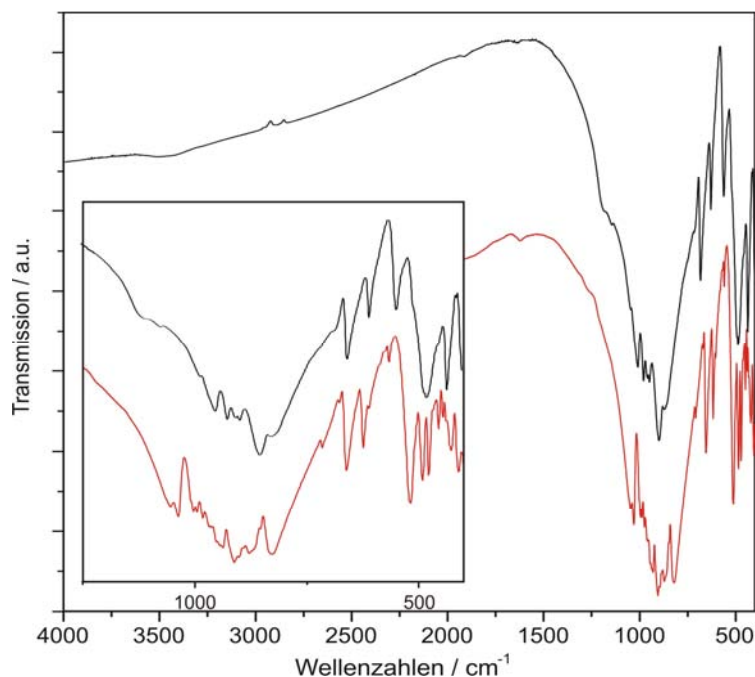
Kapitel 9.1.6) und die sehr ähnlichen  $\delta$ -Werte beider Signale (sehr ähnliche chemische Umgebung von Si1 und Si2, s. Abbildung 9-8) lassen  $\text{SiO}_2\text{N}_2$ -Tetraeder als alleinige Baueinheit am wahrscheinlichsten erscheinen.



**Abbildung 9-8:** Vergleich der Koordinationssphäre von Si1 und Si2 in  $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_9\text{N}_4$  (Bindungslängen in pm).

### 9.1.5 Infrarotspektroskopie

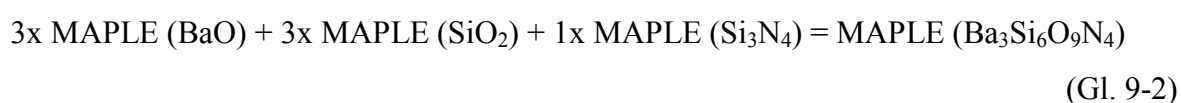
Bei der Betrachtung des Schwingungsspektrums von  $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_9\text{N}_4$  ist ein Vergleich mit dem strukturell verwandten Silicat  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  sehr interessant. Die Ähnlichkeiten in der silicatischen Teilstruktur beider Schichtverbindungen wurde oben bereits erläutert. Sie spiegelt sich in den IR-Spektren in Abbildung 9-9 wider. Man erkennt deutlich, dass die Absorptionsbanden im Bereich der Si-N- und Si-O-Valenz- und Gitterschwingungen sehr ähnlich sind (zur Zuordnung der IR-Banden siehe Kapitel 8.6).



**Abbildung 9-9:** Vergleich der Infrarotspektren der Oxonitridoschichtsilicate  $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_9\text{N}_4$  (schwarz) und  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  (rot). <sup>[132]</sup>

### 9.1.6 Gitterenergie-Berechnungen (MAPLE)

Zur Abschätzung der Gitterenergie in Ba<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>9</sub>N<sub>4</sub> wurden MAPLE-Berechnungen durchgeführt. <sup>[41]</sup> Die partiellen MAPLE-Werte der kristallographisch unterschiedlichen Atome liegen in den zu erwartenden Bereichen (vgl. Tabelle 9-6). Aus den verfeinerten Strukturdaten wurde für die Verbindung ein Gesamt-MAPLE-Wert von 109204 kJ·mol<sup>-1</sup> ermittelt. Dieser stimmt sehr gut mit der Summe der Gesamt-MAPLE-Werte der Edukte gemäß Gleichung 9-2 überein. Es ergibt sich lediglich eine Abweichung von 0.65 %.



**Tabelle 9-6:** Madelung-Anteil der Gitterenergie in Ba<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>9</sub>N<sub>4</sub>. Alle MAPLE-Werte sind in kJ·mol<sup>-1</sup> angegeben.

Ba1 (+2)	1838	N1 (-3)	6227	Gesamt-MAPLE	
Ba2 (+2)	1824	N2 (-3)	6387	Ba <sub>3</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>9</sub> N <sub>4</sub>	109204
Ba3 (+2)	1980	O1 (-2)	2904	Gesamt-MAPLE	
Si1 (+4)	9316	O2 (-2)	2313	nach Gl. 9-2	109912
Si2 (+4)	9349	O3 (-2)	2289	Abweichung Δ	0.65 %

### 9.1.7 Untersuchung zur chemischen Stabilität

Gegenüber verdünnten und konzentrierten Basen auch bei Temperaturen bis 200 °C ist Ba<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>9</sub>N<sub>4</sub> ähnlich stabil wie CaSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Durch Kochen in Königswasser bei 200 °C unter Rückfluss kann die Verbindung jedoch allmählich unter Bildung von Bariumoxosilicaten zersetzt werden. Dabei ist denkbar, dass Ba<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>9</sub>N<sub>4</sub> bedingt durch den etwas geringeren Kondensationsgrad des Anionenteilgerüsts durch Säuren leichter angreifbar ist als die Silicate des Typs MSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (M = Ca, Sr, Eu). <sup>[90]</sup>

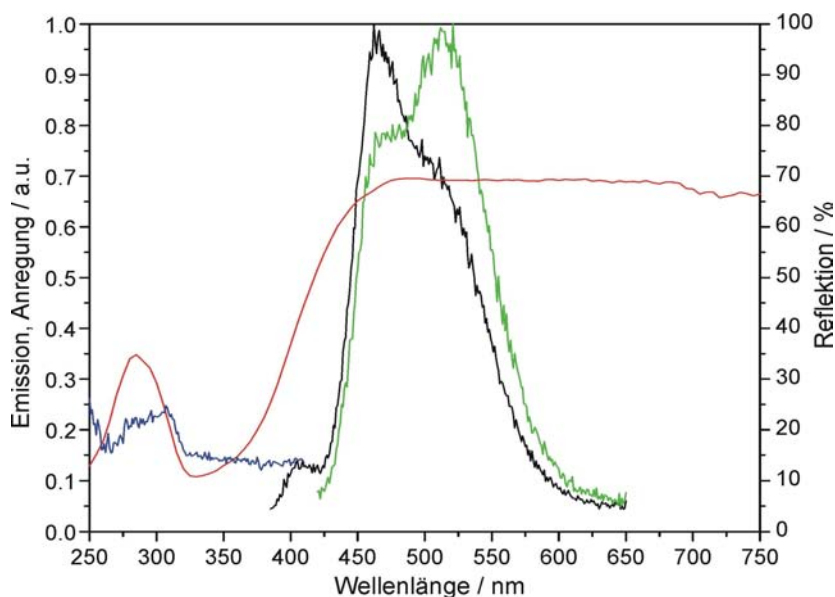
### 9.1.8 Lumineszenzuntersuchungen an $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_9\text{N}_4$

Das Oxonitridoschichtsilicat  $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ , auf das in Kapitel 12.1 noch näher eingegangen wird, hat sich bzgl. der Verwendung als gelbgrüner Phosphor in 2-pc-LEDs als sehr interessant und viel versprechend erwiesen. Aufgrund dessen wurden auch Dotierungsexperimente mit dem strukturell vergleichbaren  $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_9\text{N}_4$  durchgeführt. Wie in Abbildung 9-10 zu sehen ist, führt eine Dotierung mit Europium zu einer türkisblauen Fluoreszenz unter UV-Bestrahlung.



**Abbildung 9-10:** Photographie der undotierten (jeweils links) sowie der mit 4 %  $\text{Eu}^{2+}$  dotierten Verbindung  $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_9\text{N}_4$  unter Tageslicht (oben) und UV-Bestrahlung ( $\lambda = 254$  und  $366$  nm; unten).

Wie die obige Photographie zeigt, ist die Fluoreszenzintensität der Verbindung nicht sehr hoch. Als Ursachen hierfür kommen neben einer hohen intrinsischen oder extrinsischen Defektdichte auch ein großer Stokes-Shift (wenig spektraler Überlapp von Anregungs- und Emissionsspektrum) mit bereits bei Raumtemperatur teilweise gelöschter Lumineszenz in Betracht. In Abbildung 9-11 sind die Anregungs- und Emissionsspektren der Verbindung dargestellt.



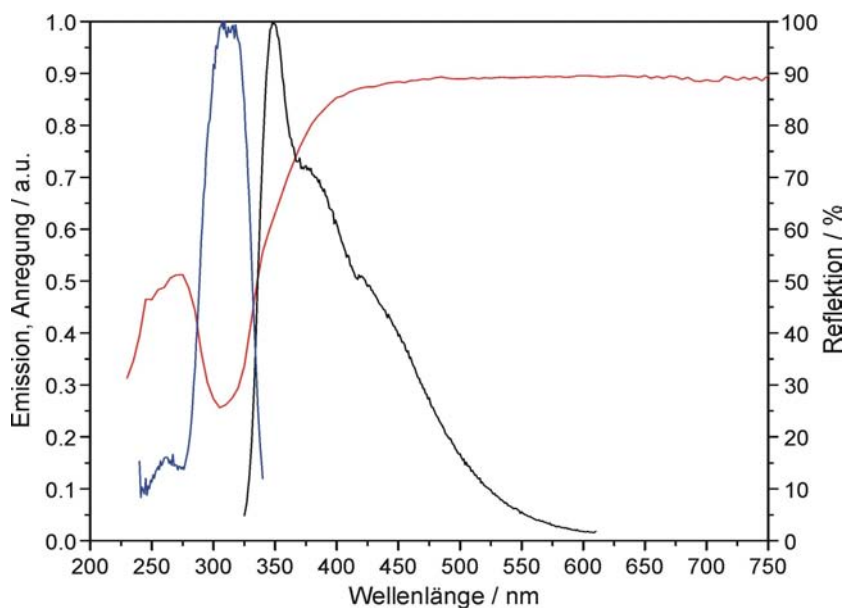
**Abbildung 9-11:** Anregungs- (blau), Emissions- (schwarz:  $\lambda_{\text{exc}} = 365$  nm; grün:  $\lambda_{\text{exc}} = 400$  nm) und Reflektionspektrum (rot) der Verbindung  $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_9\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}(1\%)$ .



Man erkennt, dass die drei kristallographisch unterschiedlichen Eu<sub>Ba</sub>-Positionen (vgl. Abbildung 9-5) im Emissionsspektrum nicht aufgelöst werden können. Es sind lediglich zwei für die Eu<sup>2+</sup>-Emission typische breite Banden mit Maxima bei  $\lambda = 465$  und  $512$  nm zu erkennen. Interessant ist, dass sich die relative Intensität der Banden bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen stark ändert. Der Grund hierfür ist, dass bei  $\lambda_{\text{exc}} = 400$  nm das Zentrum, das bei  $465$  nm emittiert, nicht mehr so effektiv angeregt wird wie das längerwellig emittierende und sich somit das Intensitätsverhältnis verschiebt.

Die Farbkoordinaten der Verbindung variieren je nach Eu-Konzentration. Bei Ba<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>9</sub>N<sub>4</sub>:Eu(1%) liegen sie bei  $x = 0.202$  und  $y = 0.386$ , bei Ba<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>9</sub>N<sub>4</sub>:Eu(4%) wurde  $x = 0.195$  und  $y = 0.211$  festgestellt ( $\lambda_{\text{exc}} = 400$  nm). Daneben wurde aus dem Reflektionspektrum der mit 1 % Eu(II) dotierten Probe eine Bandlücke von ca. 3.5 eV ermittelt.

Analoge Lumineszenzuntersuchungen wurden auch mit Ce(III)-dotierten Proben durchgeführt. Diese zeigen unter UV-Bestrahlung blaue Fluoreszenz von deutlich höherer Intensität als bei Eu-Dotierung. Der spektrale Überlapp zwischen Anregung und Emission (vgl. Abbildung 9-12) ist hier auch größer, was auf einen geringeren Stokes-Shift und folglich eine höhere Effizienz hinweist. Im Emissionsspektrum erkennt man mehrere Emissionszentren bei  $\lambda_{\text{max}} \approx 348, 375$  und  $420$  nm, die sich zu einer breiten Bande zusammensetzen. Die maximale Anregung der Probe erfolgt im UV-Bereich bei einer Wellenlänge von etwa  $312$  nm.



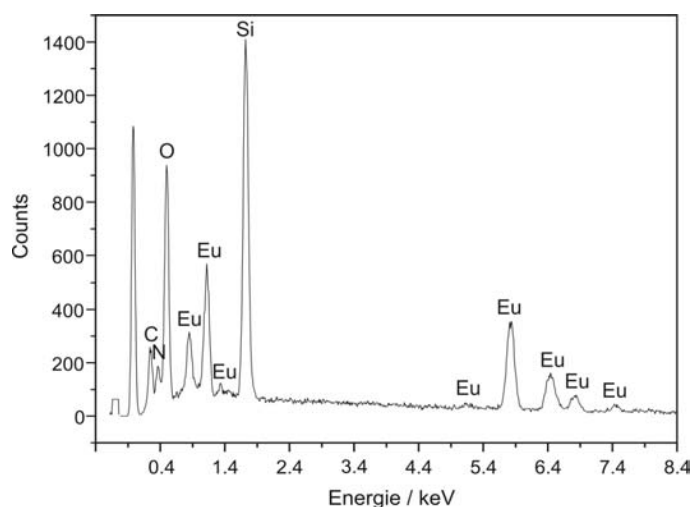
**Abbildung 9-12:** Anregungs- (blau), Emissions- (schwarz;  $\lambda_{\text{exc}} = 310$  nm) und Reflektionsspektrum (rot) von Ba<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>9</sub>N<sub>4</sub>:Ce<sup>3+</sup>(2%).

## 9.2 Eu<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>9</sub>N<sub>4</sub>

### 9.2.1 Darstellung und Elementaranalyse

Im Jahr 2003 gab es bereits Hinweise auf die Existenz eines Oxonitridosilicats mit einem Eu/Si-Verhältnis von 1 : 2. <sup>[132]</sup> Wegen fehlender Einkristalle gestaltete sich eine Strukturlösung trotz des Pulverdiffraktogramms einer phasenreinen Probe schwierig. Ein Vergleich dieses Diffraktogramms mit dem von Ba<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>9</sub>N<sub>4</sub> ließ auf die Isotypie beider Verbindungen schließen. Somit konnten ausgehend von der Einkristallstruktur des Bariumsions die Atomkoordinaten von Eu<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>9</sub>N<sub>4</sub> mittels Rietveldverfeinerung erhalten werden (s. unten).

Die Darstellung der Verbindung erfolgte analog zu Ba<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>9</sub>N<sub>4</sub>, statt Bariumcarbonat wurde als Edukt jedoch Eu<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> verwendet, das zuvor drei Tage lang bei 160 °C ausgeheizt wurde. Die Zusammensetzung wurde ebenfalls mittels EDX-Analyse bestätigt (vgl. Abbildung 9-13 und Tabelle 9-7).



**Tabelle 9-7:** Ergebnisse der EDX-Analyse an Eu<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>9</sub>N<sub>4</sub> (Gewichts-%)

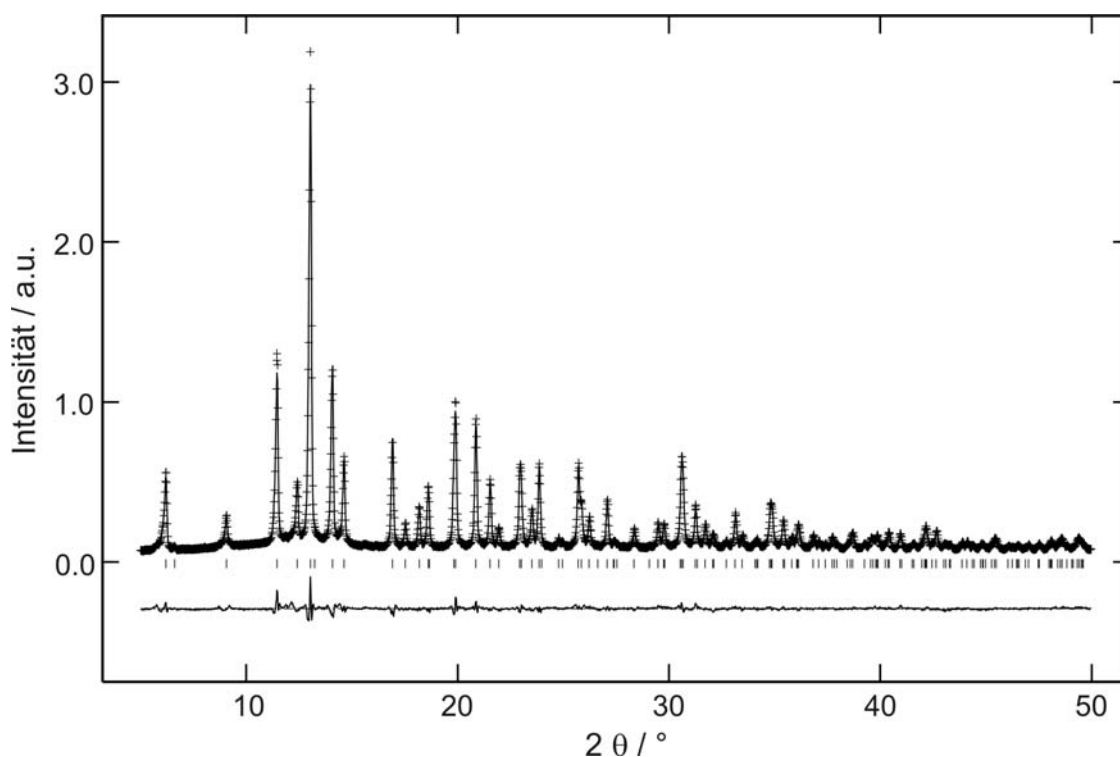
	theor.	EDX (Ø aus 8 Messungen)
Eu	55.3	52.8
Si	20.4	20.6
O	17.5	18.7
N	6.8	7.9

**Abbildung 9-13:** EDX-Spektrum von Eu<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>9</sub>N<sub>4</sub> (12 kV Beschleunigungsspannung; beschichtet mit Kohlenstoff).

### 9.2.2 Rietveldverfeinerung

Am Pulverdiffraktogramm von phasenreinem Eu<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>9</sub>N<sub>4</sub> wurde eine Rietveldverfeinerung durchgeführt, die auf den Atomkoordinaten des isotypen Ba<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>9</sub>N<sub>4</sub> basiert. <sup>[27]</sup>

Das Ergebnis ist in Abbildung 9-14 dargestellt. Tabelle 9-8 fasst die Details der Verfeinerung zusammen, während Tabelle 9-9 die verfeinerten Atomparameter auflistet.



**Abbildung 9-14:** Beobachtetes (Kreuze) und berechnetes (Linie) Röntgenpulverdiffraktogramm sowie Differenzplot und mögliche Reflexpositionen (Striche) von Eu<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>9</sub>N<sub>4</sub> (Mo-Kα<sub>1</sub>-Strahlung).

**Tabelle 9-8:** Details der Rietveldverfeinerung von Eu<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>9</sub>N<sub>4</sub>

Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	<i>P</i> 3 (Nr. 143)
Gitterparameter / pm	$a = 711.49(1)$ , $c = 656.64(2)$
Zellvolumen / 10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup>	287.866(8)
Beugungswinkelbereich (Mo-Kα <sub>1</sub> -Strahlung)	$5^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$
Anzahl Datenpunkte	4499
Anzahl beobachteter Reflexe	352
Profilparameter	14
Atomparameter	45
Gütefaktoren	$wR_p = 0.0479$ , $R_p = 0.0379$ $R_F^2 = 0.0638$ , $R_F = 0.0408$ $\chi^2 = 1.211$

**Tabelle 9-9:** Aus der Rietveldverfeinerung erhaltene Ortsparameter von Eu<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>9</sub>N<sub>4</sub>, Standardabweichungen in Klammern

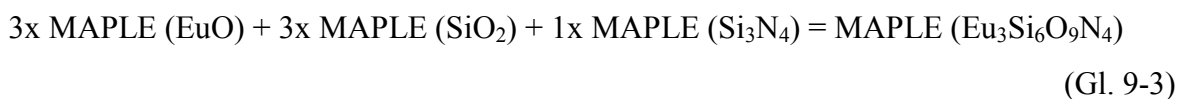
Atom	Wyck.	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U<sub>eq</sub></i>
Eu1	1 <i>c</i>	2/3	1/3	0.7616(8)	0.012(2)
Eu2	1 <i>a</i>	0	0	0.5960(9)	0.0084(9)
Eu3	1 <i>b</i>	1/3	2/3	0.7119(9)	0.019(2)
Si1	3 <i>d</i>	0.731(2)	-0.039(3)	0.059(2)	0.019(6)
Si2	3 <i>d</i>	0.918(3)	0.379(3)	0.280(3)	0.017(5)
N1	3 <i>d</i>	0.651(6)	0.081(5)	0.220(3)	0.0200 *
N2	1 <i>a</i>	0	0	0.124(3)	0.0200 *
O1	3 <i>d</i>	0.117(3)	0.466(3)	0.106(3)	0.0200 *
O2	3 <i>d</i>	0.696(5)	-0.003(6)	0.834(3)	0.0200 *
O3	3 <i>d</i>	-0.026(5)	0.365(4)	0.524(3)	0.0200 *

\* Temperaturfaktoren der leichten Atome konnten nicht stabil verfeinert werden. Sie wurden auf einen Wert von 0.02 festgesetzt.

Aufgrund der unterschiedlichen Ionenradien von Ba<sup>2+</sup> und Eu<sup>2+</sup> besitzt Ba<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>9</sub>N<sub>4</sub> eine etwas größere Elementarzelle. Die Länge des Parameters *a* erhöht sich von *a* = 711.49(1) pm in Eu<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>9</sub>N<sub>4</sub> auf 724.9(1) pm im Ba<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>9</sub>N<sub>4</sub>, was einer Zunahme von 1.8 % entspricht. Die *c*-Achse wird um 3.2 % von 656.64(2) auf 678.4(2) pm aufgeweitet. Daraus resultiert eine Volumenzunahme von ca. 6.7 % von der Europium- zur Barium-Verbindung.

### 9.2.3 MAPLE-Berechnungen an Eu<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>9</sub>N<sub>4</sub>

Die Gitterenergie-Berechnungen führen zu partiellen MAPLE-Werten, die sich im üblichen Bereich für die verschiedenen Ionen bewegen (vgl. Tabelle 9-10).<sup>[19, 90]</sup> Insgesamt ist die Übereinstimmung des Gesamt-MAPLE-Wertes für Eu<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>9</sub>N<sub>4</sub> mit 108755 kJ·mol<sup>-1</sup> mit der Summe der Edukte laut Gleichung 9-3 jedoch nicht so gut wie im Fall der analogen Barium-Verbindung, was evtl. auf die etwas ungenauere Bestimmung der Koordinaten der Anionen zurückzuführen ist.

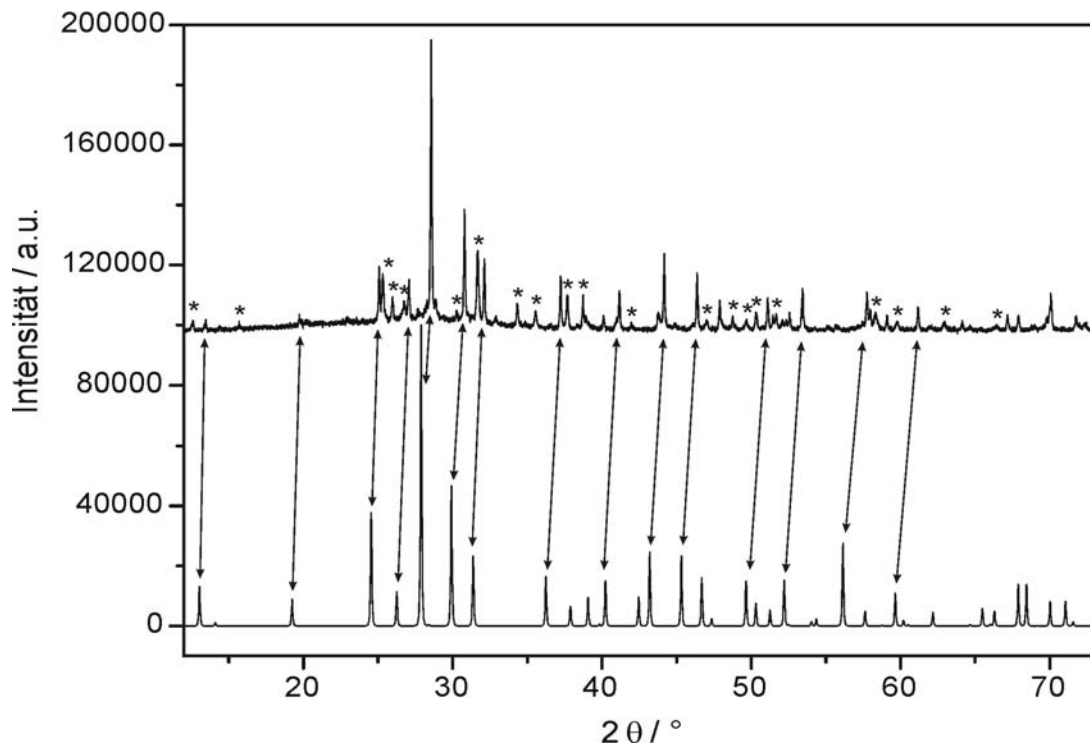


**Tabelle 9-10:** Madelung-Anteil der Gitterenergie in Eu<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>9</sub>N<sub>4</sub>. Alle MAPLE-Werte sind in kJ·mol<sup>-1</sup> angegeben.

Eu1 (+2)	1927	N1 (-3)	6818	Gesamt-MAPLE	
Eu2 (+2)	1825	N2 (-3)	6248	Eu <sub>3</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>9</sub> N <sub>4</sub>	108755
Eu3 (+2)	2224	O1 (-2)	2253	Gesamt-MAPLE	
Si1 (+4)	9178	O2 (-2)	2417	nach Gl. 9-3	110722
Si2 (+4)	9315	O3 (-2)	2203	Abweichung Δ	1.81 %

#### 9.2.4 Existiert ein isotypes Sr<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>9</sub>N<sub>4</sub>?

Wegen der Ähnlichkeit von Eu<sup>2+</sup> und Sr<sup>2+</sup> ist es zu erwarten, dass ein zu Eu<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>9</sub>N<sub>4</sub> und Ba<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>9</sub>N<sub>4</sub> isotypes Sr<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>9</sub>N<sub>4</sub> existiert. In einigen Ansätzen zur Synthese von SrSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> wurde diese Phase tatsächlich als Nebenprodukt erhalten. Abbildung 9-15 zeigt das Pulverdiffraktogramm eines Produktgemenges aus SrSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> und Sr<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>9</sub>N<sub>4</sub> im Vergleich mit dem simulierten Diffraktogramm von Ba<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>9</sub>N<sub>4</sub>. Dabei sind die Reflexe der Sr-Verbindung aufgrund der kleineren Elementarzelle ( $a = 709.8(3)$  pm,  $c = 657.9(2)$  pm,  $V = 287.0(2) \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>) zu etwas größeren Winkeln verschoben. Die Indizierung der Reflexe ist im Anhang unter Kapitel A3 aufgelistet, wobei die Abweichung der berechneten von den beobachteten Reflexpositionen im Mittel deutlich unter  $\Delta\lambda = 0.01^\circ$  liegt. Somit erscheint die Existenz von Sr<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>9</sub>N<sub>4</sub> ebenfalls gesichert.



**Abbildung 9-15:** Vergleich der Pulverdiagramme von  $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_9\text{N}_4$  (Simulation, unten) und einem Produktgemenge (oben) bestehend aus  $\text{Sr}_3\text{Si}_6\text{O}_9\text{N}_4$  und  $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  (\*). Einige korrespondierende Reflexe beider isotypen Phasen  $\text{M}_3\text{Si}_6\text{O}_9\text{N}_4$  (M = Sr, Ba) sind mit Pfeilen gekennzeichnet.

## 10 HRTEM-Untersuchungen des Oxonitridosilicats $\text{EuSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$

### 10.1 Grundlagen zur TEM-Analytik

#### 10.1.1 Betriebsarten des TEM

Mit dem Transmissionselektronenmikroskop kann in zwei verschiedenen Betriebsmodi gearbeitet werden. Zum einen können Elektronenbeugungsbilder von ausgewählten Bereichen des Kristalls im SAD-Modus (*selected area diffraction*) aufgenommen werden. Andererseits kann man Hochauflösungsabbildungen im HRTEM-Modus (*high resolution transmission electron microscopy*) erhalten, wobei die Abbildung der Fourier-Transformierten der Beugung entspricht.<sup>[139]</sup> So kann ein direktes Bild der Atomanordnung erhalten werden. Die beiden Betriebsarten werden durch einen unterschiedlichen Abstand der Beobachtungsebene von der Objektivlinse realisiert.

Das maximale Auflösungsvermögen des Mikroskops hängt von der Wellenlänge  $\lambda$  des Elektronenstrahls ab. Je höher die Beschleunigungsspannung, umso kürzer ist die Wellenlänge, die sich aus der De-Broglie-Beziehung (Gl. 10-1) berechnen lässt. Bei der verwendeten Beschleunigungsspannung von 300 kV ergibt sich ein Wert von  $\lambda = 1.9687 \text{ pm}$ .<sup>[140]</sup> Im HRTEM-Modus wurde maximal mit 550.000-facher Vergrößerung gearbeitet.

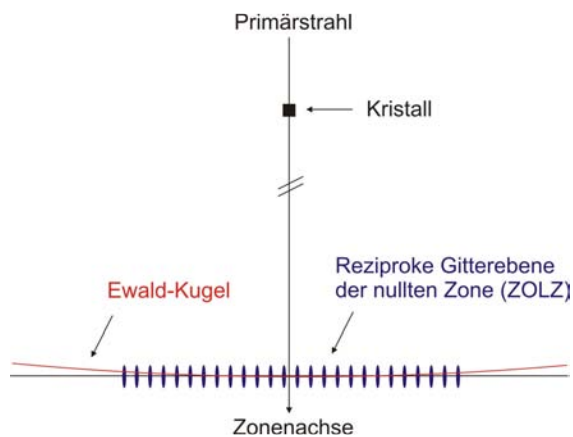
$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{m \cdot v} \quad (\text{Gl. 10-1})$$

$h$  = Planck'sches Wirkungsquantum ( $6.62618 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ ),  $p$  = Impuls,  $m$  = Masse des Elektrons ( $9.10953 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$ ),  $v$  = Geschwindigkeit

#### 10.1.2 Elektronenbeugung

Aufgrund der geringen Wellenlänge besitzt die zur Beschreibung des Beugungsphänomens betrachtete Ewald-Kugel einen sehr großen Radius  $r$ , da  $r = 1 / \lambda$  gilt. Durch die dementsprechend geringe Krümmung der Kugel kommt es im Gegensatz zur Röntgenbeugung dazu, dass sehr viele Reflexe gleichzeitig angeregt werden (vgl. Abbildung 10-1). Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn der bestrahlte Kristall in der Durchstrahlrichtung

sehr dünn ist, da in diesem Fall die reziproken Gitterpunkte in Strahlrichtung, also senkrecht zur Ewaldkugel, verbreitert sind. Die unterschiedlichen Ebenen des reziproken Raums senkrecht zum Strahl werden als Laue-Zonen bezeichnet, wobei die vom Primärstrahl und der Ewaldkugel geschnittene Ebene der nullten Laue-Zone entspricht (*zero order Laue zone* = ZOLZ).



**Abbildung 10-1:** Schematische Darstellung der Ausdehnung von Ewaldkugel und reziproken Gitterpunkten bei der Elektronenbeugung.

Vorraussetzung für die kinematische Beschreibung der Beugung sind elastische Beugung und geringe Beugungswinkel der Elektronenwelle. Dabei wird angenommen, dass die Elektronen nur einmal am Kristallpotential gebeugt werden. Die mit dieser Theorie vorhersagbare Intensitätsverteilung der Beugungsbilder stimmt also nur dann gut mit den experimentellen überein, wenn die untersuchte Probe nur einige Elementarzellen dick ist. Ansonsten treten zunehmend durch Mehrfachbeugung verursachte dynamische Effekte auf. Um die Intensitätsverteilungen bei dickeren Proben zu simulieren, ist die Anwendung der sehr viel komplizierteren dynamischen Beugungstheorie nötig.<sup>[141]</sup> Allgemein führt Mehrfachstreuung an sehr dicken Proben dazu, dass beinahe alle Reflexe die gleiche Intensität aufweisen.

Aus den Beugungsbildern lässt sich feststellen, ob in dem untersuchten Bereich Fehlordnung bzw. nur kurzreichweitige Ordnung vorhanden ist. Dies zeigt sich durch zusätzlich zu den scharfen Reflexen auftretende diffuse Intensitäten. Etwaige Zwillingsbildung oder anders geartete Verwachsungen erkennt man an einer Überlagerung verschiedener Beugungsbilder.



### 10.1.3 Hochauflösung

In den Hochauflösungsabbildungen lassen sich nur schwache Intensitätsunterschiede erkennen. Um die im Phasenkontrast enthaltenen Informationen zu extrahieren, wird eine gezielte Phasenverschiebung vorgenommen. Die sog. Kontrasttransferfunktion gibt für die einzelnen Reflexe in der entsprechenden Beugungsebene das Vorzeichen der Phasenverschiebung und die Gewichtung der Amplitude an. Dadurch wird bestimmt, welche Fourier-Komponente welchen Anteil an der in der Bildebene entstehenden Hochauflösungsabbildung hat. Die Phasenverschiebung wird durch Defokussierung der Objektivlinse und Ausnutzen der sphärischen Aberration der Linse erreicht, die durch die sphärische Aberrationskonstante  $C_s$  beschrieben wird. Beim sog. Scherzer'schen Defokus  $\varepsilon_{\text{Scherzer}}$  stellen die aufgenommenen Hochauflösungsbilder im Idealfall eine direkte Abbildung des projizierten Potentials, also der Summe der Kernpotentiale, dar. Alle „Löcher“ bei Betrachtung der Struktur entlang einer bestimmten Raumrichtung, also die Minima des projizierten Potentials, sind als helle Punkte zu sehen. <sup>[141]</sup>  $\varepsilon_{\text{Scherzer}}$  lässt sich aus der sphärischen Aberrationskonstante und der Wellenlänge berechnen (Gleichung 10-2). Der Scherzer'sche Defokuswert liegt bei den hier verwendeten Einstellungen bei -55 nm.

$$\varepsilon_{\text{Scherzer}} = - \left[ \left( \frac{4}{3} \right) C_s \cdot \lambda \right]^{1/2} \quad (\text{Gl. 10-2})$$

Aus den Hochauflösungsabbildungen können direkt Informationen über Realstruktureffekte erhalten werden. Die Aufnahmen werden bei verschiedenen Defokuswerten  $\Delta f$  aufgenommen und mit Simulationen für verschiedene Schichtdicken  $t$  verglichen. Verschiedene  $\Delta f$ -Werte ermöglichen dabei sozusagen eine Tiefenauflösung und somit mehr Informationen als eine einfache Projektion. Dadurch ist es möglich, Informationen über die Atomlagen in der Kristallstruktur zu erhalten. Zur Bestimmung des Defokuswertes muss bekannt sein, entlang welcher Zonenachse die Abbildung aufgenommen wurde. Sie wird entweder aus einem zusätzlich aufgenommenen Beugungsbild oder aus der aus der Hochauflösungsabbildung berechneten Fourier-Transformierten bestimmt.

Durch Modifizierung der Fourier-Transformierten kann der Kontrast einer Hochauflösungsabbildung verbessert werden. So können Filter angewandt werden, die beispielsweise das Untergrundrauschen minimieren. Andererseits können diffuse Anteile zwischen den

Gitterpunkten ausgeblendet werden, um die Periodizität der Struktur bei undeutlichen Aufnahmen klarer hervorzuheben.

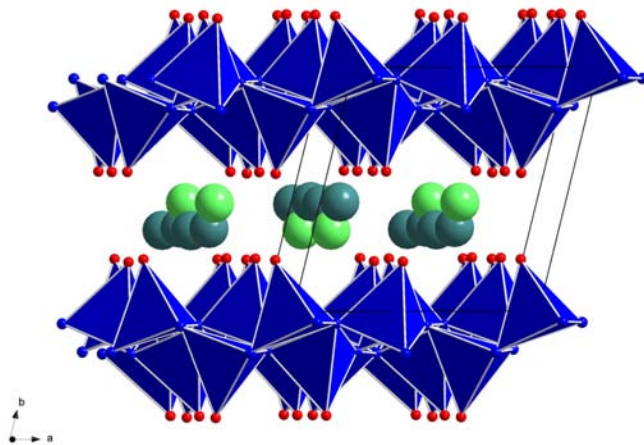
Die Multi-slice-Methode <sup>[142]</sup> erlaubt schließlich bei bekanntem Strukturmodell und vorgegebener Kristalldicke die Simulation hochaufgelöster Abbildungen bei verschiedenen Defokuswerten. Durch Vergleich dieser Abbildungen mit den gemessenen Hochauflösungsaufnahmen kann der experimentelle Defokuswert der Abbildung bestimmt werden. So wird ermittelt, ob Maxima des Potentials, also vor allem schwere Atome, als helle oder dunkle Punkte in der hochaufgelösten Abbildung erscheinen. Der direkte Vergleich von Messung und Simulation in einem Bild zeigt überdies die Übereinstimmung von Strukturmodell und realer Atomanordnung an.

## 10.2 Realstrukturphänomene und deren Auswirkungen auf die Kristallstrukturanalyse von $\text{EuSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$

### 10.2.1 Problemstellung

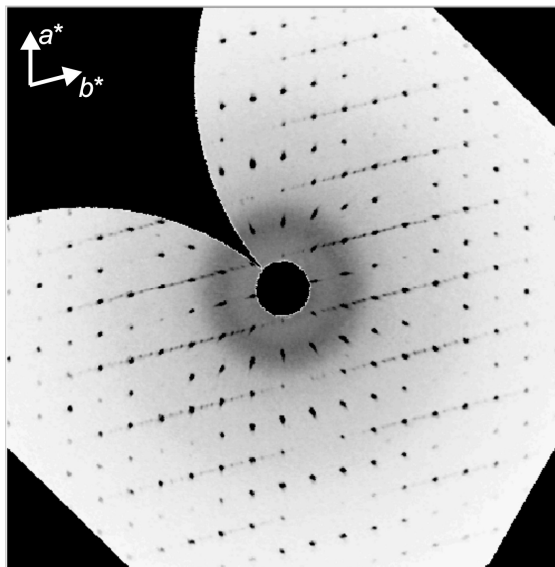
Die Kristallstruktur des Oxonitridosilicats  $\text{EuSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  wurde bereits ansatzweise durch Höpfe beschrieben. Die Verbindung ist isotyp zu  $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ , einem Wirtsmaterial, das für die Verwendung als Leuchtstoff interessant ist (vgl. Kapitel 12.1). <sup>[90]</sup> Die Isotypie der beiden Strukturen und die ähnliche Größe von  $\text{Eu}^{2+}$  und  $\text{Sr}^{2+}$  ermöglicht es, eine lückenlose Mischkristallreihe  $\text{Sr}_x\text{Eu}_{1-x}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$  mit  $x = 0 - 1$  zu synthetisieren. <sup>[132]</sup> Es handelt sich wie bei  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  (Kapitel 8) um Schichtsilicate mit gewellten Schichten, die aus jeweils über drei N-Atome verknüpften  $\text{SiON}_3$ -Tetraedern bestehen. Die Metall-Ionen werden zwischen den Schichten hauptsächlich von Sauerstoff koordiniert. Die Strukturen des Calcium- und des Europiumsilicats sind zueinander jedoch nicht isotyp.  $\text{EuSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  kristallisiert triklin in der Raumgruppe  $P1$  ( $a = 709.8(2)$  pm,  $b = 725.6(2)$  pm,  $c = 726.9(2)$  pm,  $\alpha = 88.78(3)^\circ$ ,  $\beta = 84.79(2)^\circ$ ,  $\gamma = 75.95(2)^\circ$ ).

Die Strukturlösung und -verfeinerung ( $R1 = 0.088$ ,  $wR2 = 0.132$  für alle Daten) ergab bei früheren Untersuchungen ein fehlgeordnetes Strukturmodell mit hohen Restelektronendichten in der Differenz-Fourier-Synthese. <sup>[90]</sup> Die Splitpositionen für zwei kristallographisch unterschiedliche Eu-Atome sind in Abbildung 10-2 eingezeichnet.



**Abbildung 10-2:** Kristallstruktur von  $\text{EuSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  nach [90]. Die jeweils zu einer Domäne gehörigen Eu-Atome sind dunkel- bzw. hellgrün dargestellt; N blau, O rot. Die  $\text{SiON}_3$ -Tetraeder sowie die Elementarzelle sind eingezeichnet (Blick etwa entlang  $[001]$ ).

Eine genauere Betrachtung der Röntgenbeugungsbilder einer erneuten IPDS-Messung zeigte entlang  $[010]^*$  deutliche Zusatzreflexe, die nicht auf der Basis der Elementarzelle indiziert werden konnten. Abbildung 10-3 zeigt eine Beugungsaufnahme der  $hk0$ -Ebene, in der die schwächeren Zwischenreflexe klar zu erkennen sind. Zusätzliche diffuse Streifen in derselben Richtung deuteten auf eine Art Stapelfehlordnung der Schichten hin.

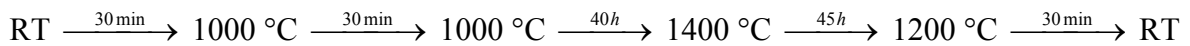


**Abbildung 10-3:** Aus der IPDS-Messung berechnetes Röntgenbeugungsbild des  $\text{EuSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ -Kristalls in der  $hk0$ -Ebene. Zwischen den scharfen Bragg-Reflexen sind in jeder zweiten Reihe entlang  $[100]^*$  drei schwächere Reflexe zu sehen, die zusätzlich durch einen diffusen Streifen verbunden sind.

Zur Aufklärung der Fragen bzgl. der Kristallstruktur von  $\text{EuSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  wurden Untersuchungen mittels der Transmissionselektronenmikroskopie durchgeführt.

### 10.2.2 Darstellung von $\text{EuSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$

Für die weiterführenden TEM-Untersuchungen wurde eine Pulverprobe von  $\text{EuSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  im Hochfrequenzofen unter Stickstoffatmosphäre hergestellt. Dazu wurden 176.0 mg (0.5 mmol)  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  mit 116.3 mg (2.0 mmol) „ $\text{Si}(\text{NH})_2$ “ vermischt und der folgenden Temperaturbehandlung unterzogen:

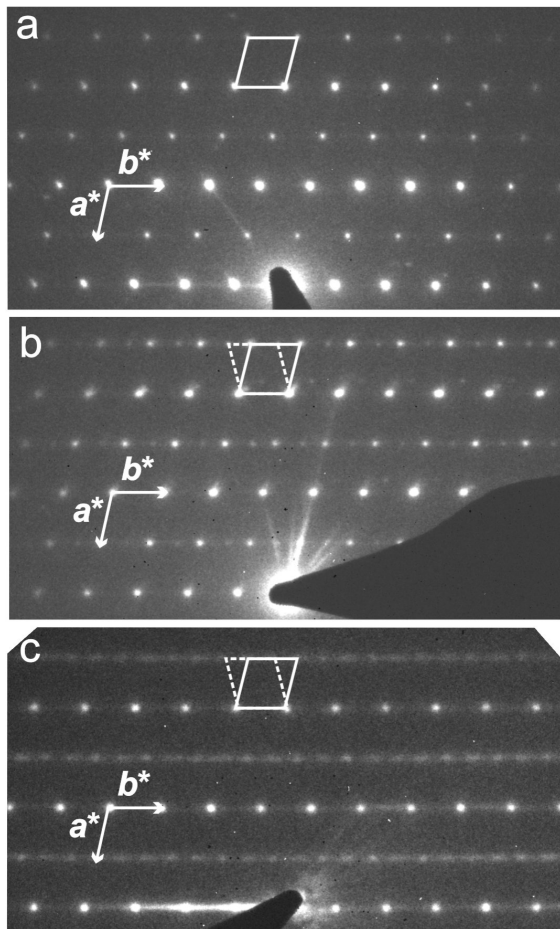


EDX- sowie Elementaranalyse des gelben pulverförmigen Produkts bestätigte die Summenformel  $\text{EuSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ : 268.16 amu; Eu 55.3 (ber. 56.7), Si 21.1 (20.9), O 11.5 (11.9), N 12.4 (10.5) Gewichts-%.

### 10.2.3 Ergebnisse der TEM-Untersuchungen

#### 10.2.3.1 Elektronenbeugung und Verzwillingung

Im Zuge der Untersuchungen wurden Beugungsbilder von 28 Kristalliten aufgenommen. Einige zeigten die schon aus der Röntgenbeugung bekannten diffusen Streifen, bei den meisten konnten jedoch ausschließlich scharfe Reflexe beobachtet werden. Dabei war es jedoch zumeist nicht möglich, komplette Kippserien, also mehrere bei unterschiedlichen Kippwinkeln aufgenommene Beugungsbilder eines Kristalls mit der oben erwähnten Elementarzelle zu indizieren. Viele Kristallite zeigten das Phänomen der Verzwillingung, das mit dem Zwillingsgesetz  $(-1 \ 0 \ 0, -\frac{1}{2} \ 1 \ 0, 0 \ 0 \ -1)$  beschrieben werden kann, was einer  $180^\circ$ -Drehung um  $[010]^*$  bzw. um  $[\bar{1}40]$  entspricht. Abbildung 10-4 zeigt Elektronenbeugungsbilder, die sowohl von einem unverzwilligten Individuum (a) als auch von zwei weiteren Kristalliten stammen, bei denen beide Zwillingsdomänen zu erkennen sind (b, c).



**Abbildung 10-4:** Elektronenbeugungsbilder verschiedener  $\text{EuSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ -Kristallite, Zonenachse  $[001]$ . In (a) ist die Elementarmasche angegeben, in (b) und (c) ist sie für beide Zwillingsdomänen eingezeichnet.

Diese Art der pseudomerohedrischen Verzwillingung ist möglich, da der reziproke Winkel  $\alpha^* = 90.03(2)^\circ$  beträgt. Somit können Reflexe mit  $h = 2n$  komplett überlappen, während Schichten ( $hkl$ ) mit  $h = 2n + 1$  zusätzliche Reflexe aufweisen, die von dem anderen Zwillingsindividuum stammen. Alle Reflexe beider Domänen lassen sich mit einem monoklinen  $C$ -zentrierten Gitter mit  $a = 709$  pm,  $b = 2810$  pm,  $c = 726$  pm und  $\beta = 95.2^\circ$  indizieren, wobei diese Superzelle in etwa die vierfache Größe der realen Elementarzelle besitzt. Ein vergleichbares Zwillingsphänomen wurde für die Verbindung  $\text{Ce}_4\text{Br}_3\text{C}_4$  beschrieben.<sup>[143]</sup> Das Boridcarbid, das in der ebenfalls triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  kristallisiert, weist eine Zwillingsbildung nach dem gleichen Zwillingsgesetz wie  $\text{EuSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  auf.

Die diffuse Streuung, die in manchen untersuchten Kristallen auftrat (vgl. Abbildung 10-4 (c)), kann in den meisten Fällen mit der Existenz von Zwillingsdomänen erklärt werden, da nur diejenigen Reflexe diffus erscheinen, die nicht gleichzeitig beiden Domänen angehören. Die diffuse Streuung, die im Röntgenbeugungsexperiment beobachtet wurde, wird also nicht durch intrinsische Fehlordnung, sondern durch einen großen Anteil an vorhandenen Zwillingsgrenzen, bedingt durch sehr kleine Domänengrößen, hervorgerufen.

Neben der beschriebenen Verzwillingung konnten bei einzelnen Kristalliten weitere Zwillingsgrenzen und Fehlordnungphänomene mittels Elektronenbeugung identifiziert werden. Weitere Abbildungen dazu sind im Anhang unter Abschnitt A4 zusammengestellt.

### 10.2.3.2 Kristallstrukturanalyse unter Einbeziehung des Zwillingsgesetzes

Die Kristallstruktur wurde zunächst mit Direkten Methoden gelöst, wobei die Verzwillingung vorerst unberücksichtigt blieb. Die schwachen diffusen Streifen wurden im Hinblick auf die Verfeinerung vernachlässigt, da sie nur aus einem verschwindend geringen Anteil in Bezug auf das ansonsten geordnete Kristallvolumen resultierten und die Intensitäten der Bragg-Reflexe nicht signifikant beeinflussten. Im Laufe der Verfeinerung wurde das Zwillingsgesetz  $(-1\ 0\ 0, -\frac{1}{2}\ 1\ 0, 0\ 0\ -1)$  mit einbezogen. Dies hatte zur Folge, dass die ursprünglich vorhandenen Splitpositionen der Eu-Atome (vgl. Abbildung 10-2) nicht mehr auftraten. Auch andere Anzeichen für Fehlordnung waren nicht vorhanden. Tabelle 10-1 listet die Ergebnisse der Kristallstrukturverfeinerung auf. Dabei erkennt man unter anderem, dass sich die Restelektronendichten nun in einem akzeptablen Bereich befinden und die *R*-Werte ebenfalls deutlich niedriger sind als in der ursprünglichen Verfeinerung.

Die Eu- und Si-Atome konnten anisotrop verfeinert werden. Tabelle 10-2 listet die verfeinerten Ortsparameter und die äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter auf, während Tabelle 10-3 die anisotropen thermischen Auslenkungsparameter der Eu- und Si-Atome zusammenfasst.

**Tabelle 10-1:** Ergebnisse der Zwillingsverfeinerung von  $\text{EuSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ 

Summenformel	$\text{EuSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$
Molare Masse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	268.16
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, $P1$ (Nr. 1)
Diffraktometer	STOE IPDS
Strahlung $\lambda$ / pm	71.073 (Mo-K $\alpha$ )
Kristallgröße / $\text{mm}^3$	$0.185 \times 0.033 \times 0.026$
Gitterparameter / pm, °	$a = 709.5(1)$ , $\alpha = 88.69(2)$ $b = 724.6(1)$ , $\beta = 84.77(2)$ $c = 725.6(1)$ , $\gamma = 75.84(2)$
Zellvolumen / $10^6 \text{ pm}^3$	360.19(9)
Anzahl Formeleinheiten $Z$	4
Röntgenogr. Dichte $\rho$ / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	4.945
$F(000)$	484
Absorptionskoeff. $\mu$ / $\text{mm}^{-1}$	17.906
Temperatur / K	295(3)
Messbereich	$3.61^\circ \leq \theta \leq 32.56^\circ$
gemessene Reflexe	4551
beobachtete Reflexe	3145 ( $F_o^2 \geq 2\sigma(F_o^2)$ )
Absorptionskorrektur	semi-empirisch
min. / max. Transmission	0.50 / 0.63
verfeinerte Parameter	175
min. / max. Restelektronendichte / $\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	-2.306 / 2.272
Flackparameter	-0.06(3)
GooF	0.919
$R1$ / $wR2$ (alle Daten)	0.0631 / 0.0839
$R1$ / $wR2$ ( $F_o^2 \geq 2\sigma(F_o^2)$ )	0.0386 / 0.0777
Wichtungsschema	$w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (0.0462 P)^2$ $P = [\text{Max}(0, F_o^2) + 2 F_c^2] / 3$

**Tabelle 10-2:** Verfeinerte Ortsparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter  $U_{eq}$  /  $\text{Å}^2$  von  $\text{EuSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ , Standardabweichungen in Klammern

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{eq}$
Eu1	0.1604(2)	0.1212(2)	0.0657(2)	0.0097(3)
Eu2	0.6387(2)	0.2279(2)	0.3164(2)	0.0097(3)
Eu3	0.1495(2)	0.1100(2)	0.3164(2)	0.0091(3)
Eu4	0.6257(2)	0.2166(2)	0.8087(2)	0.0096(3)
Si1	0.4719(7)	-0.2256(7)	0.7410(7)	0.0065(8)
Si2	0.3648(7)	-0.5649(7)	0.0827(7)	0.0061(8)
Si3	-0.2265(7)	0.5702(7)	-0.0072(7)	0.0069(9)
Si4	0.9769(7)	-0.2328(7)	0.2472(7)	0.0062(9)
Si5	0.0591(7)	-0.2314(7)	0.8330(7)	0.0065(8)
Si6	0.5565(7)	-0.2230(7)	0.3304(7)	0.0061(8)
Si7	0.2748(7)	-0.4390(7)	0.4947(7)	0.0062(9)
Si8	0.8565(7)	-0.5679(7)	0.5810(7)	0.0055(8)
O1	0.376(3)	0.344(2)	0.073(3)	0.007(3)
O2	0.411(3)	-0.005(3)	-0.193(3)	0.012(3)
O3	0.956(2)	-0.015(2)	0.317(3)	0.008(3)
O4	-0.169(2)	0.350(2)	0.056(2)	0.005(3)
O5	-0.035(3)	-0.011(3)	-0.174(3)	0.017(4)
O6	0.428(2)	-0.010(2)	0.318(2)	0.006(3)
O7	0.825(3)	0.356(2)	0.568(2)	0.009(3)
O8	0.367(3)	0.346(3)	0.569(3)	0.013(4)
N1	0.540(2)	-0.382(2)	0.918(2)	0.010(2)
N2	0.640(2)	-0.264(2)	0.552(2)	0.010(2)
N3	0.146(2)	-0.276(2)	0.052(2)	0.008(2)
N4	0.043(2)	-0.398(2)	-0.578(2)	0.007(2)
N5	0.918(2)	-0.386(2)	0.800(2)	0.008(2)
N6	0.762(2)	-0.268(2)	0.175(2)	0.007(2)
N7	0.262(2)	-0.275(2)	0.669(2)	0.006(2)
N8	0.424(2)	0.607(2)	0.301(2)	0.008(2)



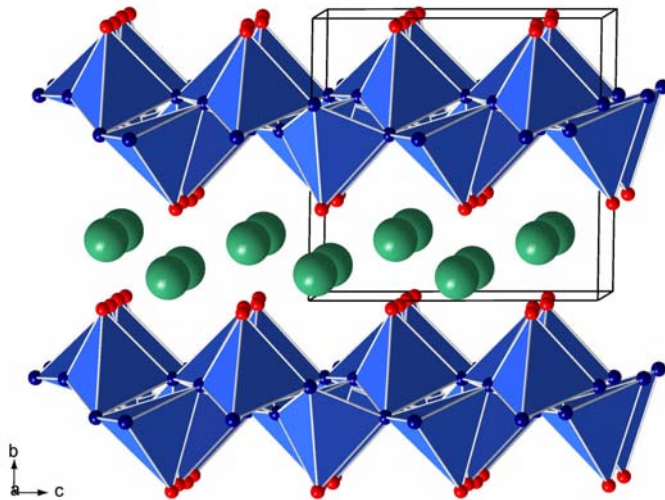
**Tabelle 10-3:** Anisotrope thermische Auslenkungsparameter /  $\text{\AA}^2$  der Eu- und Si-Atome in  $\text{EuSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ , Standardabweichungen in Klammern

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Eu1	0.0088(4)	0.0109(6)	0.0098(5)	-0.0011(4)	0.0014(5)	-0.0038(4)
Eu2	0.0092(5)	0.0102(6)	0.0096(5)	0.0008(4)	0.0006(5)	-0.0024(4)
Eu3	0.0084(4)	0.0097(6)	0.0086(5)	0.0002(4)	0.0004(5)	-0.0017(4)
Eu4	0.0098(5)	0.0099(6)	0.0090(5)	0.0003(4)	0.0014(5)	-0.0031(4)
Si1	0.002(2)	0.008(2)	0.009(2)	-0.001(2)	0.001(2)	-0.001(2)
Si2	0.003(2)	0.005(2)	0.009(2)	-0.002(2)	0.001(2)	0.000(2)
Si3	0.007(2)	0.008(2)	0.005(2)	-0.001(2)	0.002(2)	-0.001(2)
Si4	0.007(2)	0.009(2)	0.004(2)	-0.000(2)	0.000(2)	-0.005(2)
Si5	0.005(2)	0.009(2)	0.006(2)	-0.002(2)	-0.000(2)	-0.002(2)
Si6	0.006(2)	0.009(2)	0.002(2)	0.001(2)	-0.001(2)	-0.002(2)
Si7	0.007(2)	0.008(2)	0.004(2)	-0.001(2)	0.003(2)	-0.002(2)
Si8	0.004(2)	0.008(2)	0.004(2)	0.001(2)	0.001(2)	-0.003(2)

### 10.2.3.3 Kristallstrukturbeschreibung

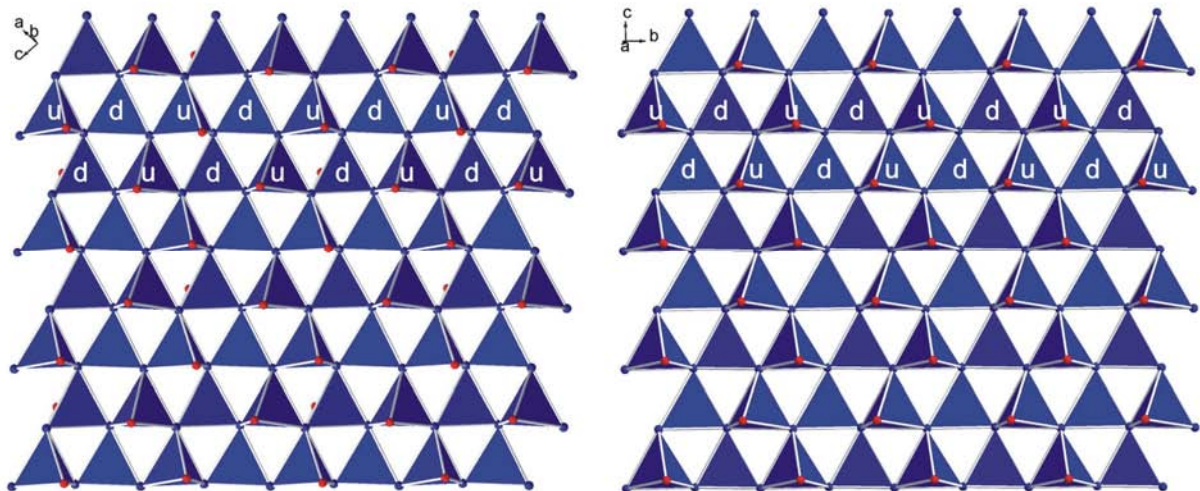
Die Kristallstruktur von  $\text{EuSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  ist in Abbildung 10-5 dargestellt. Die Eu-Atome bilden eine gewellte hexagonale Schicht aus, wobei alle Eu-Atome ähnlich wie die Ca-Atome in  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  von sechs O-Atomen verzerrt trigonal prismatisch umgeben sind ( $d_{\text{Eu-O}} = 247(3) - 275(2)$  pm; vgl. hierzu zum Vergleich auch Abbildung 8-5 in Kapitel 8.3.3). Dabei ist hier ebenfalls jeweils eine Seite des Prismas von einem N-Atom überkappt ( $d_{\text{Eu-N}} = 280(2) - 293(2)$  pm).

Die Bindungslängen  $\text{Si-O}^{[1]}$  betragen zwischen 158(3) und 163(3) pm, die Abstände von Si zu den dreifach verbrückenden N-Atomen liegen bei 171(2) bis 177(2) pm. Die Winkel an den N-Atomen haben Werte von  $113.7(8)^\circ$  bis  $122.5(8)^\circ$ .



**Abbildung 10-5:** Kristallstruktur von  $\text{EuSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ , Blick etwa entlang  $[100]$ . Die Elementarzelle und die  $\text{SiON}_3$ -Tetraeder sind eingezeichnet; Eu grün, O rot, N blau.

Die topologische Anordnung der Tetraeder in  $\text{EuSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  ist wie in  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  mit der Raumnetzstruktur von  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  (Sinoit) vergleichbar. Allerdings stimmt die Ausrichtung der Tetraederspitzen (u für *up*, d für *down*) in  $\text{EuSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  *exakt* mit der von Sinoit überein (vgl. Abbildung 10-6), während  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  entlang einer Richtung zwar die gleiche Abfolge udud... aufweist (vgl. Abbildung 8-6 in Kapitel 8.3.3), entlang der zweiten jedoch eine andere Periode besitzt (uuuddd... gegenüber uudd... in Sinoit).

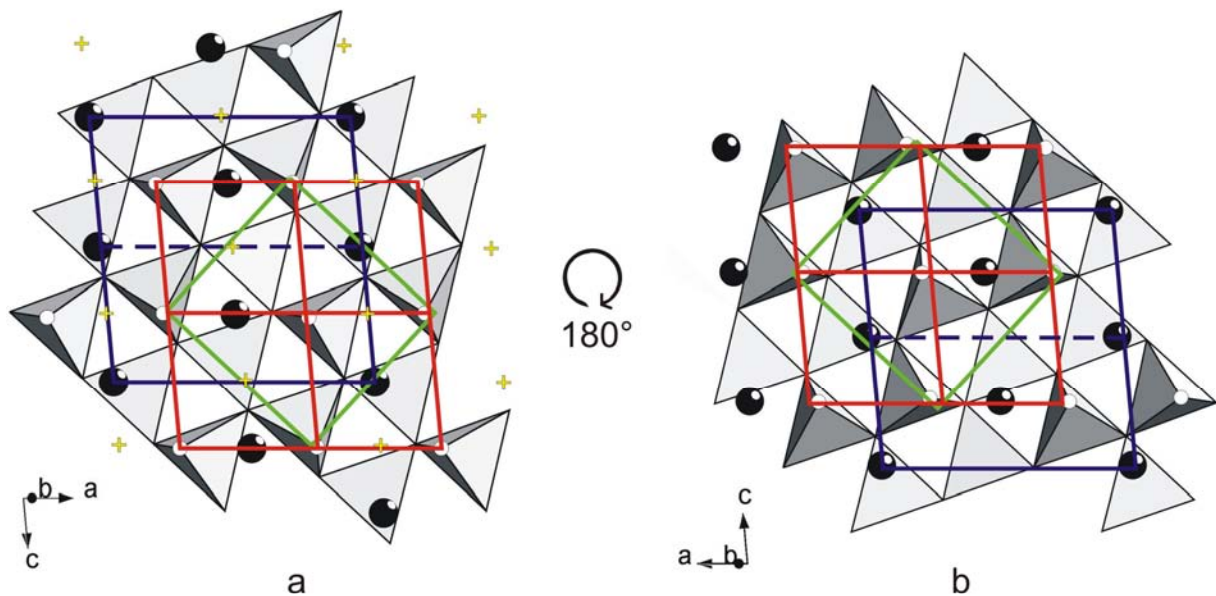


**Abbildung 10-6:** Anordnung der Tetraeder innerhalb einer Schicht in  $\text{EuSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  (links, Blick etwa entlang  $[010]$ ) und in  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  (rechts, Blick entlang  $[100]$ ); O rot, N blau. Die Ausrichtung der Tetraederspitzen (u, d) ist angegeben.

Innerhalb einer gewellten Tetraederschicht in  $\text{EuSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  ist kein Inversionszentrum enthalten. Da alle Schichten in derselben Orientierung vorliegen, kann auch kein

Inversionszentrum in der Struktur vorhanden sein. Die verzerrt hexagonale Teilstruktur der Eu-Atome kann mit einer kleineren zentrosymmetrischen Elementarzelle beschrieben werden. In Kombination mit den silicatischen Schichten, die Pseudotranslationssymmetrie besitzen (Abbildung 10-7 a), ist die Beschreibung der Gesamtstruktur jedoch nur in der oben angegebenen triklinen Zelle möglich, wobei nur die Raumgruppe  $P1$  in Betracht kommt.

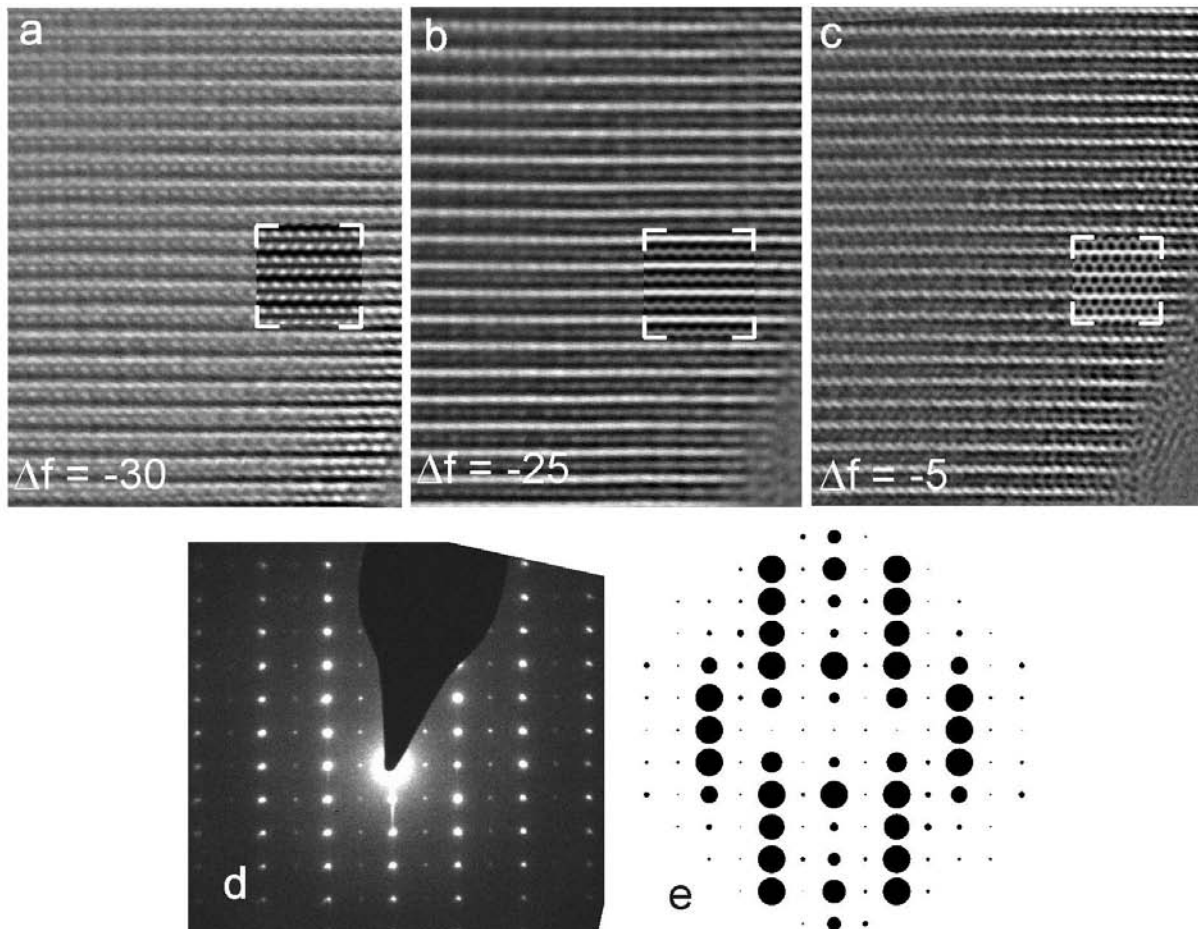
Abbildung 10-7 macht deutlich, warum Verzwillingung und Fehlordnungsphänomene in  $\text{EuSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  so leicht möglich sind. Die Sauerstoffatome einer Silicatschicht, die die Eu-Atome koordinieren, bilden ein leicht verzerrt planares Gitternetz aus, das nach einer  $180^\circ$ -Drehung um die  $[010]^*$ -Richtung eine fast identische Position einnimmt (rotes Gitter in Abbildung 10-7). Die  $[010]^*$ -Achse steht dabei senkrecht auf den Schichten. Somit können die O-Atome einer *gedrehten* Schicht in beinahe derselben Art und Weise wie die *ursprüngliche* die Eu-Atome koordinieren.



**Abbildung 10-7:** Schichten in  $\text{EuSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ , Blick entlang  $[010]^*$ . a) Darstellung einer einzelnen Silicatschicht (die kleinste sich wiederholende Einheit ist durch das grüne Viereck gekennzeichnet) und der darauf folgenden Schicht aus Eu-Atomen (pseudohexagonales Netz aus schwarzen Kugeln). Die Elementarzelle ist mit dunkelblauen Linien eingezeichnet, wobei die Pseudotranslation im Eu-Netz durch die gestrichelte blaue Linie verdeutlicht ist. Die gelben Kreuze markieren die alternativen Eu-Positionen (vgl. Text). b) Durch eine Drehung um  $180^\circ$  in der Papierebene resultiert eine vergleichbare Atomanordnung. Die O-Atome (weiß) bilden dabei ein verzerrtes Gitternetz (gekennzeichnet durch die roten Linien), welches eine zur Ausgangsposition in a) sehr ähnliche Orientierung aufweist. Die Tetraederschicht an sich hat vor und nach der Drehung jedoch eine unterschiedliche Anordnung.

## 10.2.3.4 Auswertung der Hochauflösungsabbildungen

Zur Untersuchung von Realstruktureffekten eignen sich die hochaufgelösten direkten Abbildungen der Kristallstruktur besonders gut. Die HRTEM-Abbildungen mit verschiedenen Zonenachsen und Defokuswerten stimmen gut mit Simulationen überein, die auf Basis des aus Röntgendaten erhaltenen Strukturmodells erstellt wurden (vgl. Abbildung 10-8). Weitere ungestörte Abbildungen der Zonenachsen  $[001]$  und  $[1-10]$  sind im Anhang abgebildet.

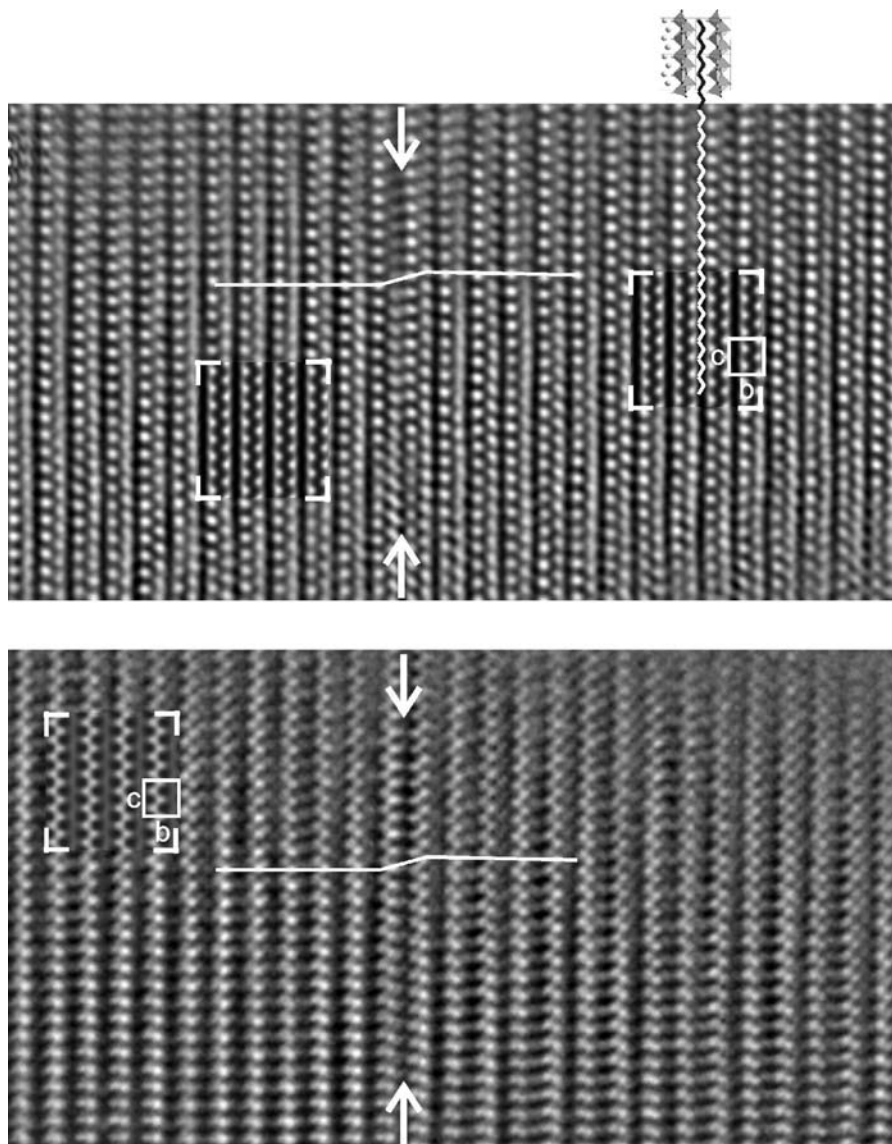


**Abbildung 10-8:** a, b, c: Ungestörte Kippserie eines Kristalls von  $\text{EuSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  bei unterschiedlichen Defokuswerten ( $\Delta f$ ) mit Bildsimulationen (Multi-slice-Methode,  $t = 2.8 \text{ nm}$ ), Zonenachse  $[100]$ ; d: zugehöriges Beugungsbild; e: Simulation des Beugungsbildes.

Einige der Kristalle weisen Stapelfehlordnung oder Zwillingsgrenzen auf. Abbildung 10-9 zeigt die Hochauflösungsabbildung eines Kristallbereiches unter zwei verschiedenen Defokuswerten. Da das obere Bild bei einem  $\Delta f$ -Wert nahe des Scherzer'schen Defokus aufgenommen wurde, kann hier die Abbildung direkt mit der Kristallstrukturprojektion

korreliert werden. So entsprechen hier die dunklen Punkte Eu-Atomen, die bei einer Projektion entlang [100] zickzackförmig angeordnet sind.

Die markierte Grenze in Abbildung 10-9 kommt durch eine Verschiebung der beiden Teilbereiche um  $c/4$  zustande, die mit einer Verlagerung der pseudo-hexagonalen Eu-Schicht erklärt werden kann. Die Eu-Atome nehmen in der neuen Anordnung eine ähnliche Position relativ zur Tetraederschicht ein, was in Abbildung 10-7 a durch die gelben Kreuze markiert ist. Da sich die Silicatschicht ebenfalls wieder durch die oben diskutierte  $180^\circ$ -Drehung anpassen kann, können diese Baufehler sowohl Zwillings- als auch Antiphasengrenzen darstellen.



**Abbildung 10-9:** Hochauflösungsabbildung eines  $\text{EuSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ -Kristallites, Zonenachse [100]. Die Pfeile markieren die Zwillingsgrenze, die Einsätze zeigen Simulationen (Multi-slice-Methode,  $t = 2.8 \text{ nm}$ ; oben:  $\Delta f = -35 \text{ nm}$ , unten:  $\Delta f = +5 \text{ nm}$ ). Die Zickzacklinie verdeutlicht die Position der Eu-Atome, illustriert durch das Strukturbild (oben rechts). Die Abbildung wurde von einer keilförmigen Kristallkante mit steigender Dicke aufgenommen, sodass die Simulationen nur in bestimmten Bereichen gut übereinstimmen. Die Elementarzelle ist eingezeichnet.

### 10.3 $\text{Eu}_5\text{Cl}(\text{SiO}_4)_3$ – ein gemischtvalentes Seltenerdsilicathalogenid

#### 10.3.1 *Forschung an Silicathalogeniden*

Bei Versuchen, für eine Kristallstrukturanalyse ausreichend große Einkristalle des Oxonitridosilicats  $\text{EuSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  herzustellen, wurde neben Veränderungen am Temperaturprogramm auch die Möglichkeit der Kristallzucht mit Hilfe von Flussmitteln in Betracht gezogen. Hierbei kamen vor allem Halogenide wie  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$  oder  $\text{BaCl}_2$  zum Einsatz. <sup>[144]</sup> Dabei konnten Kristalle einer Verbindung bestehend aus Europium, Silicium, Sauerstoff und Chlor isoliert und röntgenographisch untersucht werden.

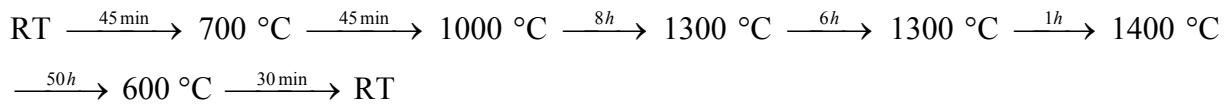
In der Literatur sind schon seit langem Seltenerdsilicathalogenide bekannt. <sup>[145, 146]</sup> Dabei sind die Bromide und Iodide bei weitem nicht so häufig wie die Chloride und Fluoride. Letztere wurden dabei vor allem von *Schleid* et al. synthetisiert und charakterisiert. <sup>[147, 148]</sup> Bislang sind jedoch lediglich zwei Europiumsilicatchloride beschrieben. <sup>[149]</sup>  $\text{Eu}_2\text{SiO}_3\text{Cl}_2$  (tetragonal,  $I4/m$ ) ist ein Ringsilicat bestehend aus  $(\text{Si}_4\text{O}_{12})^{8-}$ -Viererringen, wogegen  $\text{Eu}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6$  (monoklin,  $C2/c$ ) ein Inselsilicat mit isolierten  $\text{SiO}_4^{4-}$ -Tetraedern darstellt. In beiden Verbindungen kommt ausschließlich zweiwertiges Europium vor. Die  $\text{Eu}^{2+}$ -Ionen werden dabei sowohl von Sauerstoff als auch von Chlor koordiniert.

Es fällt auf, dass die weit verbreitete Apatit-Struktur <sup>[150]</sup> auch bei Seltenerdsilicaten des Öfteren auftritt, so z.B. bei  $\text{MLn}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  oder der Defektvariante  $\text{Ln}_{9,33}\square_{0,67}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  (mit  $M = \text{Li, Na}$ ;  $\text{Ln} = \text{La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu}$ ), die bereits Anfang der 70er Jahre von *Felsche* synthetisiert und beschrieben wurden. <sup>[151]</sup> Kleinere Anionen wie  $\text{F}^-$ ,  $\text{OH}^-$  oder  $\text{O}^{2-}$  besetzen dabei analog dem Fluorapatit ( $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ ) die kristallographische Lage  $2a$ , während sich größere Anionen (z.B.  $\text{Br}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ) entsprechend dem Bromapatit auf der Position  $2b$  befinden. Als Besonderheit kann dagegen Chlorid beide Lagen einnehmen. Neben Silicatoxiden und -halogeniden können auch Silicatsulfide in derselben Struktur kristallisieren. *Wickleder* et al. stellten in diesem Zusammenhang die Verbindungen  $\text{Yb}_5\text{S}(\text{SiO}_4)_3$  und  $\text{Eu}_5\text{F}(\text{SiO}_4)_3$  vor. <sup>[152]</sup> Hier konnte nun als Nebenprodukt das Homologe  $\text{Eu}_5\text{Cl}(\text{SiO}_4)_3$  in einkristalliner Form erhalten und strukturell charakterisiert werden.

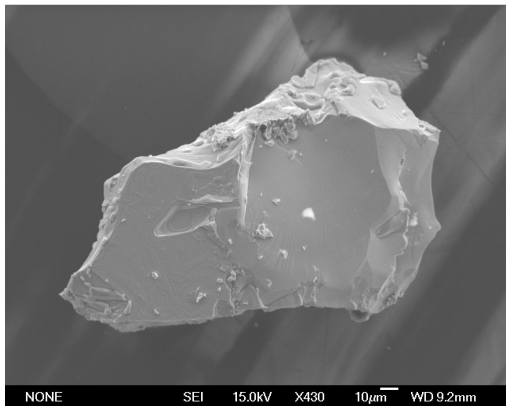


### 10.3.2 Darstellung und EDX-Charakterisierung

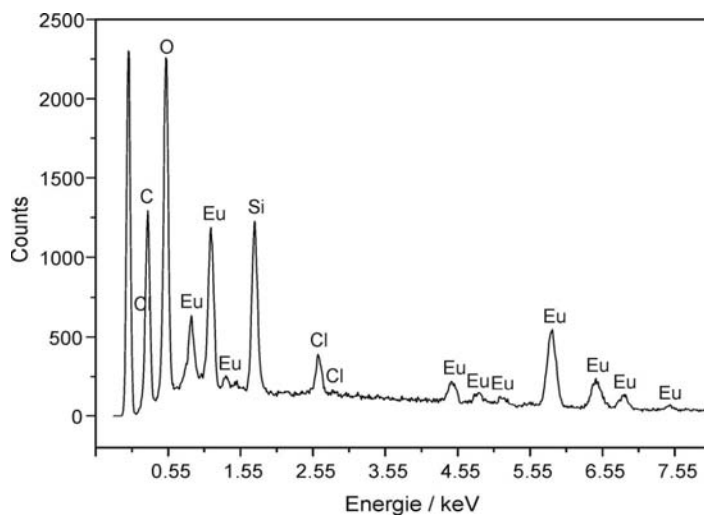
Die Umsetzung eines Ansatzes von 96.8 mg (0.2 mmol)  $\text{Eu}_2(\text{CO}_3)_3$ , 41.7 mg (0.72 mmol) „ $\text{Si}(\text{NH})_2$ “ und 316 mg (1.52 mmol) übergeschichtetem  $\text{BaCl}_2$  erfolgte unter Stickstoffatmosphäre bei folgendem Temperaturprogramm:



Dabei entstanden neben den Hauptprodukten  $\text{Eu}_2\text{SiO}_4$  und  $\text{Eu}_5\text{Cl}_6\text{SiO}_4$  auch einige bernsteinfarbene, transparente Kristalle (siehe Abbildung 10-10), die mittels EDX-Analyse zunächst auf ihre Zusammensetzung untersucht wurden. Dabei stellte sich heraus, dass Chlor aus dem  $\text{BaCl}_2$ -Flux neben Europium, Silicium und Sauerstoff eingebaut wurde (vgl. Abbildung 10-11). Im Rahmen der Fehlergrenzen (vgl. Kapitel 2.2) konnte auf die Summenformel  $\text{Eu}_5\text{Cl}(\text{SiO}_4)_3$  geschlossen werden.



**Abbildung 10-10:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Kristalls der Verbindung  $\text{Eu}_5\text{Cl}(\text{SiO}_4)_3$ .



**Abbildung 10-11:** EDX-Spektrum von  $\text{Eu}_5\text{Cl}(\text{SiO}_4)_3$  (Beschleunigungsspannung 12 kV, beschichtet mit Kohlenstoff).

Die Verbindung konnte nicht in größeren Mengen phasenrein hergestellt werden. Ausgehend von einem Eduktgemenge aus 52.8 mg (0.15 mmol)  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , 13.5 mg (0.225 mmol) amorphem  $\text{SiO}_2$  (Aerosil<sup>®</sup> 380) und 20.1 mg (0.09 mmol)  $\text{EuCl}_2$  erhält man bei einer maximalen Synthesetemperatur von 1350 °C ein Gemenge bestehend aus  $\text{Eu}_5\text{Cl}(\text{SiO}_4)_3$  und  $\alpha\text{-EuSiO}_3$  <sup>[153]</sup> (vgl. Abbildung 10-16).

### 10.3.3 Röntgenographische Analytik

#### 10.3.3.1 Einkristallstrukturanalyse und Strukturbeschreibung

Aus den beobachteten Bedingungen für das Auftreten von Beugungsreflexen im Einkristall-Datensatz (000 $l$  mit  $l = 2n$ ) ergaben sich die möglichen Raumgruppen  $P6_3$  und  $P6_3/m$ , wobei die Strukturverfeinerung in der Raumgruppe  $P6_3/m$  (Nr. 176) die besseren Gütefaktoren ergab. Die Positionen von Europium und Chlor in der Elementarzelle wurden mit Direkten Methoden <sup>[28]</sup> bestimmt, Silicium und Sauerstoff anschließend durch Differenz-Fourier-Synthese. Anschließend konnten alle Atome anisotrop verfeinert werden. Die Verfeinerung der Struktur konvergierte für alle Daten gegen  $R1 = 0.0648$  und  $wR2 = 0.1036$ . Weitere Einzelheiten zur Einkristallstrukturanalyse sind in Tabelle 10-4 zusammengefasst. Daneben listen Tabelle 10-5 und 10-6 die verfeinerten Ortsparameter sowie die äquivalenten isotropen und anisotropen Auslenkungsparameter auf.



**Tabelle 10-4:** Daten der Einkristallstrukturanalyse von  $\text{Eu}_5\text{Cl}(\text{SiO}_4)_3$ .

Summenformel	$\text{Eu}_5\text{Cl}(\text{SiO}_4)_3$
Molmasse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1071.52
Kristallsystem	hexagonal
Raumgruppe	$P6_3/m$ (Nr. 176)
Diffraktometer	STOE IPDS
Strahlung $\lambda$ / pm	71.073 (Mo-K $\alpha$ )
Kristallgröße / $\text{mm}^3$	$0.07 \times 0.05 \times 0.04$
Gitterparameter / pm	$a = 975.1(2)$ , $c = 705.1(2)$
Zellvolumen / $10^6 \text{ pm}^3$	580.6(2)
Anzahl $Z$ der Formeleinheiten pro Zelle	2
Röntgenographische Dichte $\rho$ / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	6.129
F(000)	940
Absorptionskoeffizient $\mu$ / $\text{mm}^{-1}$	27.212
Messtemperatur / K	293(2)
Messbereich / °	$3.76 \leq \theta \leq 32.74$
gemessene Reflexintensitäten	7537
symmetrieunabhängige Reflexe	770
davon beobachtete Reflexe	549 ( $F_o^2 \geq 2\sigma(F_o^2)$ )
Absorptionskorrektur	numerisch
min. / max. Transmission	0.3351 / 0.5534
Zahl der verfeinerten Parameter	40
min. / max. Restelektronendichte / $\text{e}\ \text{\AA}^{-3}$	-3.805 / 3.759
GooF	1.056
R-Werte (alle Daten)	$R1 = 0.0648$ , $wR2 = 0.1036$
R-Werte ( $F_o^2 \geq 2\sigma(F_o^2)$ )	$R1 = 0.0407$ , $wR2 = 0.0965$
Wichtungsschema	$w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (0.0549 P)^2$ ; $P = [\text{Max}(0, F_o^2) + 2 F_c^2] / 3$

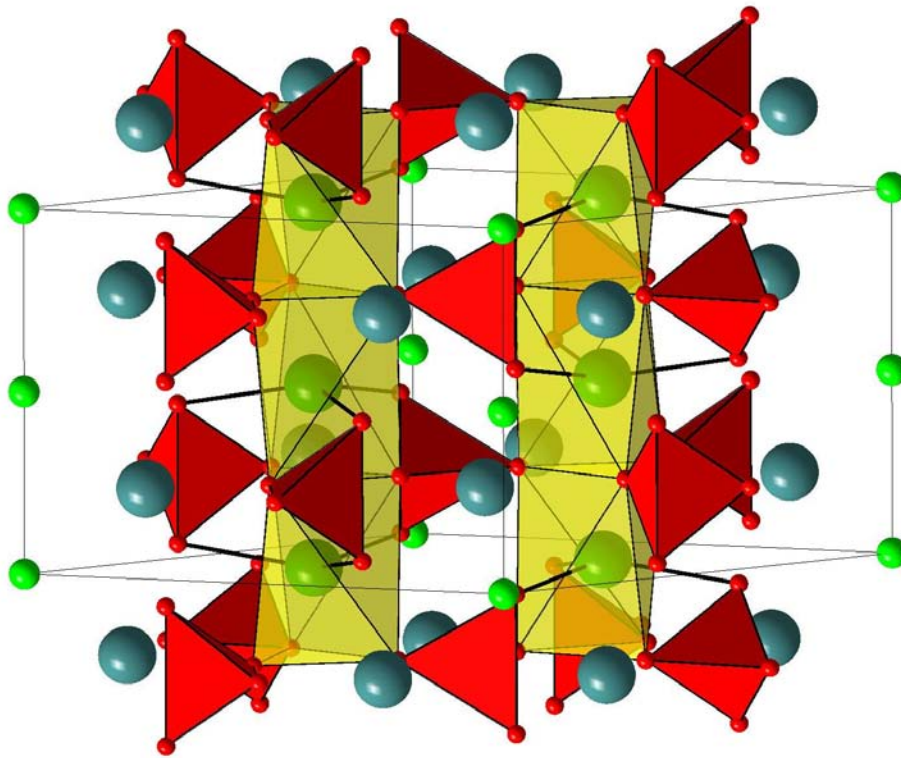
**Tabelle 10-5:** Verfeinerte Ortsparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter  $U_{eq}$  /  $\text{Å}^2$ , Standardabweichungen in Klammern

Atom	Wyck.	$x$	$y$	$z$	$U_{eq}$
Eu1	$4f$	$2/3$	$1/3$	0.9982(2)	0.0158(3)
Eu2	$6h$	0.25078(9)	0.26138(8)	$1/4$	0.0172(3)
Cl1	$2b$	0	0	0	0.052(3)
Si1	$6h$	0.9674(5)	0.3765(5)	0.25	0.0114(7)
O1	$6h$	0.155(1)	0.506(2)	0.25	0.017(2)
O2	$6h$	0.538(2)	0.398(2)	0.25	0.039(4)
O3	$12i$	0.277(2)	0.373(2)	0.942(2)	0.054(4)

**Tabelle 10-6:** Anisotrope Auslenkungsparameter /  $\text{Å}^2$ , Standardabweichungen in Klammern

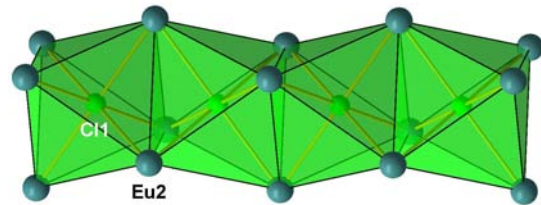
Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Eu1	0.0216(3)	0.0216(3)	0.0042(4)	0	0	0.0108(2)
Eu2	0.0212(4)	0.0185(4)	0.0146(4)	0	0	0.0120(3)
Cl1	0.054(4)	0.054(4)	0.050(6)	0	0	0.027(2)
Si1	0.008(2)	0.012(2)	0.010(2)	0	0	0.002(2)
O1	0.006(4)	0.023(5)	0.014(5)	0	0	0.000(4)
O2	0.036(7)	0.033(7)	0.06(2)	0	0	0.027(6)
O3	0.053(7)	0.091(9)	0.046(7)	0.033(7)	0.029(6)	0.057(7)

$\text{Eu}_5\text{Cl}(\text{SiO}_4)_3$  kristallisiert wie erwähnt in der hexagonalen Apatitstruktur. Abbildung 10-12 zeigt einen Ausschnitt der Struktur mit eingezeichneten Polyedern zur besseren Veranschaulichung. Europium und Chlor sind hier in Reihen entlang der kristallographischen  $c$ -Achse angeordnet.



**Abbildung 10-12:** Kristallstruktur von  $\text{Eu}_5\text{Cl}(\text{SiO}_4)_3$ , Blick etwa entlang  $[110]$ ; Eu türkisblau, Cl grün, O rot. Die flächenverknüpften dreifach überkappten Prismen um Eu1 (vgl. auch Abbildung 10-14) sowie die  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder sind eingezeichnet.

Man erkennt, dass die Verbindung isolierte  $\text{SiO}_4$ -Einheiten aufweist. Die Si-O-Bindungslängen bewegen sich im Bereich von 160(2) bis 164(2) pm. Während die Tetraeder etwas verzerrt vorliegen (Winkel zwischen  $99(1)^\circ$  und  $115(1)^\circ$ ), bilden Chlor und Europium fast ideale  $\text{ClEu}_6$ -Oktaeder aus, die entlang  $[001]$  flächenverknüpft sind (siehe Abbildung 10-13).



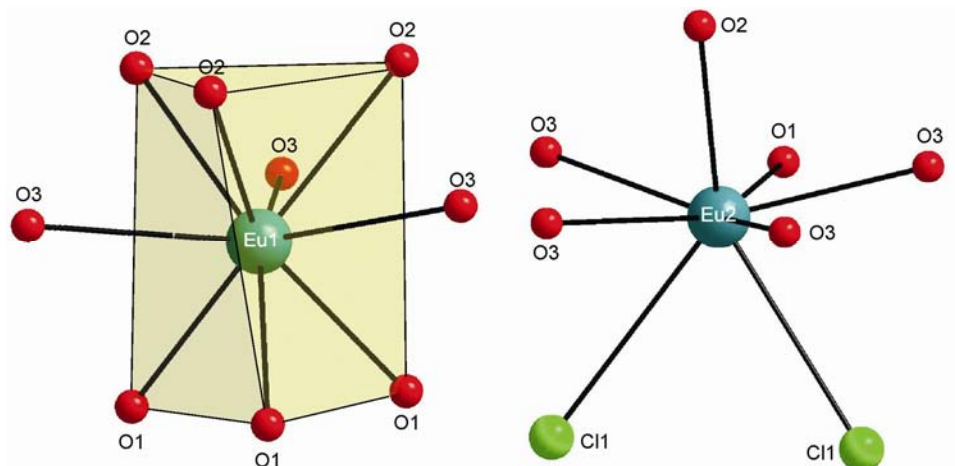
**Abbildung 10-13:** Entlang  $[001]$  unendlich ausgedehnte flächenverknüpfte  $\text{ClEu}_6$ -Oktaederstränge in  $\text{Eu}_5\text{Cl}(\text{SiO}_4)_3$ .

Weitere relevante Bindungslängen und -winkel sind in nachfolgender Tabelle 10-7 aufgeführt.

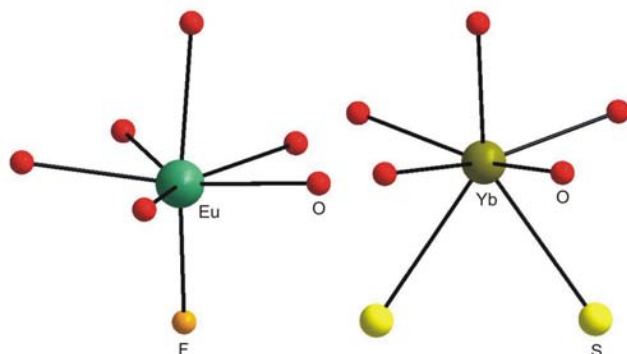
**Tabelle 10-7:** Ausgewählte interatomare Abstände / pm und Winkel in  $\text{Eu}_5\text{Cl}(\text{SiO}_4)_3$ , Standardabweichungen in Klammern

Eu1-O1	241.4(7)	3x	Si1-O3	160(2)	2x
Eu1-O2	242.9(9)	3x	Si1-O1	162(1)	
Eu1-O3	267(2)	3x	Si1-O2	164(2)	
Eu2-O3	239(2)	2x	Eu2-Cl1-Eu2	89.91(2)°	4x
Eu2-O2	243(2)		Eu2-Cl1-Eu2	90.09(2)°	4x
Eu2-O3	278(2)	2x	Eu2-Cl1-Eu2	180.00(3)°	
Eu2-O1	296(2)				
Eu2-Cl1	305.79(8)	2x	O2-Si1-O3	99(1)°	
			O1-Si1-O2	112(1)°	
			O1-Si1-O3	115(1)°	
			O3-Si1-O3	115(1)°	

Die Metallkoordinationen sind in Abbildung 10-14 dargestellt. Um Eu1 bildet sich ein verzerrtes dreifach überkapptes trigonales Prisma aus neun Sauerstoffatomen aus. Im Gegensatz dazu ist Eu2 sowohl von sechs Sauerstoff- als auch von zwei Chloratomen koordiniert.

**Abbildung 10-14:** Koordination der zwei Europiumlagen in  $\text{Eu}_5\text{Cl}(\text{SiO}_4)_3$ . Eu1 ist dreifach überkappt trigonal prismatisch ausschließlich von Sauerstoff umgeben (links), während Eu2 sowohl von Sauerstoff als auch von Chlor koordiniert wird (rechts).

Hierbei tritt eine Abweichung zu den bereits erwähnten Verbindungen  $\text{Eu}_5\text{F}(\text{SiO}_4)_3$  bzw.  $\text{Yb}_5\text{S}(\text{SiO}_4)_3$  auf. Während deren Lanthanoid-Ionen auf der Position 1 in gleicher Art und Weise wie in  $\text{Eu}_5\text{Cl}(\text{SiO}_4)_3$  ausschließlich von Sauerstoff 9-fach koordiniert werden, gibt es bei der Lage Eu2 bzw. Yb2 eindeutige Unterschiede (vgl. Abbildung 10-15).



**Abbildung 10-15:** Umgebung der M2-Position (M = Eu, Yb; Wyck. 6h) in  $\text{Eu}_5\text{F}(\text{SiO}_4)_3$  (links) und in  $\text{Yb}_5\text{S}(\text{SiO}_4)_3$  (rechts).

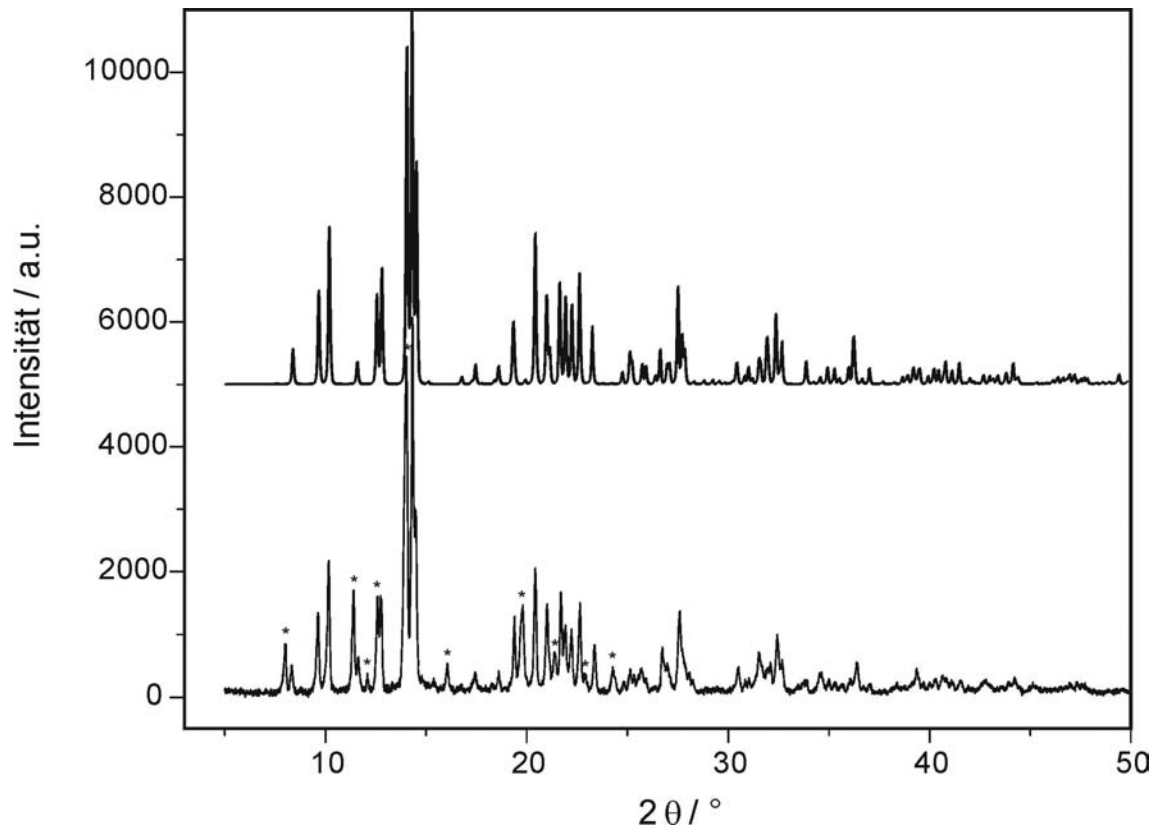
$\text{Eu}_5\text{Cl}(\text{SiO}_4)_3$  nimmt gewissermaßen eine Mittelstellung ein. Eu2 ist hier nämlich von *sechs* Sauerstoffatomen wie im  $\text{Eu}_5\text{F}(\text{SiO}_4)_3$ , aber zusätzlich von *zwei* Chloratomen (im  $\text{Yb}_5\text{S}(\text{SiO}_4)_3$ : Schwefel) koordiniert. Die Koordinationszahl steigt also von CN = 7 in den Verbindungen von *Wickleder* et al. auf CN = 8 in  $\text{Eu}_5\text{Cl}(\text{SiO}_4)_3$ .

Aufgrund der Ladungsneutralität muss die Kristallstruktur sowohl zwei- als auch dreiwertiges Europium im molaren Verhältnis von  $\text{Eu}^{2+} : \text{Eu}^{3+} = 2 : 3$  beinhalten. In dieser gemischtvalenten Natur der Verbindung liegt auch der Grund für die dunkle bernsteinartige Farbe der Kristalle. Wie in diesem Zusammenhang auch schon beim dunkelroten fluorhaltigen  $\text{Eu}_5\text{F}(\text{SiO}_4)_3$  vermutet, weist die intensive Färbung auf einen Intervalenz-Charge-Transfer-Übergang zwischen Europiumionen hin. <sup>[151]</sup> Aufgrund des geringen Eu1-Eu1-Abstandes von nur etwa 350 pm innerhalb der Prismenstränge scheint in  $\text{Eu}_5\text{Cl}(\text{SiO}_4)_3$  eine partielle Elektronendelokalisation zwischen den Eu1-Positionen aufzutreten, wodurch auf der 4f-Lage  $\text{Eu}^{2+}$  und  $\text{Eu}^{3+}$  gemischt vorliegen.

Die geringere Koordinationszahl von Eu2 (6 x O + 2x Cl) gegenüber Eu1 (9 x O) lässt für die Lage 6h eher auf dreiwertiges Europium schließen, auch wenn sich die interatomaren Eu-O-Abstände nicht signifikant von denen des Eu1 unterscheiden (vgl.  $\text{CN}_{\text{Eu(II)}} = 8$ ,  $\text{CN}_{\text{Eu(III)}} = 6$  in  $\text{Eu}_3\text{O}_4$  <sup>[154]</sup>). MAPLE-Berechnungen zur Differenzierung der  $\text{Eu}^{2+} / \text{Eu}^{3+}$ -Lagen zeigten ebenfalls keine eindeutig interpretierbaren Energieunterschiede des Gesamt-MAPLE-Wertes der Verbindung bei den verschiedenen denkbaren Verteilungsmöglichkeiten von zwei- und dreiwertigen Positionen.

## 10.3.3.2 Pulverdiffraktometrie

Das Pulverdiffraktogramm (Mo-K $\alpha_1$ -Strahlung) des bei der Synthese erhaltenen Gemenges  $\text{Eu}_5\text{Cl}(\text{SiO}_4)_3$  und  $\alpha\text{-EuSiO}_3$  ist in Abbildung 10-16 dargestellt. Man kann deutlich erkennen, dass gemessenes und aus den Einkristalldaten simuliertes Pulverdiffraktogramm sehr gut bzgl. Reflexlagen und -intensitäten übereinstimmen.

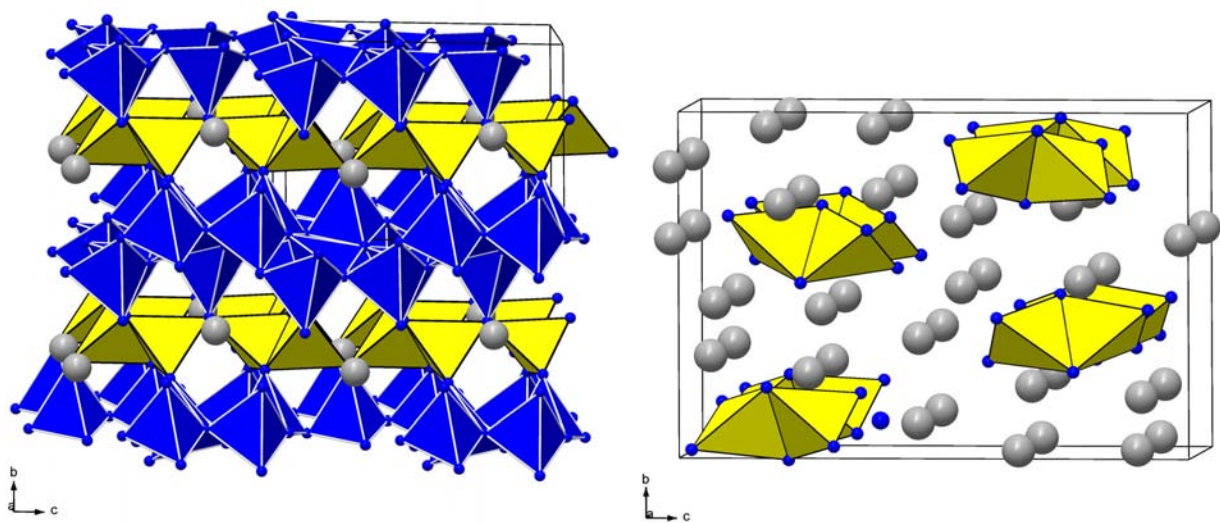


**Abbildung 10-16:** Gemessenes (unten) und aus Einkristalldaten simuliertes (oben) Pulverdiffraktogramm von  $\text{Eu}_5\text{Cl}(\text{SiO}_4)_3$ . Reflexe der Nebenphase  $\alpha\text{-EuSiO}_3$  sind mit Sternchen (\*) gekennzeichnet.

## 11 SrAlSi<sub>4</sub>N<sub>7</sub> - ein Silicat mit kantenverknüpften Tetraedern

### 11.1 Erweiterung der strukturellen Möglichkeiten von Silicaten

Das Hauptstrukturmerkmal von Oxosilicaten, sowohl von natürlich vorkommenden Mineralien als auch von im Labor synthetisierten Verbindungen, sind SiO<sub>4</sub>-Tetraeder, die ausschließlich über Ecken verknüpft sind. Dabei sind in Gerüstsilicaten alle vier Ecken mit weiteren Tetraedern (Q<sup>[4]</sup>) verbunden. <sup>[133]</sup> Dieses grundsätzliche Bauprinzip konnte in Nitridosilicaten erweitert werden. Hier existieren Strukturen, die neben eckenverknüpften auch kantenverknüpfte SiN<sub>4</sub>-Tetraeder aufweisen. Beispiele dafür sind in etwa die hoch kondensierten Verbindungen MSi<sub>7</sub>N<sub>10</sub> (M = Sr, Ba), die unter anderem aus Si<sub>2</sub>N<sub>6</sub>-Tetraederpaaren aufgebaut sind, die wiederum über Ecken mit weiteren kantenverknüpften Tetraedern verbunden sind (vgl. Abbildung 11-1, links). <sup>[15, 106]</sup> Eine vergleichbare Verbindung stellt das Nitridosilicat Ba<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>N<sub>6</sub> dar, das allerdings ausschließlich isolierte [Si<sub>2</sub>N<sub>6</sub>]<sup>10-</sup>-Einheiten enthält (Abbildung 11-1, rechts). <sup>[155]</sup>



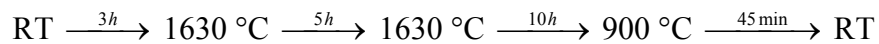
**Abbildung 11-1:** Links: Kristallstruktur von BaSi<sub>7</sub>N<sub>10</sub>. Rechts: Kristallstruktur von Ba<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>N<sub>6</sub> (Blick jeweils etwa entlang [100]). Die Elementarzellen sowie die SiN<sub>4</sub>-Tetraeder sind eingezeichnet; Ba grau, N blau.

Bei Syntheseversuchen zur Darstellung von aluminiumhaltigen Nitridosilicaten mit eventuellen strukturellen Analogien zu bereits bekannten Si-N-Verbindungen wurde das neue Nitridoalumosilicat SrAlSi<sub>4</sub>N<sub>7</sub> entdeckt. Die Verbindung stellt einen weiteren Vertreter von Silicaten dar, der kantenverknüpfte Tetraeder besitzt. Diese sind allerdings jeweils über *zwei*

gegenüberliegende Kanten zu eindimensional unendlich ausgedehnten Ketten verbunden (s. Kapitel 11.3.3).

## 11.2 Darstellung und EDX-Analyse

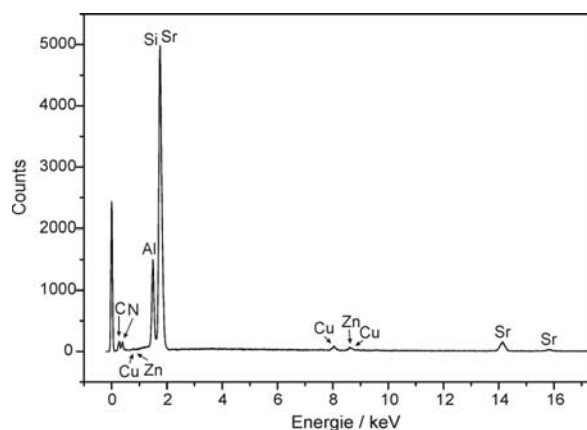
SrAlSi<sub>4</sub>N<sub>7</sub> konnte durch Synthese ausgehend von Sr-Metall (0.5 mmol, 43.8 mg), α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (Korngröße < 500 nm; 0.67 mmol, 93.5 mg) und AlN (1.0 mmol, 41.0 mg) unter Stickstoffatmosphäre hergestellt werden. Das Temperaturprogramm für den HF-Ofen war wie folgt:



Man erhielt SrAlSi<sub>4</sub>N<sub>7</sub> als farbloses, grobkristallines Produkt, das laut Pulverdiffraktogramm noch mindestens eine bislang unbekannte Nebenphase enthält (s. Abschnitt 11.3.2). Abbildung 11-2 zeigt eine Aufnahme der Kristalle unter dem Rasterelektronenmikroskop, während Abbildung 11-3 das EDX-Spektrum der Probe darstellt.



**Abbildung 11-2:** Aufnahme von quaderförmigen Kristallen der Verbindung SrAlSi<sub>4</sub>N<sub>7</sub> unter dem Rasterelektronenmikroskop.



**Abbildung 11-3:** EDX-Spektrum von SrAlSi<sub>4</sub>N<sub>7</sub> (Beschleunigungsspannung 30 kV, beschichtet mit Kohlenstoff; Cu und Zn rühren vom Messing-Proben-träger her).



Die EDX-Analyse verschiedener Kristalle lieferte unterschiedliche Ergebnisse. Einige zeigten eine recht gute Übereinstimmung mit der aus der Kristallstrukturanalyse erhaltenen Zusammensetzung (SrAlSi<sub>4</sub>N<sub>7</sub>; 325.03 amu, Sr 25.5 (ber. 27.0), Al 9.0 (8.3), Si 33.5 (34.6), N 28.1 (30.2) Gewichts-%). Bei anderen Kristallen wurden dagegen einige Gewichtsprozent Sauerstoff festgestellt. Hierbei könnte es sich entweder um die besagte Nebenphase handeln, die während der Synthese entstanden ist, oder SrAlSi<sub>4</sub>N<sub>7</sub> wird zumindest oberflächlich an Luft oxidiert. Auch könnte eine gewisse Phasenbreite mit eingebautem Sauerstoff auftreten, die mit der Summenformel SrAl<sub>1-x</sub>Si<sub>4+x</sub>N<sub>7-x</sub>O<sub>2x</sub> ( $0 \leq x \leq 1$ ) beschrieben werden kann. Eine vergleichbare Problematik tritt bei allen bislang bekannten Si-Al-N-Verbindungen auf. Im Speziellen wurden LA-ICP-MS-Untersuchungen (*Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*) an den Verbindungen Ca<sub>5</sub>Si<sub>2-x</sub>Al<sub>2+x</sub>N<sub>8-x</sub>O<sub>x</sub> und Ca<sub>4</sub>Si<sub>1-x</sub>Al<sub>3+x</sub>N<sub>7-x</sub>O<sub>x</sub> durchgeführt. <sup>[156, 157]</sup> Die quantitative Analyse ergab hier ebenfalls für unterschiedliche Kristalle verschiedene Zusammensetzungen mit geringen Sauerstoffanteilen. So wurde für Ca<sub>5</sub>Si<sub>2-x</sub>Al<sub>2+x</sub>N<sub>8-x</sub>O<sub>x</sub> eine Phasenbreite von  $0 \leq x \leq 0.6$  bestimmt. Zusätzlich ist für die Verbindung Ca<sub>4</sub>Si<sub>1-x</sub>Al<sub>3+x</sub>N<sub>7-x</sub>O<sub>x</sub> die gemessene Konzentration für die Summe aus Al und Si deutlich niedriger als die erwarteten Werte. Die Summe der beiden Elemente sollte theoretisch bei 29.68 Gew.-% liegen, stattdessen ist der gemessene Summenwert bei nur bei 26.75 Gew.-%. Diese Diskrepanz konnte durch keine der gefundenen Verunreinigungen erklärt werden.

## 11.3 Röntgenographische Charakterisierung

### 11.3.1 Einkristallstrukturanalyse

Die Kristallstruktur von SrAlSi<sub>4</sub>N<sub>7</sub> wurde mit Direkten Methoden <sup>[28]</sup> gelöst und in der Raumgruppe *Pna*2<sub>1</sub> verfeinert. Die Verfeinerung konvergierte gegen  $R1 = 0.0477$  und  $wR2 = 0.0913$  (alle Daten). Alle Atome konnten anisotrop verfeinert werden. Die Resultate der Strukturanalyse sind in Tabelle 11-1 aufgelistet. Die Ortsparameter sowie die äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter sind in Tabelle 11-2, die anisotropen Auslenkungsparameter in Tabelle 11-3 zusammengefasst.

Bezüglich der Si/Al-Differenzierung kann aufgrund sehr ähnlicher Formfaktoren mittels Röntgenstrukturanalyse keine Aussage getroffen werden. Besetzt man die Zentren der kanten-

verknüpften Tetraeder mit Aluminium, so ergibt sich aus der Kristallstrukturanalyse die korrekte elektroneutrale Summenformel. Alle anderen, eckenverknüpften Tetraeder wurden hingegen mit Si besetzt und verfeinert. Für diese Zuordnung spricht auch die Tatsache, dass sich zwei dreifach positiv geladene Al<sup>3+</sup>-Ionen nicht so stark abstoßen wie zwei Si<sup>4+</sup>-Ionen, was bei den geringen Abständen in kantenverknüpften Tetraedern nicht zu vernachlässigen ist. Die berechneten MAPLE-Werte (vgl. Kapitel 11.4) deuten ebenfalls auf die angenommene Ordnungsvariante hin. Auch sind in der Literatur die Verbindungen M<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>N<sub>4</sub> (M = Sr, Ba) bekannt, die ebenfalls eindimensional unendlich ausgedehnte Tetraederstränge aus jeweils über zwei Kanten verknüpften Al/N<sub>4</sub>-Tetraedern enthalten. <sup>[158, 159]</sup> Eine etwaige Ausordnung der beiden Atomsorten ließe sich evtl. durch Neutronenbeugungsexperimente aufklären.

**Tabelle 11-1:** Ergebnisse der Einkristallstrukturanalyse von SrAlSi<sub>4</sub>N<sub>7</sub>

Summenformel	SrAlSi <sub>4</sub> N <sub>7</sub>
Molmasse / g·mol <sup>-1</sup>	325.03
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pna</i> 2 <sub>1</sub> (Nr. 33)
Diffraktometer	STOE IPDS
Strahlung $\lambda$ / pm	71.073 (Mo-K $\alpha$ )
Kristallgröße / mm <sup>3</sup>	0.10 × 0.07 × 0.05
Gitterparameter / pm	$a = 1174.2(2)$ , $b = 2139.1(4)$ , $c = 496.6(1)$
Zellvolumen / 10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup>	1247.2(4)
Anzahl <i>Z</i> der Formeleinheiten pro Zelle	4
Röntgenographische Dichte $\rho$ / g·cm <sup>-3</sup>	1.731
F(000)	624
Absorptionskoeffizient $\mu$ / mm <sup>-1</sup>	4.749
Messtemperatur / K	293(2)
Messbereich / °	$3.34 \leq \theta \leq 30.00$
gemessene Reflexintensitäten	12701
symmetrieunabhängige Reflexe	3329
davon beobachtete Reflexe ( $F_o^2 \geq 2\sigma(F_o^2)$ )	2739
Absorptionskorrektur	numerisch
min. / max. Transmission	0.4579 / 0.6728
Zahl der verfeinerten Parameter	236
min. / max. Restelektronendichte / e Å <sup>-3</sup>	-0.989 / 0.662
Flack-Parameter	0.01(2)
Goof	0.993
<i>R</i> -Werte (alle Daten)	$R1 = 0.0477$ , $wR2 = 0.0913$
<i>R</i> -Werte ( $F_o^2 \geq 2\sigma(F_o^2)$ )	$R1 = 0.0366$ , $wR2 = 0.0873$
Wichtungsschema	$w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (0.0548 P)^2$ ; $P = [\text{Max}(0, F_o^2) + 2 F_c^2] / 3$

**Tabelle 11-2:** Verfeinerte Ortsparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter  $U_{eq}$  / Å<sup>2</sup>, Standardabweichungen in Klammern. Alle Atome befinden sich auf der Wyckoff-Position 4a

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq}$
Sr1	0.27919(4)	0.50892(2)	0.4386(2)	0.0161(2)
Sr2	0.64517(4)	0.69726(2)	0.4560(3)	0.0209(2)
Si1	0.3584(2)	0.72290(6)	-0.0308(6)	0.0126(3)
Si2	0.9221(1)	0.70013(6)	0.4655(6)	0.0129(3)
Si3	0.5578(2)	0.53286(6)	0.4579(6)	0.0135(3)
Si4	0.0039(2)	0.45634(6)	0.4653(6)	0.0126(3)
Si5	0.1925(1)	0.36055(6)	0.4514(6)	0.0124(3)
Si6	0.1624(2)	0.43487(6)	-0.0496(6)	0.0133(3)
Si7	0.4715(2)	0.39056(6)	0.4580(6)	0.0122(3)
Si8	0.3947(2)	0.65244(6)	0.4685(6)	0.0132(3)
Al1	0.1551(2)	0.6508(2)	0.7352(5)	0.0108(5)*
Al2	0.6557(2)	0.8484(1)	0.2295(5)	0.0090(4)*
N1	0.2530(4)	0.6248(3)	0.474(2)	0.016(1)
N2	0.2151(4)	0.7016(3)	-0.014(2)	0.018(2)
N3	0.4894(5)	0.4658(3)	0.300(2)	0.014(1)
N4	-0.1004(5)	0.3997(3)	0.494(2)	0.018(2)
N5	0.4406(5)	0.6656(3)	0.800(2)	0.015(2)
N6	0.8631(5)	0.7066(3)	0.790(2)	0.015(2)
N7	0.8421(5)	0.6420(3)	0.300(2)	0.015(2)
N8	0.5665(4)	0.8162(3)	0.478(2)	0.015(1)
N9	0.0541(5)	0.4804(3)	0.783(2)	0.017(2)
N10	0.876(4)	0.5736(3)	0.797(2)	0.014(2)
N11	0.4929(5)	0.6014(3)	0.306(2)	0.017(2)
N12	0.3349(5)	0.3653(3)	0.415(2)	0.016(2)
N13	0.2964(4)	0.4687(3)	-0.075(2)	0.016(2)
N14	0.4063(5)	0.7272(3)	0.300(2)	0.017(2)

\* Die etwas zu geringen Auslenkungsparameter von Al1 und Al2 könnten unter Umständen ein Hinweis auf eine zumindest teilweise Mischbesetzung mit Si sein.

**Tabelle 11-3:** Anisotrope Auslenkungsparameter / Å<sup>2</sup>, Standardabweichungen in Klammern

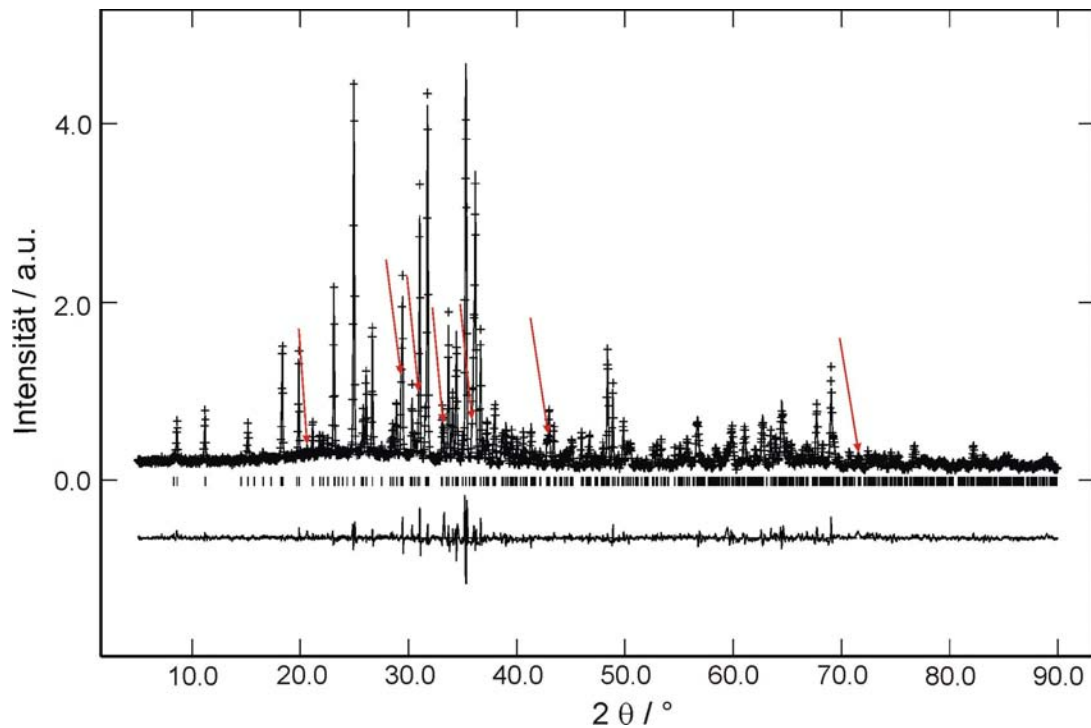
Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Sr1	0.0176(2)	0.0156(2)	0.0148(3)	0.0000(4)	-0.0004(3)	-0.0010(2)
Sr2	0.0156(2)	0.0185(3)	0.0281(4)	0.0031(4)	0.0013(4)	0.0012(2)
Si1	0.0152(6)	0.0128(6)	0.0093(9)	0.0001(8)	-0.0015(8)	-0.0002(5)
Si2	0.0127(5)	0.0139(6)	0.0118(9)	0.0013(9)	-0.0003(9)	-0.0010(4)
Si3	0.0144(6)	0.0135(6)	0.0123(8)	0.0001(9)	-0.0004(9)	-0.0005(5)
Si4	0.0130(6)	0.0142(6)	0.0102(9)	-0.0006(9)	0.0000(9)	0.0003(4)
Si5	0.0133(6)	0.0128(6)	0.0106(9)	-0.0001(9)	0.0003(9)	0.0002(4)
Si6	0.0144(6)	0.0139(6)	0.0112(9)	0.0005(9)	0.001(1)	0.0001(4)
Si7	0.0134(6)	0.0125(6)	0.0102(8)	-0.0006(9)	0.0006(9)	-0.0001(4)
Si8	0.0150(6)	0.0130(6)	0.0113(9)	-0.0002(8)	0.0010(9)	0.0016(4)
Al1	0.017(1)	0.017(1)	0.012(2)	-0.0002(7)	0.0016(8)	0.0008(7)
Al2	0.0145(9)	0.0132(9)	0.012(1)	-0.0007(7)	-0.0002(7)	-0.000(7)
N1	0.014(2)	0.022(2)	0.011(3)	-0.004(3)	-0.002(3)	-0.002(2)
N2	0.016(2)	0.018(2)	0.019(4)	0.000(2)	-0.003(3)	-0.000(2)
N3	0.013(2)	0.014(3)	0.014(4)	0.001(2)	-0.000(2)	0.001(2)
N4	0.020(3)	0.017(2)	0.017(5)	0.004(3)	0.001(3)	-0.005(2)
N5	0.016(3)	0.014(3)	0.016(4)	0.002(2)	-0.003(2)	0.002(2)
N6	0.023(3)	0.010(2)	0.013(4)	0.000(2)	0.003(2)	0.000(2)
N7	0.015(3)	0.018(3)	0.011(4)	0.002(2)	0.003(2)	0.000(2)
N8	0.017(2)	0.018(2)	0.011(4)	0.001(3)	0.001(3)	0.001(2)
N9	0.021(3)	0.019(3)	0.012(4)	-0.001(2)	-0.006(2)	0.005(2)
N10	0.012(3)	0.015(3)	0.015(4)	-0.004(2)	0.000(2)	-0.000(2)
N11	0.021(3)	0.016(3)	0.014(4)	-0.000(2)	-0.002(2)	-0.001(2)
N12	0.019(2)	0.020(3)	0.010(4)	-0.003(3)	-0.002(3)	-0.001(2)
N13	0.019(2)	0.016(2)	0.013(4)	-0.003(3)	-0.001(3)	-0.001(2)
N14	0.027(3)	0.013(3)	0.013(4)	-0.003(2)	-0.002(3)	0.001(2)

### 11.3.2 Pulverdiffraktometrie und Rietveldverfeinerung

Das Pulverdiffraktogramm von SrAlSi<sub>4</sub>N<sub>7</sub> wurden mit Cu-K $\alpha_1$ -Strahlung ( $\lambda = 154.18$  pm; STOE STADI P Diffraktometer) aufgenommen. Die Ergebnisse der Rietveldverfeinerung sind in Tabelle 11-4 aufgeführt. Abbildung 11-4 zeigt das zugehörige Pulverdiffraktogramm mit Anpassung und Differenzplot. Die Reflexe einer bislang nicht identifizierten Nebenphase sind mit Pfeilen gekennzeichnet.

**Tabelle 11-4:** Ergebnisse der Rietveldverfeinerung von SrAlSi<sub>4</sub>N<sub>7</sub>

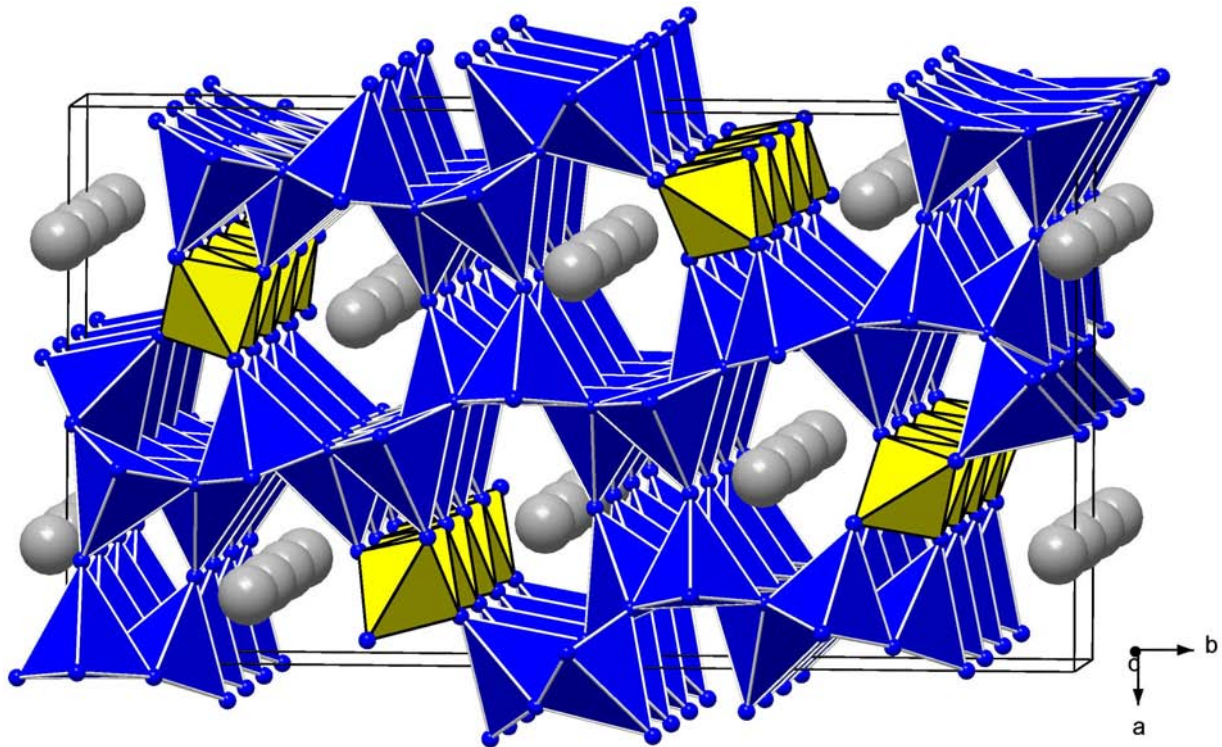
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pna</i> 2 <sub>1</sub> (Nr. 33)
Gitterparameter / pm	$a = 1168.31(2)$ , $b = 2140.85(4)$ , $c = 496.526(7)$
Zellvolumen / 10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup>	1241.90(4)
Beugungswinkelbereich (Cu-K $\alpha_1$ -Strahlg.)	$5^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$
Anzahl Datenpunkte	8499
Anzahl beobachteter Reflexe	587
Profilparameter	12
Atomparameter	90
Gütefaktoren	$wR_p = 0.0959$ , $R_p = 0.0716$ $R_F^2 = 0.0807$ , $R_F = 0.0766$ $\chi^2 = 1.918$



**Abbildung 11-4:** Beobachtetes (Kreuze) und berechnetes (Linie) Röntgenpulverdiffraktogramm sowie Differenzplot (unten) und mögliche Reflexpositionen (Striche) von SrAlSi<sub>4</sub>N<sub>7</sub> (Cu-K $\alpha_1$ -Strahlung). Die roten Pfeile markieren die Reflexe einer bislang unbekanntenen Nebenphase.

### 11.3.3 Beschreibung der Kristallstruktur von SrAlSi<sub>4</sub>N<sub>7</sub>

Das Nitridoalumosilicat SrAlSi<sub>4</sub>N<sub>7</sub> besitzt eine ungewöhnliche Kristallstruktur. Das dreidimensional verknüpfte Anionenteilgerüst ist aus SiN<sub>4</sub>- und AlN<sub>4</sub>-Tetraedern aufgebaut, die z.T. über alle vier Ecken, z.T. aber auch über jeweils zwei Kanten an weitere Tetraeder anschließen (vgl. Abbildung 11-5). Dabei bilden die *trans*-kantenverknüpften Tetraeder Stränge entlang [001] aus, die wie folgt bezeichnet werden können:  $\infty[(\text{AlN}_{4/2})^{3-}]$ . Diese Stränge sind ferner über „gewöhnliche“ eckenverknüpfte SiN<sub>4</sub>-Tetraeder mit weiteren Strängen verbunden. Dadurch entstehen Kanäle entlang der kristallographischen *c*-Achse, in denen die Sr-Atome lokalisiert sind.



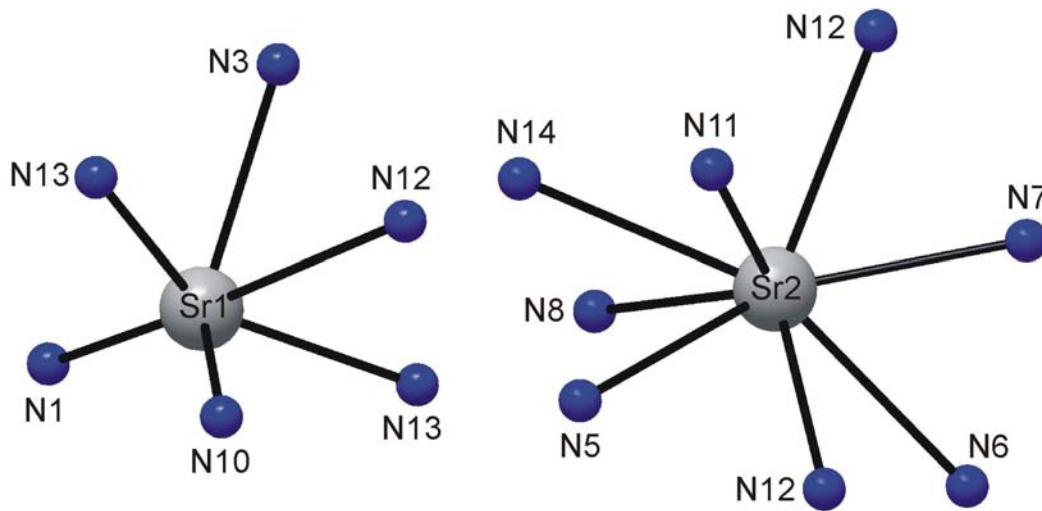
**Abbildung 11-5:** Kristallstruktur von SrAlSi<sub>4</sub>N<sub>7</sub>, Blick etwa entlang [001]. Gelb eingezeichnet sind die Stränge kantenverknüpfter Tetraeder entlang [001]. Sr grau, N blau; die Elementarzelle ist markiert.

Es existieren zwei unterschiedliche Sr<sup>2+</sup>-Lagen, die in unregelmäßigen Polyedern sechs- bzw. achtfach von Stickstoff koordiniert werden (vgl. Abbildung 11-6). Die Sr-N-Abstände der ersten Koordinationssphäre sind in Tabelle 11-5 aufgelistet.

**Tabelle 11-5:** Sr-N-Abstände / pm in SrAlSi<sub>4</sub>N<sub>7</sub>; Standardabweichungen in Klammern

Sr1-N1	250.3(5)	Sr1-N13	257.1(8)	Sr1-N10	263.4(6)
Sr1-N13	270.1(8)	Sr1-N3	272.3(5)	Sr1-N12	314.2(5)
Sr2-N12	265.3(7)	Sr2-N8	270.9(5)	Sr2-N7	271.6(6)
Sr2-N11	282.1(6)	Sr2-N14	297.9(6)	Sr2-N12	301.1(7)
Sr2-N5	302.4(6)	Sr2-N6	305.7(6)		





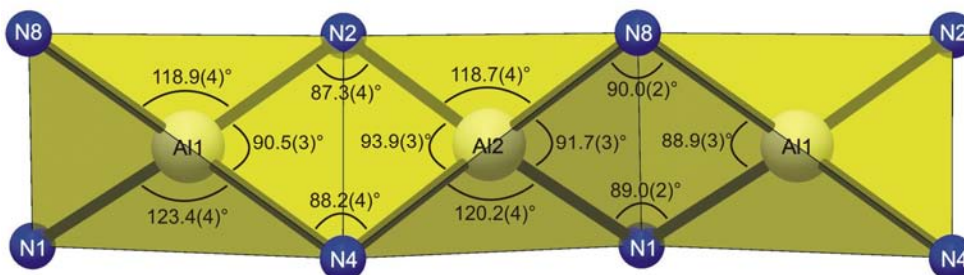
**Abbildung 11-6:** Koordinationssphäre der beiden Sr-Lagen in SrAlSi<sub>4</sub>N<sub>7</sub>. Die Sr-N-Abstände sind Tabelle 11-5 zu entnehmen.

Die Bindungsabstände in den ausschließlich eckenverknüpften SiN<sub>4</sub>-Tetraedern (blau in Abbildung 11-5) liegen für zweifach verbrückende N-Atome im Bereich von 168.5(6) bis 173.6(5) pm, während die Bindungslängen Si-N<sup>[3]</sup> im Durchschnitt etwas länger sind (172.9(5) - 182.1(6) pm). Die N<sup>[2]</sup>-Atome koordinieren dabei zusätzlich *zwei* Sr-Atome in den Kanälen, während die N<sup>[3]</sup>-Atome nur noch Kontakt zu *einem* weiteren Sr haben. Die Tetraederwinkel besitzen Werte zwischen 104.6(3)° und 114.3(3)°.

Interessant sind die Bindungssituation und die geometrischen Verhältnisse in den aus kantenverknüpften AlN<sub>4</sub>-Tetraedern aufgebauten Strängen. Die Al-N-Bindungslängen (173.1(7) bis 182.0(8) pm) befinden sich im zu erwartenden Bereich (vgl. Tabelle 11-6). Die geometrische Situation wird in Abbildung 11-7 veranschaulicht.

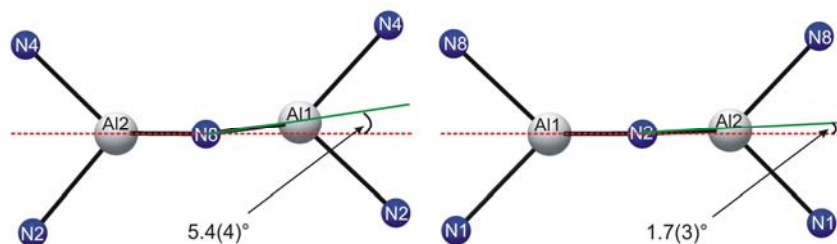
**Tabelle 11-6:** Atomabstände / pm innerhalb der kantenverknüpften Tetraederstränge in SrAlSi<sub>4</sub>N<sub>7</sub>; Standardabweichungen in Klammern

Al1-N8	179.2(7)	Al2-N4	173.1(7)
Al1-N2	179.6(7)	Al2-N2	176.0(7)
Al1-N4	179.7(7)	Al2-N8	176.0(7)
Al1-N1	182.0(8)	Al2-N1	176.5(8)
Al1-Al2	251.1(4)		



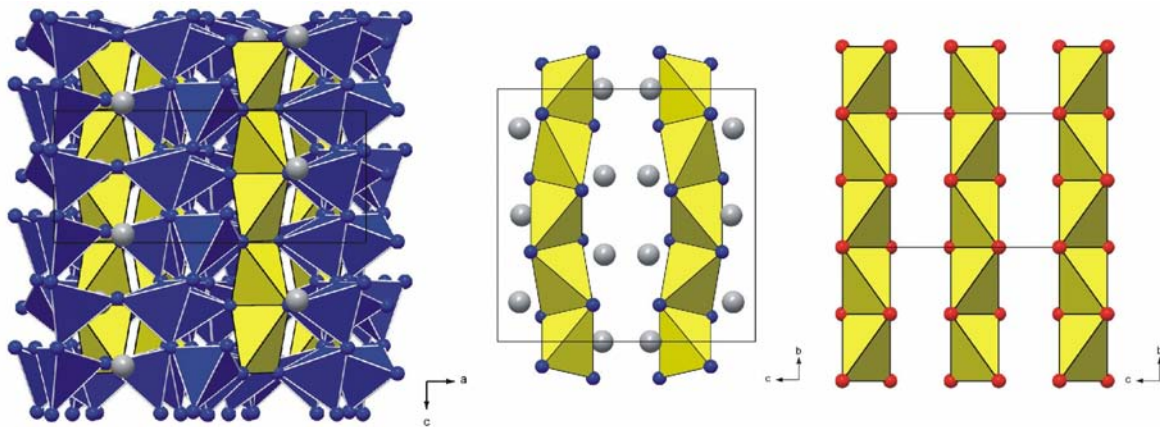
**Abbildung 11-7:** Geometrische Verhältnisse innerhalb der kantenverknüpften AlN<sub>4</sub>-Tetraeder.

Die *trans*-Tetraederketten sind im Gegensatz zu den isolierten und leicht gewellten Strängen in Sr<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>N<sub>4</sub> nahezu linear angeordnet. Das macht sich auch in den Winkeln innerhalb der Al<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Vierecke bemerkbar. Die Winkelsumme liegt bei 359.9° bzw. 359.6°, was einer beinahe planaren Aufstellung entspricht. Abbildung 11-8 zeigt in einer Blickrichtung parallel zur Vierecksebene, dass Al1 bzw. Al2 nur um 1.7(3)° bzw. 5.4(4)° aus der von den anderen drei Atomen aufgespannten Ebene hinausragt.



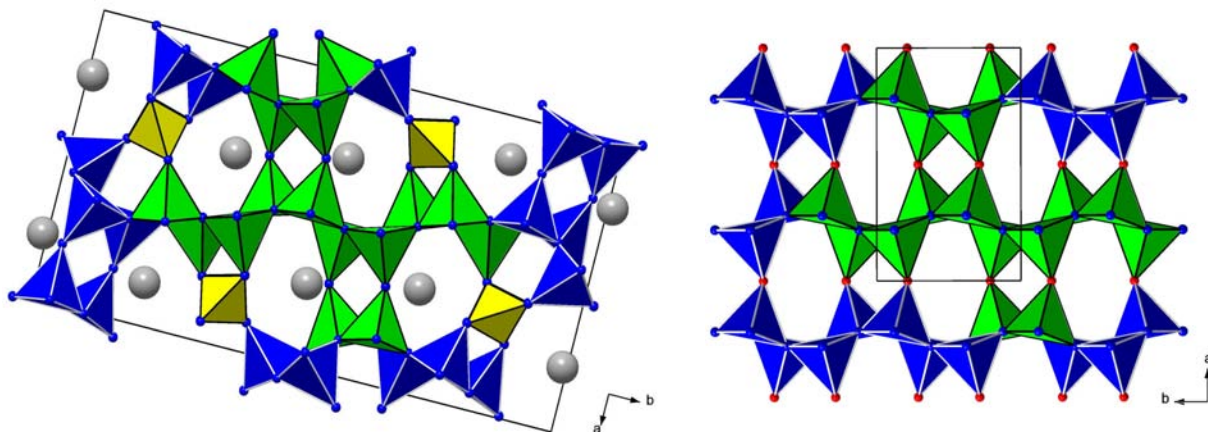
**Abbildung 11-8:** Veranschaulichung der Planarität der beiden Al<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Baueinheiten in SrAlSi<sub>4</sub>N<sub>7</sub>.

Ein weiteres Beispiel für linear angeordnete kantenverknüpfte Tetraederketten findet sich im faserigen SiO<sub>2</sub>, das bereits 1954 von *Weiss* et al. beschrieben wurde und die bis heute einzige Si-O-Verbindung mit dieser Art der Anordnung der Baueinheiten ist. <sup>[160]</sup> Allerdings konnte diese Modifikation bis heute nicht reproduziert werden und ist in der Fachwelt bisweilen noch umstritten. Das faserige SiO<sub>2</sub> besteht ausschließlich aus solchen Strängen kantenverknüpfter Tetraeder, es sind keine verbrückenden Tetraedereinheiten *zwischen* ihnen angeordnet, was zu einer dreidimensionalen Gitterstruktur führen würde. Einen Vergleich der Baueinheiten in SrAlSi<sub>4</sub>N<sub>7</sub>, Sr<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>N<sub>4</sub> und faserigem SiO<sub>2</sub> zeigt Abbildung 11-9.



**Abbildung 11-9:** Vergleich der Anordnung der über je zwei Kanten *trans*-verknüpften Tetraeder (gelb) in SrAlSi<sub>4</sub>N<sub>7</sub> (links), Sr<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>N<sub>4</sub> (mitte) und in faserigem SiO<sub>2</sub> (rechts); Sr grau, N blau, O rot.

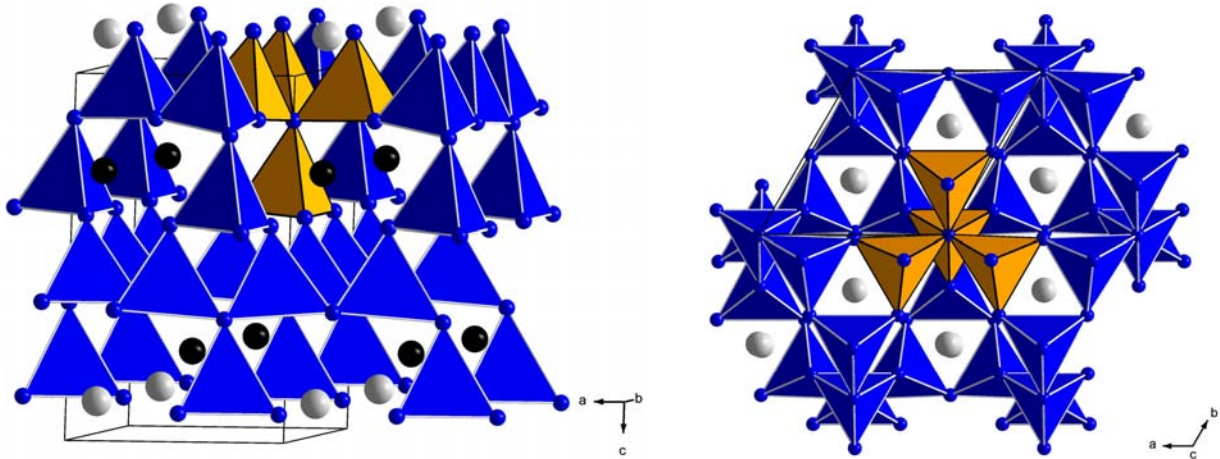
Bei einer Betrachtung der Anordnung der *ecken*-verknüpften Tetraeder in SrAlSi<sub>4</sub>N<sub>7</sub> fällt eine strukturelle Verwandtschaft mit einem weiteren silicatischen Material ins Auge. Das Mineral Sinoit besitzt eine in großen Ausschnitten fast identische topologische Anordnung der Tetraeder. Abbildung 11-10 veranschaulicht die Gemeinsamkeiten beider Strukturen. Stärker verkippte Tetraeder (in Abbildung 11-10 blau eingefärbt) sind nur in den Bereichen zu finden, die in SrAlSi<sub>4</sub>N<sub>7</sub> von den kantenverknüpften Tetraedersträngen eingenommen werden.



**Abbildung 11-10:** Vergleich der Kristallstrukturen von SrAlSi<sub>4</sub>N<sub>7</sub> (links) und Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O (rechts); Blick jeweils entlang [001]. Jeweils eine vergleichbare Baueinheit ist grün eingefärbt. Sr grau, N blau, O rot.

In der Literatur sind zwei Nitridosilicate mit der sehr ähnlichen Summenformel BaMSi<sub>4</sub>N<sub>7</sub> (M = Yb, Y) bekannt. <sup>[161, 162]</sup> Hier ist formal Al<sup>3+</sup> in SrAlSi<sub>4</sub>N<sub>7</sub> gegen Y<sup>3+</sup> bzw. Yb<sup>3+</sup> in BaMSi<sub>4</sub>N<sub>7</sub> ausgetauscht. Trotz des gleichen Formeltyps ABM<sub>4</sub>X<sub>7</sub> liegen zwei völlig unterschiedliche Strukturen vor. BaYbSi<sub>4</sub>N<sub>7</sub> ist aus sternförmigen Einheiten aufgebaut, die

über ein gemeinsames *vier*bindiges N-Atom verbunden sind (vgl. Abbildung 11-11). Ansonsten treten nur noch N<sup>[2]</sup>-Atome auf. Kantenverknüpfte Einheiten werden hier nicht ausgebildet. Die topologische Anordnung der Tetraeder kann nicht in einen näheren Zusammenhang mit der Struktur von SrAlSi<sub>4</sub>N<sub>7</sub> gebracht werden. Dies liegt hauptsächlich am Koordinationsverhalten des jeweiligen dreiwertigen Kations. Al<sup>3+</sup> existiert in Silicaten bevorzugt in tetraedrischer Koordination und nimmt somit häufig die Position von Si<sup>4+</sup> ein. Damit kann man den Formeltyp von SrAlSi<sub>4</sub>N<sub>7</sub> auch näherungsweise als AM<sub>5</sub>X<sub>7</sub> bezeichnen, was die beiden völlig unterschiedlichen Kristallstrukturen erklärt. Yb<sup>3+</sup> oder Y<sup>3+</sup> bevorzugen auch aufgrund des größeren Ionenradius (Yb<sup>3+</sup><sub>(CN 6)</sub> = 87pm, Y<sup>3+</sup><sub>(CN 6)</sub> = 90 pm) eine höhere Koordination. In BaYbSi<sub>4</sub>N<sub>7</sub> ist Yb<sup>3+</sup> verzerrt oktaedrisch von sechs N-Atomen mit Abständen von ca. 230 pm umgeben.



**Abbildung 11-11:** Kristallstruktur von BaYbSi<sub>4</sub>N<sub>7</sub>, aus unterschiedlichen Blickrichtungen; die SiN<sub>4</sub>-Tetraeder sowie die Elementarzelle sind eingezeichnet. Die im Text erwähnte sternförmige Einheit aus vier Tetraedern ist orange hervorgehoben; Ba grau, Yb schwarz, N blau.

Die Unterschiede zwischen den Kristallstrukturen von SrAlSi<sub>4</sub>N<sub>7</sub> und BaYbSi<sub>4</sub>N<sub>7</sub> werden auch bei Betrachtung der Kreisklassenspektren (nach *Klee* <sup>[163, 164]</sup>) deutlich. *Liebau* führte die Klassifizierung der Ringgrößen bei Silicaten ein, wobei z.B. ein Dreerring aus drei eckenverknüpften Tetraedern besteht. <sup>[165]</sup> Eine Aussage über die Verteilung der Häufigkeit auftretender Ringgrößen in einer Kristallstruktur lässt sich mit Hilfe des Programms TOPOLAN <sup>[166]</sup> berechnen. Die Kreisklassenspektren von SrAlSi<sub>4</sub>N<sub>7</sub> und von BaYbSi<sub>4</sub>N<sub>7</sub> sind in Tabelle 11-7 aufgeführt.

**Tabelle 11-7:** Kreisklassenspektren von SrAlSi<sub>4</sub>N<sub>7</sub> und von BaYbSi<sub>4</sub>N<sub>7</sub>

Si <sub>n</sub> N <sub>n</sub> -Ringe; n =	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Relative Häufigkeit der Ringgrößen:									
SrAlSi <sub>4</sub> N <sub>7</sub>	8	40	48	264	560	2104	7440	28968	112224
BaYbSi <sub>4</sub> N <sub>7</sub> <sup>[18]</sup>	0	8	0	0	8	48	156	412	1038

Hier ist klar ersichtlich, dass sich beide Strukturen deutlich voneinander unterscheiden. Während in BaYbSi<sub>4</sub>N<sub>7</sub> keine Vierer- und Fünferinge vorkommen, erkennt man bei SrAlSi<sub>4</sub>N<sub>7</sub> die kleinste Si<sub>n</sub>N<sub>n</sub>-Einheit für n = 2. Dies entspricht den kantenverknüpften Tetraedern. Auch sind hier alle weiteren möglichen Ringgrößen vorhanden.

#### 11.4 Gitterenergie-Berechnungen

Bezüglich der Berechnung der partiellen MAPLE-Werte von SrAlSi<sub>4</sub>N<sub>7</sub> wurde die Ausordnung von Si und Al auf die Tetraederzentren in derjenigen Form angenommen, dass Al<sup>3+</sup> die kantenverknüpften Tetraeder und Si<sup>4+</sup> alle restlichen, ausschließlich eckenverknüpften Tetraeder besetzt. Die so erhaltenen Werte (vgl. Tabelle 11-8) liegen für alle Ionen in realistischen Bereichen. Allerdings sind die Werte für Al<sup>3+</sup> verglichen mit den MAPLE-Werten in AlN bzw. Ba<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>N<sub>4</sub> etwas zu hoch. Alle anderen geordneten Verteilungsmöglichkeiten für Al<sup>3+</sup> und Si<sup>4+</sup> führen jedoch im Durchschnitt zu um bis zu 600 kJ·mol<sup>-1</sup> erhöhten Werten für potentielle Al<sup>3+</sup>-Positionen.

**Tabelle 11-8:** Partielle MAPLE-Werte der Verbindung SrAlSi<sub>4</sub>N<sub>7</sub> bei Annahme einer Al/Si-Ausordnung in der Weise, dass die Zentren aller kantenverknüpfter Tetraeder ausschließlich mit Al<sup>3+</sup> und die restlichen Tetraederzentren ausschließlich mit Si<sup>4+</sup> besetzt sind. Alle Angaben in kJ·mol<sup>-1</sup>

Sr(1) <sup>2+</sup>	1751	Si(8) <sup>4+</sup>	9234	N(7) <sup>3-</sup>	6006
Sr(2) <sup>2+</sup>	1764	Al(1) <sup>3+</sup>	6202	N(8) <sup>3-</sup>	5132
Si(1) <sup>4+</sup>	9704	Al(2) <sup>3+</sup>	6437	N(9) <sup>3-</sup>	5754
Si(2) <sup>4+</sup>	9764	N(1) <sup>3-</sup>	5296	N(10) <sup>3-</sup>	5986
Si(3) <sup>4+</sup>	8999	N(2) <sup>3-</sup>	5083	N(11) <sup>3-</sup>	6192
Si(4) <sup>4+</sup>	9933	N(3) <sup>3-</sup>	6218	N(12) <sup>3-</sup>	5524
Si(5) <sup>4+</sup>	9593	N(4) <sup>3-</sup>	5051	N(13) <sup>3-</sup>	5562
Si(6) <sup>4+</sup>	9342	N(5) <sup>3-</sup>	6042	N(14) <sup>3-</sup>	5947
Si(7) <sup>4+</sup>	9313	N(6) <sup>3-</sup>	5886		

Partielle MAPLE-Werte zum Vergleich (in kJ·mol<sup>-1</sup>):

Sr <sup>2+</sup>	1805 - 2108 (in SrSiO <sub>3</sub> ) <sup>[167]</sup>
Si <sup>4+</sup>	9316 / 9349 (in Ba <sub>3</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>9</sub> N <sub>4</sub> ); 9555 / 9875 (in BaSi <sub>6</sub> N <sub>8</sub> O);
Al <sup>3+</sup>	5434 (in AlN); <sup>[168]</sup> 5434 / 5521 (in Ba <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> N <sub>4</sub> ) <sup>[159]</sup>
N <sup>3-</sup>	5938 / 5999 (in Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ); <sup>[61]</sup> 6143 (in Si <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O) <sup>[119]</sup>

Einen zusätzlichen Hinweis auf die vermutete Si/Al-Ausordnung liefern die Gesamt-MAPLE-Werte von SrAlSi<sub>4</sub>N<sub>7</sub>. Dieser liegt bei Besetzung der kantenverknüpften Tetraeder mit Al<sup>3+</sup> bei 171886 kJ·mol<sup>-1</sup> und somit um über 670 kJ·mol<sup>-1</sup> höher als bei jeder anderen Verteilungsvariante.

## 12 Erforschung und Optimierung neuer orange-roter Leuchtstoffe für den Einsatz in „warm-white-LEDs“

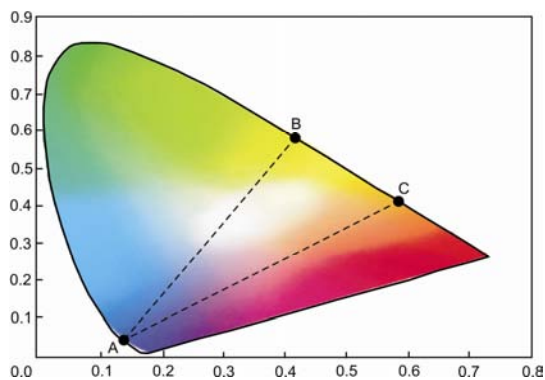
### 12.1 Ziel des Projektes

Die Anwendungsmöglichkeiten und Vorzüge von Leuchtdioden im alltäglichen Einsatz sind außerordentlich vielfältig, wie im Allgemeinen Teil unter Abschnitt 3.1 schon kurz erläutert wurde. Dabei wird in Zukunft die Verbreitung der LED-Technik in Bezug auf die Beleuchtung von Wohnräumen, vor allem im privaten Bereich, einsetzen. Bislang besitzen weiße Leuchtdioden jedoch im Allgemeinen entweder schlechte *Color-Rendering*-Eigenschaften in Verbindung mit zu hohen Farbtemperaturen (z.B. blaue (In,Ga)N-LED + YAG:Ce<sup>3+</sup>, vgl. Abbildung 3-5 in Kapitel 3.1) oder die eingesetzten Phosphore leiden unter hohem *Thermal Quenching* und ungenügender chemischer und thermischer Stabilität (z.B. Kombination aus (Ca,Sr,Ba)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup> (grün), <sup>[169]</sup> Ca<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>S:Eu<sup>2+</sup> (rot) <sup>[170]</sup> und blauer Basis-LED). Je niedriger die Farbtemperatur ist, umso „wärmer“ wirkt das Licht auf den Betrachter. Die Farbtemperatur einer gewöhnlichen 100 W Glühlampe liegt z.B. bei ca. 2800 K, Tageslicht etwa zwischen 5700 und 7000 K. Ein weiteres Problem ist die Beständigkeit des Farbpunktes einer Leuchtdiode mit fortschreitender Leuchtdauer (→ spektrale Verschiebung). Aufgrund stetiger Entwicklung immer leistungsfähigerer LED-Chips (momentan bis zu 5 W Leistung, „high-power-LEDs“) wird die Belastung der lichtkonvertierenden Phosphore durch die erzeugte Wärme und die hohe Strahlungsdichte immer größer, was auch einen Einfluss auf die Lage der Emissionsbanden hat. Auch deshalb wurde in letzter Zeit in verstärktem Maße an seltenerd-dotierten Nitridosilicaten, Sionen und Sialonen intensiv geforscht.

In dieser Arbeit lag der Fokus auf der Entwicklung und Optimierung von Leuchtstoffen für 2-pc-LEDs. Im Speziellen wurde hier ausgegangen von einer Kombination aus einer blau emittierenden (In,Ga)N-Halbleiter-LED ( $\lambda = 440 - 470 \text{ nm}$ ) und den zwei silicatischen Phosphoren SrSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup> ( $\lambda_{\text{em}} \approx 540 \text{ nm}$ ) und Sr<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:Eu<sup>2+</sup> ( $\lambda_{\text{em}} \approx 630 \text{ nm}$ ). <sup>[90]</sup> Abbildung 12-1 veranschaulicht dabei nochmals die Ausgangssituation im CIE-Farbdigramm. Passend zum gelb-grün fluoreszierenden SrSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>:Eu wäre für „warm-white-LED“-Anwendungen ein zweiter Phosphor mit einem Emissionsmaximum bei etwa 620 nm, um ein optimiertes *Color Rendering* zu erreichen. Stokes-Shift (2700 cm<sup>-1</sup>), Position (538 nm) und Breite (FWHM = 78 nm) der Emissionsbande von SrSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup> sind denen von Sr<sub>1,3</sub>Ba<sub>0,7</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup> sehr ähnlich. Überraschenderweise zeigt das Oxonitridosilicat jedoch im Gegensatz zu



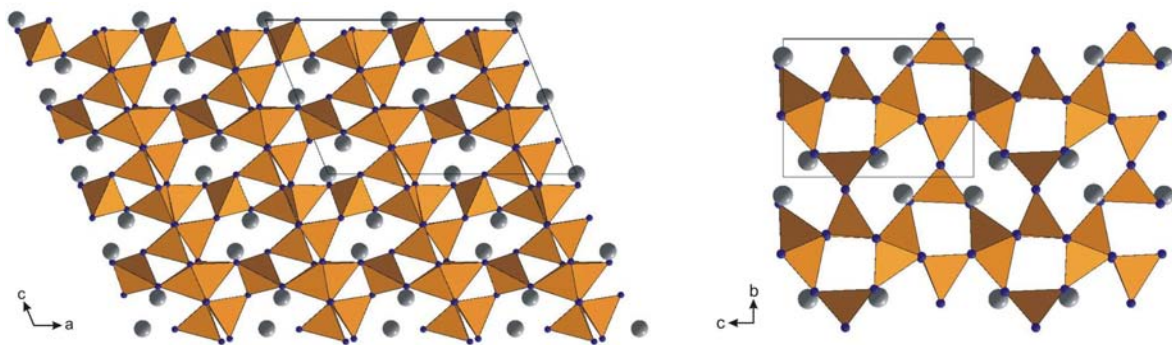
(Sr,Ba)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu eine sehr *effiziente* Photolumineszenz (QE > 90 %), sogar bei Temperaturen oberhalb von 200 °C. Die größere Bandlücke von SrSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>:Eu (E<sub>g</sub> = 5.88 eV) gegenüber (Sr,Ba)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu (E<sub>g</sub> = 5.66 eV, 70 % Ba) kann hier als Ursache diskutiert werden.<sup>[171]</sup> Aufgrund der bereits verbesserten Lumineszenzeigenschaften des gelb-grünen Phosphors konzentrierte sich die Forschung auf die Verbindungen im System M<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:Eu (M = Ca, Sr, Ba), um deren Eignung als LED-Leuchtstoffe durch Variation der stöchiometrischen Zusammensetzung und der Synthesebedingungen zu optimieren.



**Abbildung 12-1:** CIE-Diagramm zur Veranschaulichung der Lage der Farbkoordinaten einer hypothetischen 2-pc-LED. A: (In,Ga)N-LED, B: SrSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup>, C: Sr<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:Eu<sup>2+</sup>.

## 12.2 Das System M<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub> (M = Ca, Sr, Ba)

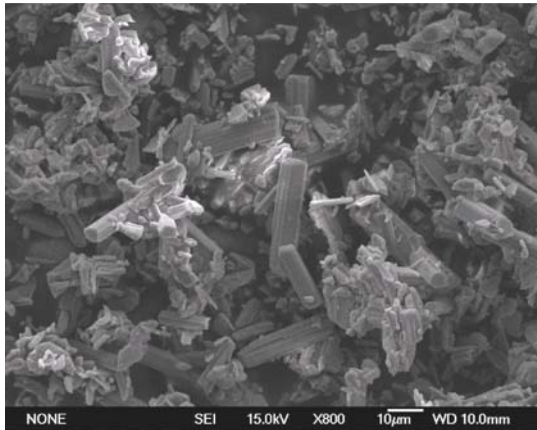
Die drei Ausgangsverbindungen Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>, Sr<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub> und Ba<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub> sind in der Literatur schon seit längerem bekannt.<sup>[104, 105]</sup> Die Calcium-Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe *Cc*, während Sr<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub> und Ba<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub> isotyp sind und orthorhombisch kristallisieren (*Pmn*2<sub>1</sub>). Alle drei Nitridosilicate sind aus dreidimensionalen Netzwerken aufgebaut, die aus über alle vier Ecken verknüpften SiN<sub>4</sub>-Tetraedern bestehen. Abbildung 12-2 vergleicht die beiden unterschiedlichen Strukturtypen.



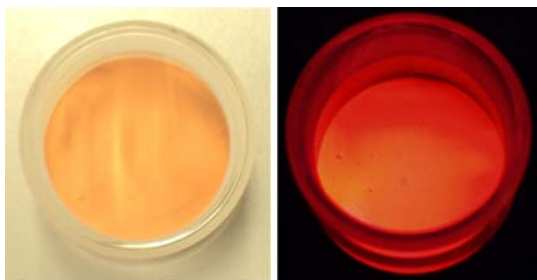
**Abbildung 12-2:** Kristallstrukturen von Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub> (links) und M<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub> (M = Sr, Ba; rechts). Die Elementarzellen sowie die SiN<sub>4</sub>-Tetraeder sind eingezeichnet. Ca, Sr, Ba grau, N blau.





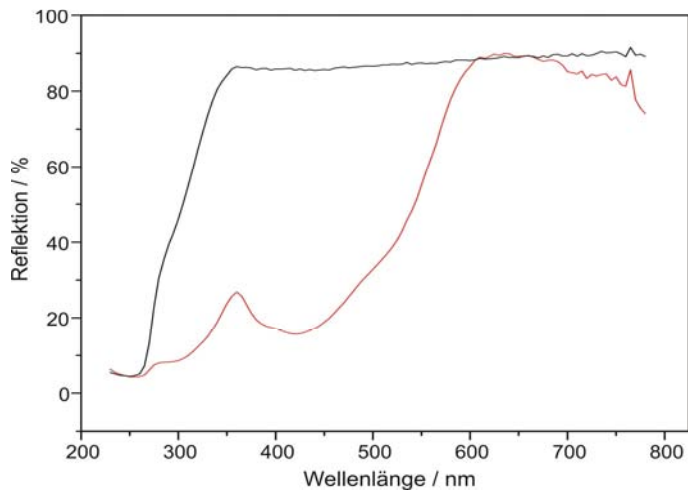


**Abbildung 12-3:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Kristallen der Verbindung Sr<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:Eu(1%).

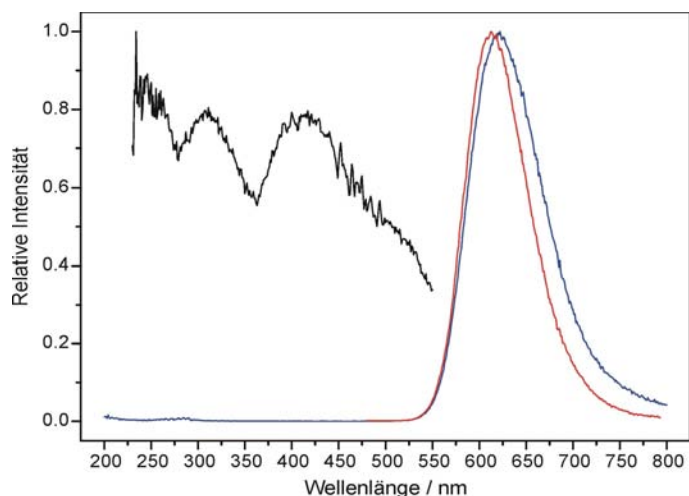


**Abbildung 12-4:** Fotografie der Verbindung Sr<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:Eu(1%) an Tageslicht (links) und unter UV-Bestrahlung ( $\lambda = 254 + 366 \text{ nm}$ ; rechts).

Bei einem Dotiergrad von etwa ein bis zwei Prozent stellt Sr<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:Eu eine orangefarbene Verbindung dar, die unter ultraviolettem Licht kräftig orange-rot luminesziert (Abbildung 12-4). Dementsprechend können die Reflektionsspektren in Abbildung 12-5 interpretiert werden. Undotiertes Sr<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub> zeigt oberhalb von ca. 350 nm eine hohe Reflektivität in Übereinstimmung mit der grau-weißen Farbe (optische Bandlücke: 4.8 eV). Sr<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:Eu(0.75%) dagegen absorbiert Strahlung unterhalb etwa 550 nm, was zur orangenen Färbung führt.

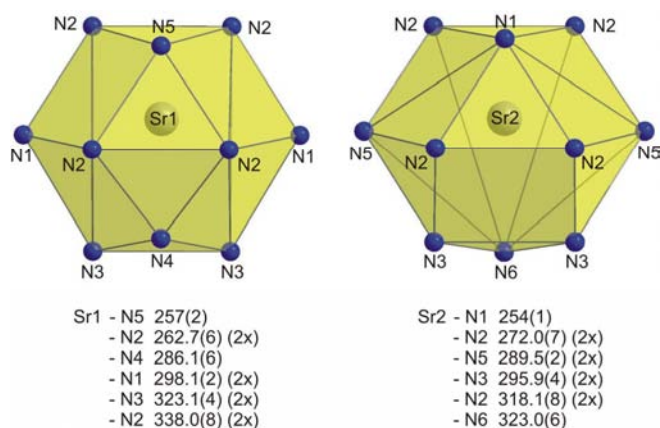


**Abbildung 12-5:** Reflektionsspektren von Sr<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub> (schwarze Linie) und Sr<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:Eu(1%) (rote Linie).



**Abbildung 12-6:** Anregungs- (schwarz) und Emissionsspektren (rot:  $\lambda_{\text{exc}} = 160 \text{ nm}$ ; blau:  $\lambda_{\text{exc}} = 460 \text{ nm}$ ) von  $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}(1\%)$ .

Die Banden im Anregungsspektrum (Abbildung 12-6) sind der Anregung des Wirtsgitters ( $\lambda \approx 250 - 350 \text{ nm}$ ) sowie den  $4f^7 \rightarrow 4f^6 5d^1$ -Übergängen in  $\text{Eu}^{2+}$  ( $\lambda \approx 350 - 500 \text{ nm}$ ) zuzuordnen. In den Emissionsspektren zeigt die Abwesenheit von scharfen Emissionslinien, dass kein  $\text{Eu}^{3+}$  anwesend ist. Die Emissionsmaxima liegen abhängig von der Anregungswellenlänge bei  $\lambda = 613 \text{ nm}$  bzw.  $\lambda = 621 \text{ nm}$  und sind auf den  $4f^6 5d^1 \rightarrow 4f^7$ -Übergang in  $\text{Eu}^{2+}$  zurückzuführen. Dabei wird bei Bandanregung ( $\lambda_{\text{exc}} = 160 \text{ nm}$ ) die Energie wahrscheinlich bevorzugt auf diejenige der beiden  $\text{Eu}^{2+}$ -Positionen übertragen, die geringfügig längerwellig emittiert. Die geringe Halbwertsbreite der nicht aufgespalteten Emissionsbande weist auf eine sehr ähnliche Umgebung der Eu(1)- und Eu(2)-Lage hin, die auch durch die Kristallstrukturanalyse bestätigt wird.<sup>[104]</sup> So ist es auch durch Tieftemperaturmessungen nicht möglich, die zwei Emissionsmaxima aufzulösen (vgl. Abbildung 12-15 in Kapitel 12.2.2.2). Abbildung 12-7 vergleicht die beiden kristallographisch unterschiedlichen Metallpositionen in  $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ .



**Abbildung 12-7:** Vergleich der beiden Kationenlagen in  $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ .<sup>[104]</sup> Interatomare Abstände in pm.

### 12.2.1.2 Optische Kenngrößen von $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$

Um die Eignung des Materials für den Einsatz als Phosphor in Leuchtdioden zu überprüfen, wurden die wichtigsten optischen Charakteristika bestimmt. Dabei liegen Quantenausbeute (QE) und Lumenäquivalent (LE) im bevorzugten Bereich für technisch interessante orange-rot emittierende Phosphore. Einige Werte von  $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$  sowie von kommerziell verwendeten Fluoreszenzlampen-Leuchtstoffen werden in Tabelle 12-1 verglichen.

**Tabelle 12-1:** Optische Kenngrößen der Verbindung  $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}(1\%)$  im Vergleich mit bereits im Einsatz befindlichen Fluoreszenzlampen-Phosphoren <sup>[45]</sup>

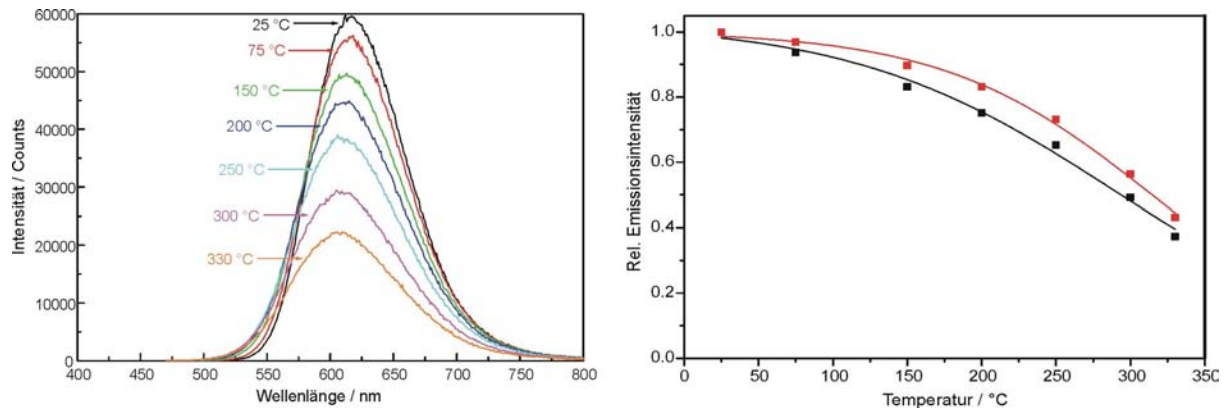
Leuchtstoff	Emission	QE	Absorption	Farbkoord.*	LE
$\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$	609 nm	89 %	79 % ( $\lambda_{\text{exc}} = 460 \text{ nm}$ )	x = 0.619 y = 0.380	267 lm/W
$\text{Y}(\text{V},\text{B},\text{P})\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$	615 nm	85 %			225 lm/W
$\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$	611 nm	90 %	75 % ( $\lambda_{\text{exc}} = 254 \text{ nm}$ )	x = 0.603 y = 0.371	280 lm/W
$(\text{Ce},\text{Gd},\text{Tb})\text{MgB}_5\text{O}_{10}:\text{Mn}^{2+}$	630 nm	80 %	90 % ( $\lambda_{\text{exc}} = 254 \text{ nm}$ )		215 lm/W

\* Zur Einordnung von  $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}(1\%)$  im CIE-Farbdigramm siehe Abbildung 12-30 in Kapitel 12.2.3.3.1.

### 12.2.1.3 Thermal Quenching und Degradation in $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$

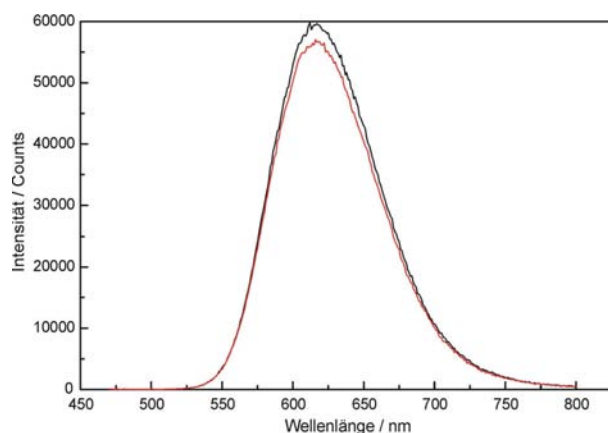
Je höher der Eu-Dotierungsgrad ist, umso weiter verschiebt sich die Emission in den roten Spektralbereich ( $\lambda_{0.75/1.0/2.0/3.0\% \text{ Eu}} \approx 609 / 621 / 629 / 635 \text{ nm}$  bei  $\lambda_{\text{exc}} = 450 \text{ nm}$ ). Aber die Lage der Emissionsbande wird auch durch andere Faktoren beeinflusst. Zur Bestimmung des *Thermal-Quenching*-Verhaltens werden Emissionsspektren bei unterschiedlichen Temperaturen gemessen. Dabei ist es wichtig, die Intensität sowie die Lage der Fluoreszenzbande zu beobachten und abzuschätzen, inwiefern sich eine spektrale Verschiebung auf die von der LED ausgesendete Gesamtfarbe auswirkt. In Abbildung 12-8 links sind die Spektren von  $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}(1\%)$  bei 25 °C bis 330 °C gezeigt. Man sieht zum einen, dass das Maximum der Emissionsbande bei höheren Temperaturen zu kleineren Wellenlängen verschoben wird ( $\lambda_{25\text{ °C}} = 617 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{330\text{ °C}} = 607 \text{ nm}$ ). Zum anderen ist die Emissionsintensität bei etwa 315 °C

auf die Hälfte des ursprünglichen Raumtemperaturwertes abgefallen ( $TQ^{1/2}$ , Abbildung 12-8 rechts). Diese so genannte thermische Fluoreszenzlöschung resultiert aus der bei erhöhter Temperatur höheren Wahrscheinlichkeit eines thermisch induzierten strahlungslosen Übergangs in den elektronischen Grundzustand.



**Abbildung 12-8:** Links: Vergleich der Emissionsspektren von  $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}(1\%)$  bei unterschiedlichen Temperaturen ( $\lambda_{\text{exc}} = 450 \text{ nm}$ ). Rechts: Abhängigkeit der integralen Fluoreszenzintensitäten (rot) und der Fluoreszenzmaxima (schwarz) von der Temperatur.

Nach der Temperaturbehandlung der Probe auf 330 °C wurde diese wieder auf Raumtemperatur abgekühlt und erneut ein Emissionsspektrum aufgenommen. Dabei konnte gezeigt werden, dass die Verbindung praktisch keiner thermischen Degradation unterliegt, d.h. die Emissionsintensität war vor und nach der Erhitzung nahezu auf identischem Niveau (98 % / Abbildung 12-9). Auch die Lage des Maximums bleibt konstant bei  $\lambda = 617 \text{ nm}$ .



**Abbildung 12-9:** Raumtemperaturemissionsspektrum von  $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}(1\%)$  vor (schwarz) und nach der Temperaturbehandlung von 330 °C (rot; vgl. Text).

Allerdings zeigten Langzeitlebensdauer-Tests in einer speziellen Klimakammer bei 85 °C und 80 % Luftfeuchtigkeit eine starke irreversible Photodegradation von  $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$  bei einer Verringerung der Emissionsintensität von bis zu 35 % nach nur 200 Stunden. Das

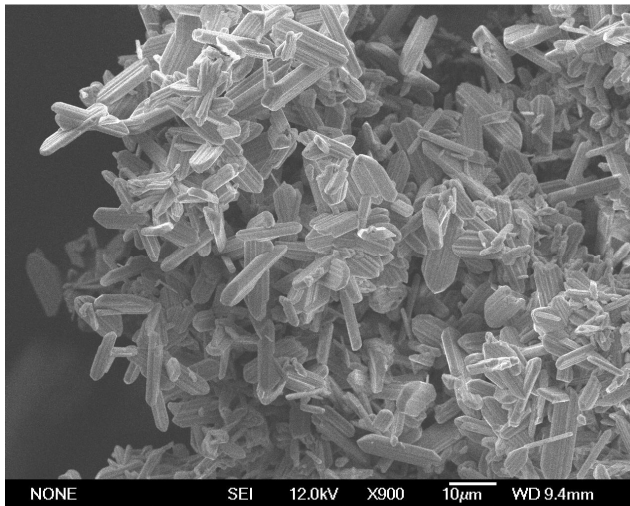
Material „bleicht“ sozusagen aus, wofür anscheinend ein Verlust von  $\text{Eu}^{2+}$ -Farbzentren verantwortlich ist. Des Weiteren wurde in ersten Tests mit  $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$  auf einem LED-Chip eine spektrale Verschiebung der Emission festgestellt (vgl. Abschnitt 12.2.2.4).

Diese zum Teil unbefriedigenden Messergebnisse führten zu einer Ausweitung der Untersuchungen auf die homologe Verbindung  $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ , die isotyp zur Sr-Verbindung ist. Die Darstellung im Hochfrequenzofen erfolgte analog.

## 12.2.2 $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$

### 12.2.2.1 Kristallform und Fluoreszenz

$\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$  kristallisiert ähnlich wie das Sr-Homologe in Form von plättchen- bis quaderförmigen Kristalliten, wie sie in Abbildung 12-10 dargestellt sind. Die mit zwei Prozent Europium dotierte Verbindung hat eine orange-gelbe Farbe (vgl. Abbildung 12-11) und zeigt eine intensive gelbe Fluoreszenz unter UV-Bestrahlung.



**Abbildung 12-10:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Verbindung  $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}(2\%)$ .

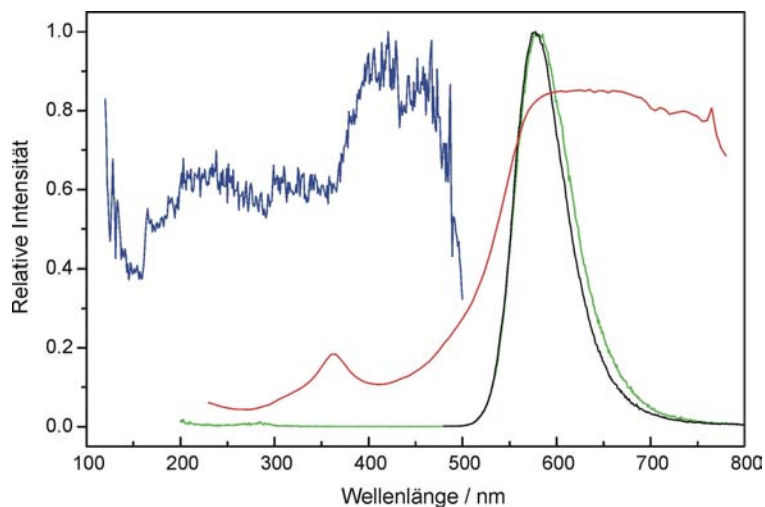


**Abbildung 12-11:** Fotografie der Verbindung  $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}(2\%)$ .

12.2.2.2 Lumineszenzuntersuchungen an  $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 

$\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$  zeigt neben der intensiven Fluoreszenz mit einer Lebensdauer von etwa  $1.5 \mu\text{s}$  auch eine relativ starke Zwei-Photonen-Absorption. Überdies wurde bereits das Phänomen der Thermolumineszenz von  $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ -Proben beschrieben. <sup>[172]</sup>

Reflektionsspektren des undotierten Wirtsgitters wurden nicht gemessen, in der Literatur ist eine Bandlücke von 4.1 - 4.2 eV für  $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8$  angegeben. <sup>[173]</sup> Das Bandgap in der mit 2 % Eu dotierten Probe ist vergleichbar mit dem undotierten Material. Im Anregungsspektrum (vgl. Abbildung 12-12) sind wie bei  $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$  die Anregung des Wirtsgitters ( $\lambda \approx 200 - 300 \text{ nm}$ ) sowie die direkte Anregung des Aktivators  $\text{Eu}^{2+}$  ( $\lambda \approx 300 - 520 \text{ nm}$ ) zu erkennen. Auch  $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$  zeigt für sehr niedrige Dotiergrade eine relativ schmale Bandemission des  $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ -Übergangs in  $\text{Eu}^{2+}$  mit einer Halbwertsbreite von 63 nm bei zwei kristallographisch unterschiedlichen Eu-Lagen. Das Maximum liegt bei 580 nm ( $\lambda_{\text{exc}} = 254 \text{ nm}$ ).

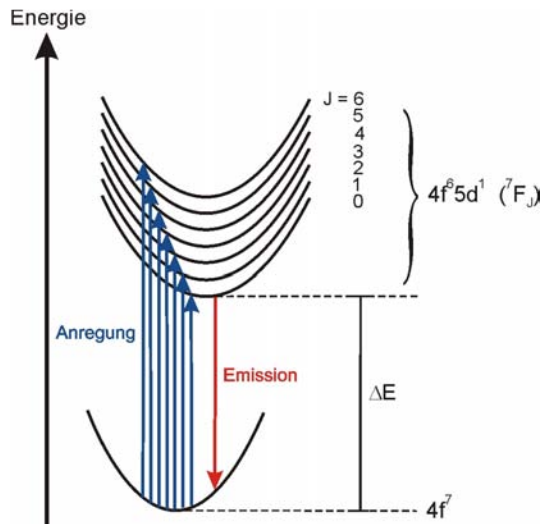


**Abbildung 12-12:** Reflektions- (rot), Anregungs- (blau) und Emissionsspektrum (schwarz:  $\lambda_{\text{exc}} = 160 \text{ nm}$ ; grün:  $\lambda_{\text{exc}} = 254 \text{ nm}$ ) von  $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}(2\%)$ .

Im Anregungsspektrum ist die Aufspaltung des  $4f^65d^1$ -Niveaus in sieben Beiträge ( ${}^7F_J$ ,  $J = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$ ), resultierend aus der Kopplung von Bahndrehimpuls  $L$  und Spin  $S$ , bei Raumtemperatur nicht erkennbar. Es gibt nur relativ wenige Beispiele für die direkte Messung der aufgelösten Übergänge bei tiefen Temperaturen. Im Fall von Eu-dotiertem  $\text{CsMBr}_3$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) mit Perowskit-Struktur konnten z.B. schon bei  $T = 77 \text{ K}$   $J$ -aufgelöste Anregungsspektren aufgenommen werden. <sup>[174]</sup> Im Fall von  $M = \text{Sr}$  wurde eine Energiedifferenz des  ${}^7F_6$ - und des  ${}^7F_0$ -Niveaus von etwa  $5000 \text{ cm}^{-1}$  gemessen, während der

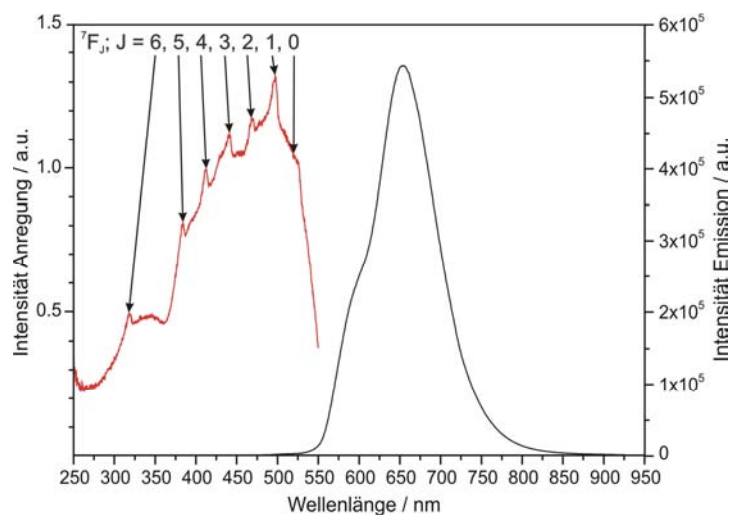


Abstand vom niedrigsten angeregten Niveau zum  $4f^7$ -Grundzustand  $24400\text{ cm}^{-1}$  betrug. Ein veranschaulichendes Energieniveauschema ist in Abbildung 12-13 dargestellt.



**Abbildung 12-13:** Vereinfachtes Energieniveauschema des  $\text{Eu}^{2+}$ -Ions mit  $J$ -Aufspaltung des angeregten  $4f^65d^1$ -Zustandes.

Wird nun ein Anregungsspektrum von  $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}(3.5\%)$  bei einer Temperatur von  $T = 5\text{ K}$  aufgenommen, so können die  ${}^7F_J$ -Niveaus aufgelöst werden (vgl. Abbildung 12-14). Man erkennt eindeutig die Anregungsmaxima. Tabelle 12-2 listet die zu den einzelnen Termen zugehörigen Energiewerte auf. Dabei ergibt sich eine Energiedifferenz zwischen dem  ${}^7F_0$ - und dem  ${}^7F_6$ -Niveau von etwa  $12320\text{ cm}^{-1}$ , was ca.  $200\text{ nm}$  entspricht.



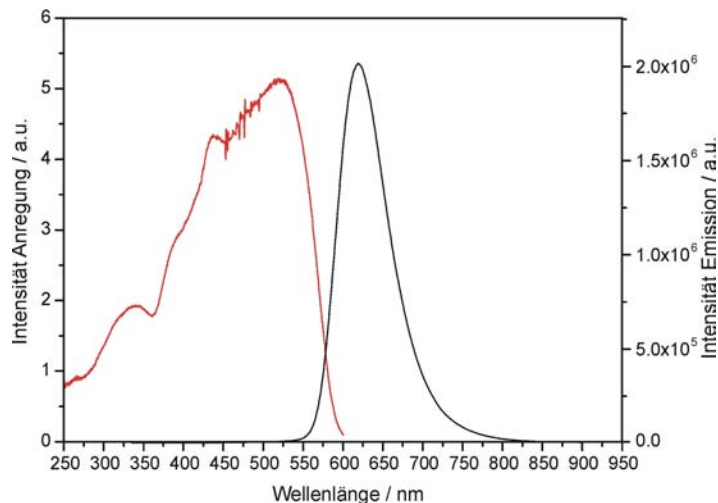
**Abbildung 12-14:** Bei einer Temperatur von  $5\text{ K}$  aufgenommenes Anregungs- (rot) und Emissionsspektrum (schwarz) von  $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}(3.5\%)$ .

**Tabelle 12-2:** Anregungsenergien vom  $4f^7$ -Grundzustand in die  ${}^7F_J$ -Niveaus in  $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}(3.5\%)$

Übergang	$4f^7 \rightarrow {}^7F_0$	$4f^7 \rightarrow {}^7F_1$	$4f^7 \rightarrow {}^7F_2$	$4f^7 \rightarrow {}^7F_3$	$4f^7 \rightarrow {}^7F_4$	$4f^7 \rightarrow {}^7F_5$	$4f^7 \rightarrow {}^7F_6$
$\lambda / \text{nm}$	ca. 520	496	468	440	411	382	317
$E / \text{cm}^{-1}$	19231	20161	21368	22727	24331	26178	31546



Im Tieftemperatur-Emissionsspektrum lassen sich die beiden kristallographisch unterschiedlichen Eu-Lagen differenzieren. Es ist deutlich neben dem Hauptmaximum bei  $\lambda = 653$  nm eine Schulter bei einer Wellenlänge von etwa 604 nm zu erkennen. Position Eu(1) und Eu(2) sind in  $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$  also anscheinend deutlicher unterschiedlich als im isotypen  $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}(1\%)$ , was in Abbildung 12-15 nochmals zu sehen ist. Hier lassen sich keine zwei Emissionsmaxima erkennen.



**Abbildung 12-15:** Bei einer Temperatur von 5 K aufgenommenes Anregungs- (rot) und Emissionsspektrum (schwarz) von  $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}(1\%)$ .

Auch im Anregungsspektrum von  $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$  sind die *J*-Banden nicht aufgelöst, wie das bei der Bariumverbindung der Fall ist. Das liegt vermutlich an der gegenüber  $\text{Ba}^{2+}$  geringeren Masse von  $\text{Sr}^{2+}$ , was zu höheren Phononenfrequenzen des Gitters führt. Allgemein kann man bei Sulfiden oder Halogeniden (vgl.  $\text{CsMBr}_3:\text{Eu}$ ,  $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) die *J*-Kopplung eher beobachten als bei Silicaten, da S, Cl, Br oder I viel schwerer sind als Si, O und N und somit weniger Gitterschwingungen bei tiefen Temperaturen auftreten. <sup>[175]</sup>

### 12.2.2.3 Optische Kenngrößen von $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$

Bei der Betrachtung einiger optischer Kriterien von  $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$  (vgl. Tabelle 12-3) fallen folgende Trends auf. Die Emission ist gegenüber  $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$  zu deutlich niedrigeren Wellenlängen, also weiter in den gelben Spektralbereich verschoben. Dagegen sind Absorption sowie Quantenausbeute bei gleicher Aktivatorkonzentration vergleichbar. Das Lumenäquivalent der Barium-Verbindung ist aufgrund der zu niedrigeren Wellenlängen verschobenen Emission höher als das des Strontiumnitridosilicats (472 lm/W gegenüber

289 lm/W), da das Maximum der Augenempfindlichkeit im grünen Spektralbereich liegt (vgl. Abbildung 3-7 in Kapitel 3.2).

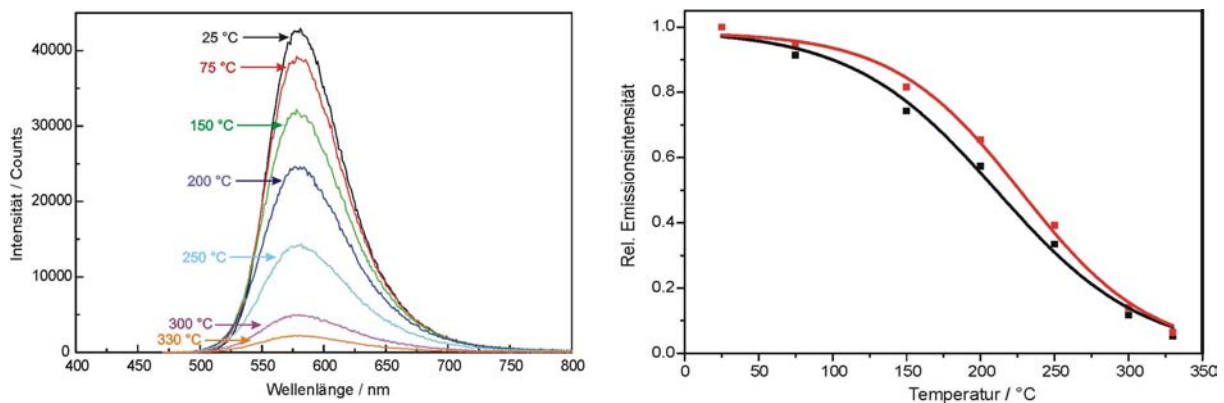
**Tabelle 12-3:** Optische Kenngrößen von Ba<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:Eu

Leuchtstoff	Emission	QE	Absorption	Farbkoord.*	LE
Ba <sub>2</sub> Si <sub>5</sub> N <sub>8</sub> :Eu(2%)	580 nm ( $\lambda_{\text{exc}} = 460 \text{ nm}$ )	85 %	84 % ( $\lambda_{\text{exc}} = 460 \text{ nm}$ )	x = 0.516 y = 0.482	472 lm/W

\* Zur Einordnung von Ba<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:Eu(2%) im CIE-Farbdiagramm siehe Abbildung 12-30 in Kapitel 12.2.3.3.1.

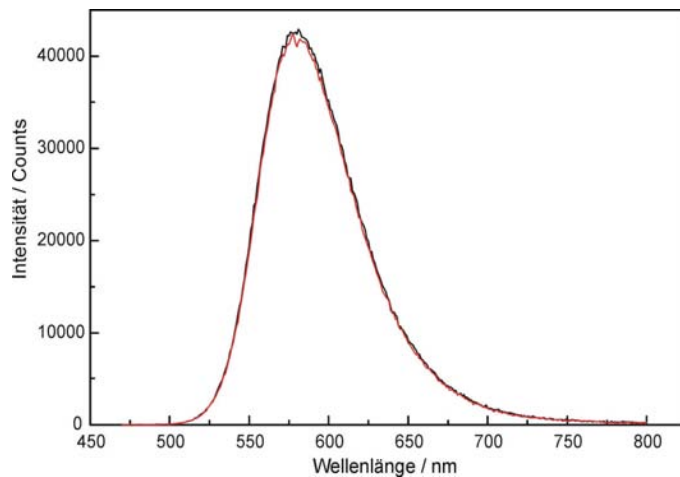
#### 12.2.2.4 Thermal Quenching und Degradationsverhalten

Die thermische Fluoreszenzlöschung ist bei Ba<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:Eu viel stärker ausgeprägt als in der homologen Sr-Verbindung. Abbildung 12-16 zeigt, dass die Emissionsintensität sehr stark von der Temperatur abhängt. Die Auswertung der Messreihe ergab einen TQ<sub>1/2</sub>-Wert von 228 °C, was ca. 90 °C unter dem Wert von Sr<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:Eu liegt. Andererseits bleibt die Lage des Emissionsmaximums konstant bei 580 nm und unterliegt keiner Verschiebung zu kürzeren Wellenlängen. Dieses Verhalten gilt jedoch nur für einen Dotierungsgrad  $\leq 4 \%$ .



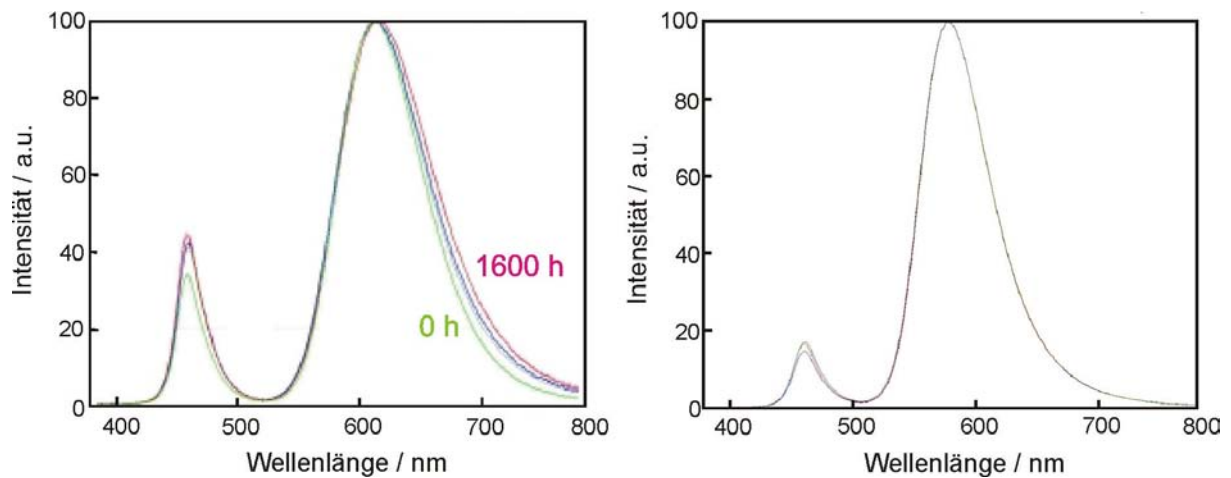
**Abbildung 12-16:** Links: Vergleich der Emissionsspektren von Ba<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:Eu(2%) bei unterschiedlichen Temperaturen ( $\lambda_{\text{exc}} = 450 \text{ nm}$ ). Rechts: Temperaturabhängigkeit der integralen Fluoreszenzintensitäten (rot) und der Fluoreszenzmaxima (schwarz).

Das thermische Degradationsverhalten von Ba<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:Eu(2%) ist vergleichbar mit dem von Sr<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:Eu(1%). Nach der Temperaturerhöhung der Probe auf 330 °C und anschließendem Abkühlen auf Raumtemperatur konnte eine nahezu identische Fluoreszenzintensität beobachtet werden (vgl. Abbildung 12-17).



**Abbildung 12-17:** Raumtemperaturemissionspektrum von Ba<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:Eu(2%) vor (schwarz) und nach der Temperaturbehandlung von 330 °C (rot; vgl. Text).

Um die Stabilität der Verbindungen M<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:Eu (M = Sr, Ba) im anwendungsnahen Einsatz in pc-LEDs zu testen, wurden Langzeitmessungen durchgeführt. Dazu wurde ein blau emittierender (In,Ga)N-LED-Chip mit dem jeweiligen Leuchtstoffpulver beschichtet und mit einer Stromstärke von 0.5 A 1600 Stunden lang betrieben. Die Entwicklung des Emissionspektrums der Leuchtdioden mit dem jeweiligen Phosphor ist in Abbildung 12-18 dargestellt. Man erkennt deutlich, dass die Emissionsbande von Sr<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:Eu(2%) einer spektralen Verschiebung und einer deutlichen Verbreiterung unterliegt. Es findet eine ausgeprägte photochemische Degradation statt, die durch die Strahlungsbelastung hervorgerufen wird. Diese Tatsache lässt sich nicht mit Hochleistungs-LEDs mit garantierten Lebensdauern von bis zu 50.000 Stunden vereinbaren. Ein Grund für die Verbreiterung der Emissionsbanden in Richtung der höheren Wellenlängen könnte in der unterschiedlich hohen Defektdichte beider Materialien liegen. Bei der Darstellung von Ba<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:Eu entsteht sehr leicht BaSi<sub>7</sub>N<sub>10</sub>, was die Bildung von Ba-Leerstellen in Ba<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub> unterdrückt. Da die Sr-analoge, Si-reichere Zweitphase bei diesen Herstellungsbedingungen nicht entsteht, könnten sich leicht hohe Sr-Leerstellenkonzentrationen in Sr<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:Eu bilden, die evtl. mit O auf einem N-Platz kompensiert werden. Eine Wanderung von Eu<sup>2+</sup>-Ionen im Kationenteilgitter auf metastabile Defektplätze, wie sie etwa für die Verbindung BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sup>2+</sup> (BAM) beobachtet wurde, scheint bei den relativ geringen Temperaturen in der LED nicht möglich zu sein. <sup>[176]</sup> Ba<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:Eu ist also von diesen Strahlungsschäden praktisch nicht betroffen, auch nicht bei einer Eu-Dotierung von bis zu 16 %. Die Emissionsbande bleibt auch nach 1600 Betriebsstunden unverändert.

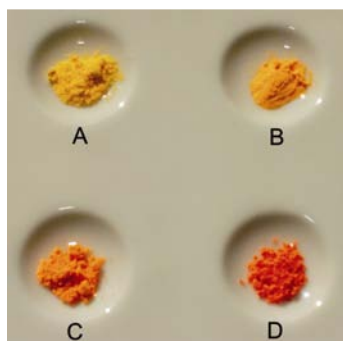


**Abbildung 12-18:** Emissionsspektren einer 1-pc-LED bestehend aus (In,Ga)N-LED-Chip ( $\lambda_{em} = 460 \text{ nm}$ ) und  $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}(2\%)$  (links) bzw.  $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}(2\%)$  (rechts). Die Spektren wurden nach verschiedenen Betriebsdauern mit  $I = 0.5 \text{ A}$  aufgenommen ( $t = 0 - 1600 \text{ h}$ ).

### 12.2.2.5 Auswirkungen des Eu-Dotierungsgrades

#### 12.2.2.5.1 Verschiebung der Fluoreszenzbanden

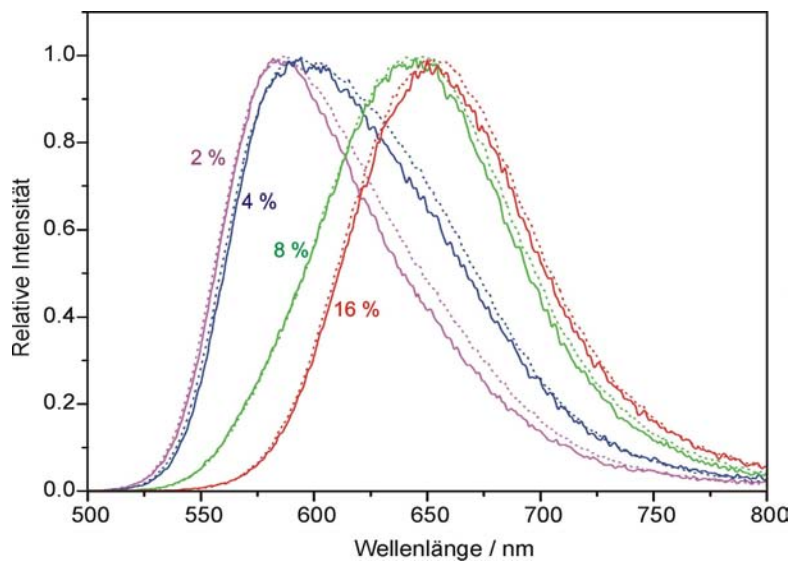
Mit steigender Europium-Konzentration im silicatischen Wirtsgitter verschiebt sich die Farbe der Verbindungen von gelb nach rot, was in Abbildung 12-19 zu sehen ist.



**Abbildung 12-19:** Fotografie der Verbindung  $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$  mit unterschiedlichen Dotierungsgraden (A: 2 %, B: 4 %, C: 8 %, D: 16 %).

Die Position der Emissionsmaxima verschiebt sich analog mit steigendem Eu-Dotierungsgrad zu größeren Wellenlängen. Der Hauptgrund hierfür ist, dass der Anteil der Bande bei 580 nm bei steigendem Eu-Gehalt immer kleiner wird und der Anteil der Bande bei 650 nm (kleinerer Kationenplatz) durch verstärkte Reabsorption der 580 nm-Emission zunimmt.

Die Emissionsmaxima liegen bei  $\lambda \approx 580, 595, 645$  und  $650$  nm für  $\text{Eu}^{2+} = 2, 4, 8$  und  $16\%$  ( $\lambda_{\text{exc}} = 450$  nm; vgl. Abbildung 12-20). Aufgrund der sinkenden interatomaren Abstände nimmt die Kristallfeldstärke bei steigendem Eu-Gehalt zu, was z.B. für die Verbindung  $\text{BaYSi}_4\text{N}_7:\text{Eu}$  experimentell bestätigt wurde.<sup>[177]</sup> Das wiederum wirkt sich in einer zunehmenden Aufspaltung der 5d-Niveaus und somit auch in einer energetischen Absenkung des untersten angeregten Zustandes aus, von welchem die Emission erfolgt (vgl. Abbildung 3-8 in Kapitel 3.3.2). Dies führt letztlich zu einer bathochromen Verschiebung der Emission.



**Abbildung 12-20:** Emissionsbanden für unterschiedliche Eu-Dotierungsgrade in  $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$  (durchgezogene Linien:  $\lambda_{\text{exc}} = 450$  nm (direkte Anregung); gepunktet:  $\lambda_{\text{exc}} = 160$  nm (Bandanregung)).

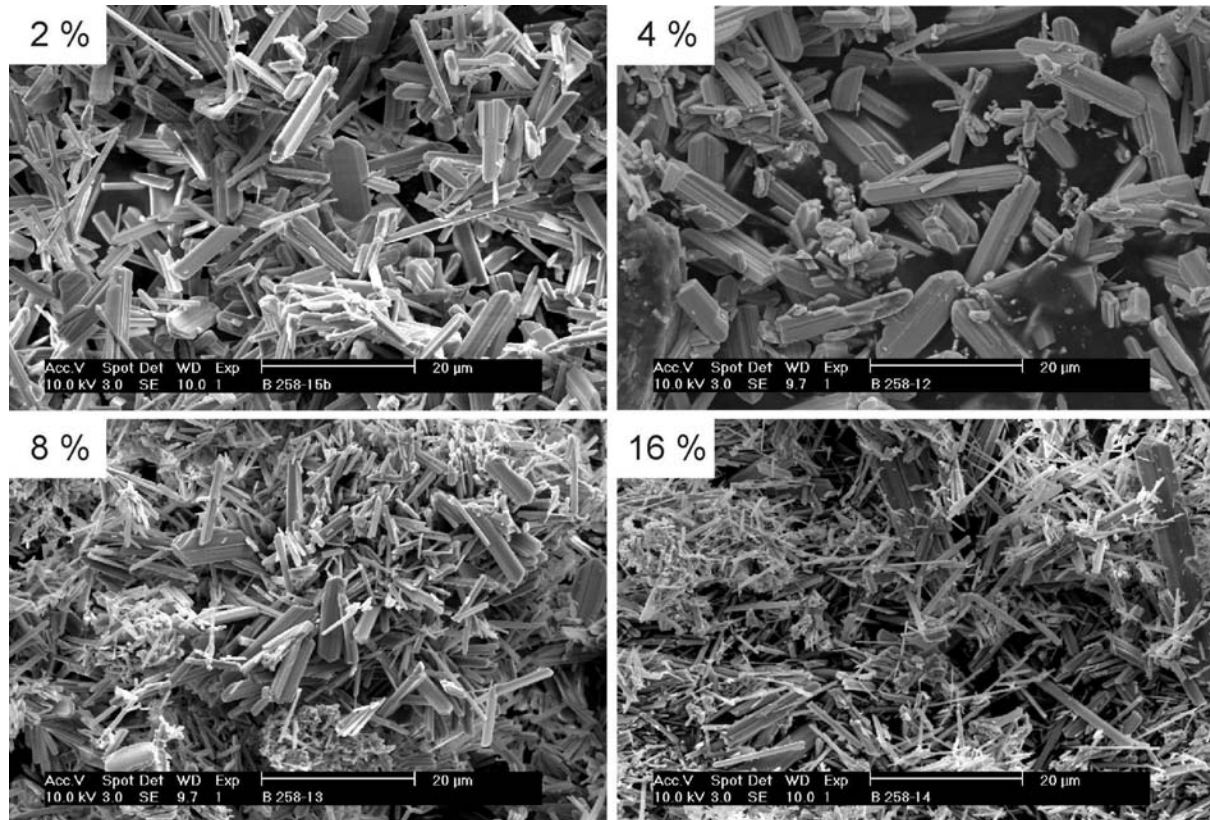
Auffällig ist weiterhin, dass die Halbwertsbreite der Emissionsbande bei mittlerem Eu-Gehalt etwas größer ist. Das liegt wahrscheinlich daran, dass hier mehr Energie vom kürzerwellig emittierenden Eu-Zentrum zur zweiten Eu-Lage in der Struktur transferiert wird, und so bei  $4\%$  Dotierungsgrad beide Banden am deutlichsten zu erahnen sind (blaue Linie in Abbildung 12-20). Das wäre auch eine Erklärung für die unterschiedlichen Steigungen der abgebildeten Banden.

#### 12.2.2.5.2 Beeinflussung von Form und Wachstum der Kristalle von $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$

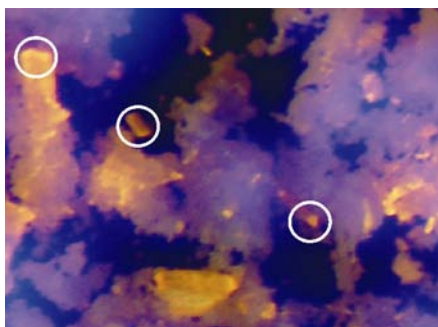
Das Kristallwachstum der Nitridosilicate hängt stark von Dotierungsgrad und Art des Dotierungsmittels (z.B. Eu-Metall,  $\text{EuF}_3$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , ...) ab. In Abbildung 12-21 sind raster-elektronenmikroskopische Aufnahmen von  $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$  mit unterschiedlichen Eu-Gehalten dargestellt. Man erkennt deutlich, dass mit zunehmender Europiumkonzentration bei ansonsten gleichen Reaktionsbedingungen (vergleichbares Temperaturprogramm, Dotierungs-



mittel jeweils  $\text{EuF}_3$ ) die Kristallgröße abnimmt. Außerdem wird die Plättchenform der Kristalle bei niedrigem Dotierungsgrad zugunsten von eher nadelförmigem Wachstum bei höherer Eu-Dotierung zurückgedrängt. Dabei wachsen die Nadeln entlang der  $a$ -Achse, also entlang des kürzesten Gitterparameters.



**Abbildung 12-21:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Kristalliten der Verbindung  $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$  mit verschiedenen Dotierungsgraden. Allen Bildern liegt der gleiche Maßstab zugrunde.



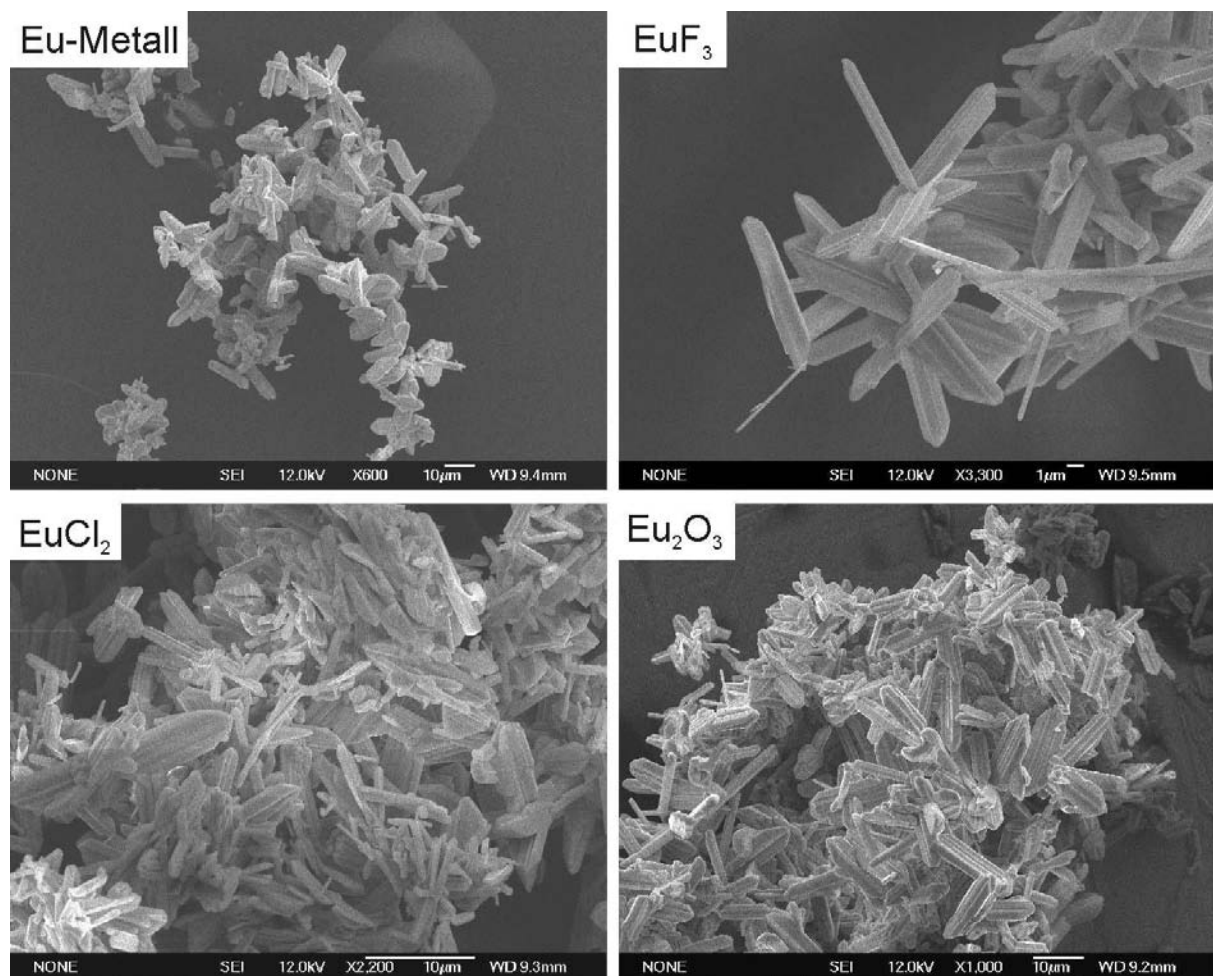
**Abbildung 12-22:** Fotografie von Kristallen der Verbindung  $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$  unter dem Lichtmikroskop bei Bestrahlung mit UV-Licht.

Die Form der Kristallite ist entscheidend für die Lichtauskopplung. Ideal wären sphärische Kristalle, die das Fluoreszenzlicht isotrop in alle Richtungen aussenden. Bei den plättchen- und lattenförmigen  $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ -Kristalliten ist das nicht der Fall. Hier erfolgt die Lichtauskopplung hauptsächlich an den Kanten (vgl. Abbildung 12-22). Die größten Seitenflächen der Quader tragen also aufgrund von höherer interner Totalreflektion des Emissionslichts relativ gesehen viel weniger zur Gesamt-Lichtausstrahlung bei.

Verwendet man unterschiedliche Edukte zur Dotierung, auch wenn der Dotierungsgrad nur 1 % beträgt, so wird die Kristallform ebenso beeinflusst. Tabelle 12-4 vergleicht einige verwendete Substanzen und ihre Auswirkung auf die Kristallinität im System  $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ . In Abbildung 12-23 ist entsprechend eine Übersicht über das unterschiedliche Kristallwachstum gegeben.

**Tabelle 12-4:** Einfluss verschiedener Eu-Dotierungsmittel auf die Kristallform der Verbindung  $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$

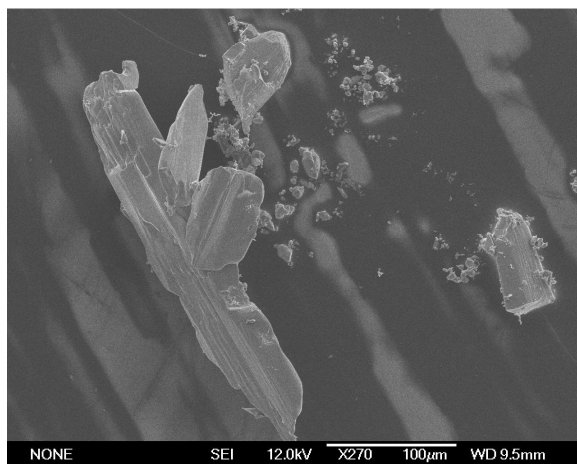
Eu-Metall	relativ große, breite Kristallplatten und -stäbchen
$\text{EuF}_3$	dünne Kristallplättchen
$\text{EuCl}_2$	bevorzugt dünne, lange Stäbchen, z.T. Nadeln
$\text{Eu}_2\text{O}_3$	eher lattenförmige Kristallite



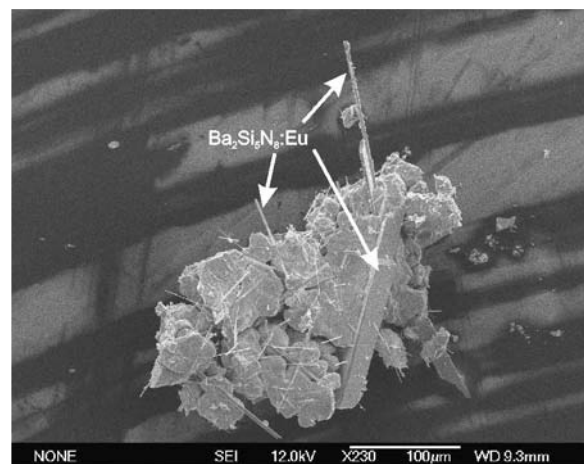
**Abbildung 12-23:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Kristallen der Verbindung  $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}(1\%)$ , die mit unterschiedlichen Dotierungsmitteln (jeweils links oben angegeben) hergestellt wurden.

Die für LED-Anwendungen bevorzugten Kristallmorphologien wurden bei der Dotierung mit Europiummetall erhalten. Dieses Vorgehen ist allerdings im technischen Maßstab vor allem aufgrund von Problemen bei der Homogenisierung und der Reinheit der Produkte sowie der damit verbundenen höheren Kosten nicht praktikabel. Also wurden weitere Untersuchungen zur Beeinflussung der Kristallform durch den Einsatz verschiedener Flussmittel gemacht. Dabei wurden in erster Linie Alkali- und Erdalkalichloride eingesetzt. Diese zeigen gegenüber Erdalkalimetallen und deren Nitriden bzw. Oxiden mäßige bis gute Lösungsmittleigenschaften. <sup>[144]</sup> LiCl, NaCl bzw. CsCl wurden dem Eduktgemenge aus Ba, EuF<sub>3</sub> und „Si(NH)<sub>2</sub>“ im Überschuss zugegeben. Während der Reaktion verdampften die Salze bei Überschreiten des Siedepunktes (LiCl: 1383°C, NaCl: 1413 °C, CsCl: 1290 °C) und schlugen sich an der kalten Reaktorinnenwand nieder.

Als Hauptprodukt wurde in allen drei Fällen allerdings graues BaSi<sub>7</sub>N<sub>10</sub> erhalten, das kaum mit Europium dotiert war. Daneben konnten jeweils einige sehr große Kristalle von Ba<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:Eu (vgl. Abbildung 12-24) isoliert werden, die nicht mehr gelb, sondern orange gefärbt waren. Diese Farbvertiefung ist auf eine Anreicherung von Europium in den wenigen Ba<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>-Kristallen zurückzuführen. Eu<sup>2+</sup> besitzt also offensichtlich eine höhere Löslichkeit im Wirtsgitter von Ba<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub> als in dem von BaSi<sub>7</sub>N<sub>10</sub>.



**Abbildung 12-24:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Ba<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:Eu-Kristallen (Länge des größten Exemplars: ca. 320 µm).



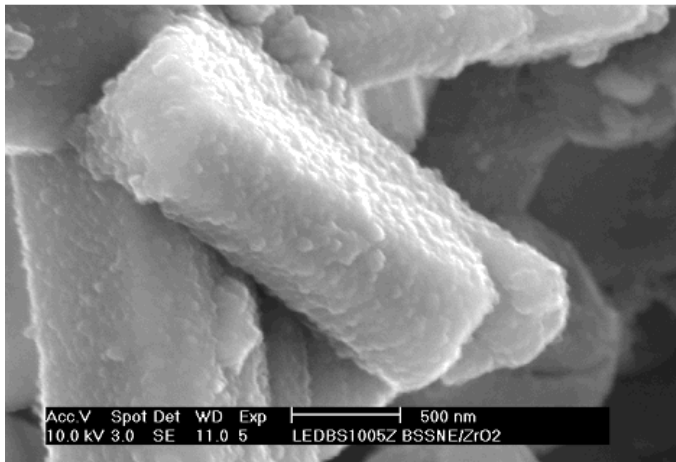
**Abbildung 12-25:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Ba<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:Eu-Kristallen in einer BaCl<sub>2</sub>-Matrix.

Um die Bildung des sehr stabilen BaSi<sub>7</sub>N<sub>10</sub>, dessen Entstehung durch eine Erniedrigung der Ba-Konzentration im Reaktionsgemenge begünstigt wird, zu unterdrücken, wurde auch BaCl<sub>2</sub> (Siedepunkt: 1560 °C) als Flussmittel eingesetzt. Hierbei konnten jedoch ebenfalls nur sehr große, längliche Kristallstäbchen und -nadeln erhalten werden, die in einer BaCl<sub>2</sub>-Matrix



eingeschlossen waren (vgl. Abbildung 12-25). Sphärische Kristallite mit Größen bis maximal 10  $\mu\text{m}$ , wie sie für die Beschichtung von LED-Chips ideal wären, konnten so auch nicht gewonnen werden.

Ein weiterer Ansatz zur Verbesserung der Lichtauskopplung ist die Beschichtung („coating“) der Phosphorkristallite mit transparenten Nanopartikeln wie z.B. ZnO oder SiO<sub>2</sub>. Derartige Beschichtungen sind in technischen Prozessen weit verbreitet [178, 179] und werden beispielsweise auch zur Verbesserung der Verarbeitbarkeit wässriger Leuchtstoffsuspensionen, der Haftung der Leuchtstoffe auf einem Bildschirm oder der Kohäsion zwischen den Phosphorpartikeln angewandt. [180] Bezüglich der M<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:Eu-Leuchtstoffe wurden in den Philips Forschungslaboratorien Aachen Beschichtungsexperimente mit Zirkoniumoxid durchgeführt. Dazu wurden die Leuchtstoffkristallite mit Zirkonium(IV)-butylat (Zr(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>) behandelt und dieses anschließend hydrolysiert. Durch Ausheizen bei 250 °C im Vakuum entstand eine geschlossene ZrO<sub>2</sub>-Beschichtung. Die einzelnen ZrO<sub>2</sub>-Nanopartikel auf den Kristallen in Abbildung 12-26 haben einen Durchmesser von etwa 40 bis 80 nm.



**Abbildung 12-26:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Kristallen der Verbindung (Ba,Sr)<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:Eu, die mit einem geschlossenen ZrO<sub>2</sub>-Coating beschichtet sind. [181]

### 12.2.3 Die Mischkristallreihe Ba<sub>x</sub>Sr<sub>2-x</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:Eu

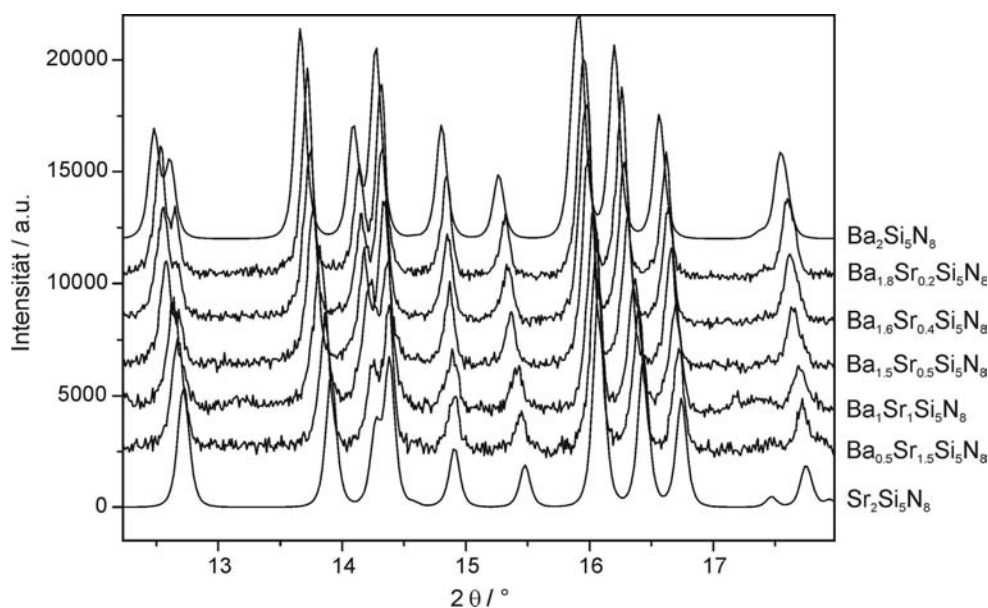
#### 12.2.3.1 Motivation

Wie weiter oben bereits angesprochen, sollte die zum gelbgrünen Phosphor SrSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup> ( $\lambda_{\text{em}} \approx 540 \text{ nm}$ ) passende zweite Komponente der zu entwickelnden „warm-white-2-pc-LED“ ein Emissionsmaximum bei etwa 610 – 620 nm mit ausreichend hoher

Stabilität aufweisen. Dies ist jedoch mit den „reinen“ Nitridosilicaten  $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$  (starke Photodegradation) bzw.  $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$  (zu kurzwellige Emission bei niedriger Eu-Konzentration; niedriger  $\text{TQ}^{1/2}$ -Wert) nicht zu erreichen. Da sich beide isotypen Verbindungen in den positiven Eigenschaften sozusagen „ergänzen“, erschien es viel versprechend, die Eigenschaften der Mischkristallreihe  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{2-x}\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$  eingehender zu studieren.

### 12.2.3.2 Entwicklung der Gitterparameter

In der Mischkristallreihe  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{2-x}\text{Si}_5\text{N}_8$  lassen sich alle Mischphasen lückenlos im Bereich von  $0 \leq x \leq 2$  synthetisieren. Aufgrund der unterschiedlichen Ionenradien von  $\text{Sr}^{2+}$  und  $\text{Ba}^{2+}$  gibt es dabei wesentliche Veränderungen der Gitterparameter, also auch der Reflexlagen im Pulverdiffraktogramm. Abbildung 12-27 zeigt einen Ausschnitt aus den Pulverdiagrammen einiger Mischphasen im Vergleich mit den simulierten Daten der beiden Endglieder. Man erkennt deutlich, dass sich die Reflexe mit zunehmendem Bariumgehalt zu kleineren  $2\theta$ -Werten entsprechend der größer werdenden Elementarzelle verschieben. Des Weiteren ist z.B. im Bereich von  $2\theta = 12.5^\circ - 13^\circ$  oder  $14^\circ - 14.5^\circ$  eine Aufspaltung der betreffenden Reflexe zu sehen.

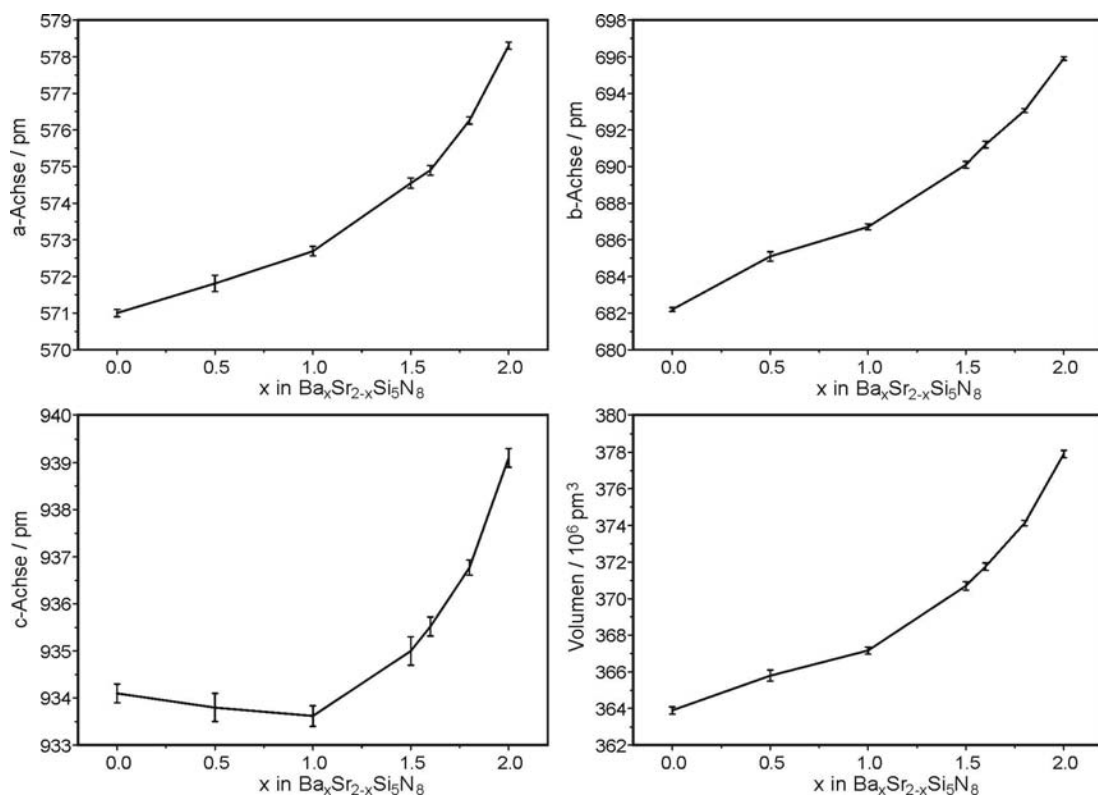


**Abbildung 12-27:** Ausschnitt aus den Pulverdiffraktogrammen ausgewählter Phasen des Systems  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{2-x}\text{Si}_5\text{N}_8$  ( $0 \leq x \leq 2$ ; Mo- $\text{K}\alpha_1$ -Strahlung). Die Diagramme für  $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8$  und  $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$  sind aus Einkristalldaten simuliert. <sup>[104]</sup>

Aus den Reflexpositionen lassen sich die Gitterparameter  $a$ ,  $b$ ,  $c$  und daraus die Volumina der Elementarzellen bestimmen (vgl. Tabelle 12-5). Ein Trend der Entwicklung der Parameter ist in Abbildung 12-28 dargestellt. Dabei nimmt die Länge der  $a$ - bzw.  $b$ -Achse sowie das Volumen bei steigendem Bariumgehalt deutlich zu. Der  $c$ -Parameter ändert sich dagegen nur geringfügig.

**Tabelle 12-5:** Gitterparameter ausgewählter Phasen der Mischkristallreihe  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{2-x}\text{Si}_5\text{N}_8$

Summenformel	Verfeinerte Gitterparameter <sup>[122]</sup>				FOM
	$a$ / pm	$b$ / pm	$c$ / pm	$V$ / $10^6$ pm <sup>3</sup>	
$\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ <sup>[104]</sup>	571.0(1)	682.2(1)	934.1(2)	363.9(2)	
$\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Si}_5\text{N}_8$	571.8(3)	685.1(3)	933.8(3)	365.8(3)	55.8
$\text{Ba}_1\text{Sr}_1\text{Si}_5\text{N}_8$	572.7(2)	686.7(2)	933.6(3)	367.2(2)	52.5
$\text{Ba}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Si}_5\text{N}_8$	574.6(2)	690.1(2)	935.0(3)	370.7(3)	66.6
$\text{Ba}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Si}_5\text{N}_8$	574.9(2)	691.2(2)	935.5(2)	371.8(2)	69.6
$\text{Ba}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Si}_5\text{N}_8$	576.3(1)	693.1(2)	936.8(2)	374.1(2)	82.7
$\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ <sup>[104]</sup>	578.1(3)	695.9(1)	939.1(2)	377.9(3)	



**Abbildung 12-28:** Entwicklung der Gitterparameter in  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{2-x}\text{Si}_5\text{N}_8$  in Abhängigkeit vom Ba-Gehalt. Die Fehlerbalken entsprechen der verfeinerten Standardabweichung der Gitterparameter.

Interessant ist außerdem, dass es bei der Besetzung der beiden Metallpositionen in der Struktur  $M_2Si_5N_8$  (vgl. Abbildung 12-7 in Kapitel 12.2.1.1) eine geringfügige Bevorzugung bei der Besetzung mit Sr oder Ba gibt. Die Einkristallstrukturanalyse eines Kristalls der Zusammensetzung  $Ba_{0.73}Sr_{1.27}Si_5N_8$  ergab folgende Verteilung:

Pos. 1: 31 % Ba, 69 % Sr

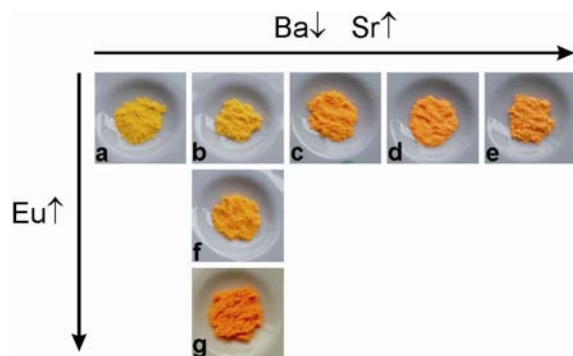
Pos. 2: 43 % Ba, 57 % Sr

Das bedeutet, dass Position 1 (s. Abbildung 12-7) geringfügig vom kleineren Kation bevorzugt wird.

### 12.2.3.3 Dotierung der Mischkristallreihe mit $Eu^{2+}$

#### 12.2.3.3.1 Verschiebung des Farbpunktes und Emissionsspektren

Bei der Dotierung der  $Ba_xSr_{2-x}Si_5N_8$ -Mischphasen mit Europium sind Emissionsmaxima zwischen denjenigen der beiden Endglieder zu erwarten. Je höher die  $Sr^{2+}$ - bzw. die  $Eu^{2+}$ -Konzentration gewählt wird, umso weiter verschiebt sich die Farbe in den roten Bereich (vgl. Abbildung 12-29).



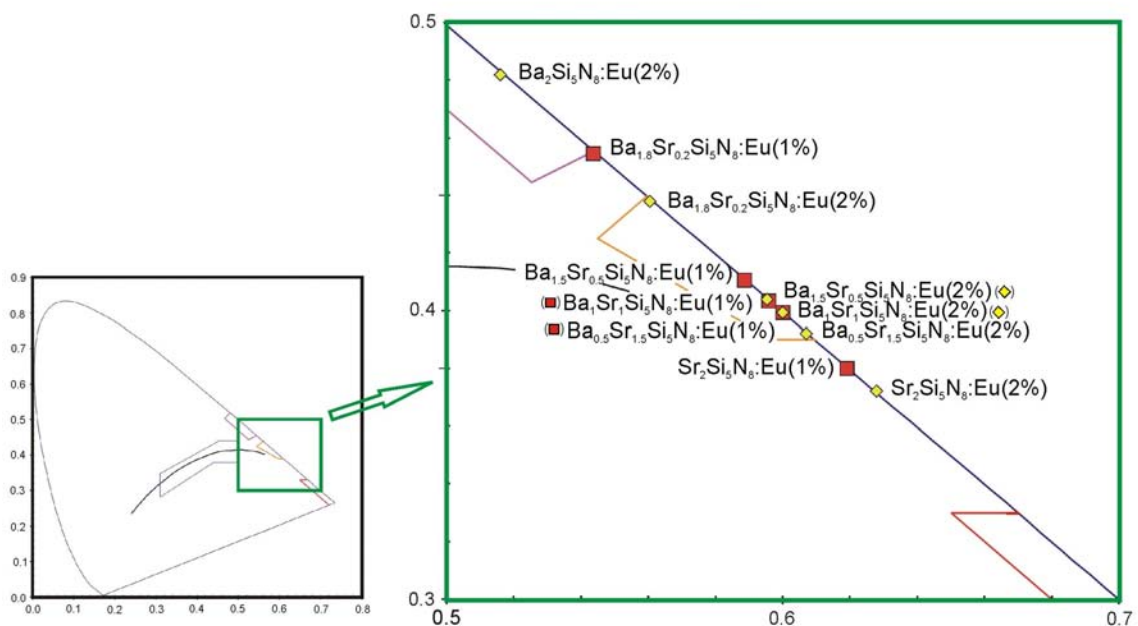
**Abbildung 12-29:** Fotografie unterschiedlicher Mischkristallphasen des Systems  $Ba_xSr_{2-x}Si_5N_8:Eu$ ;  
 a:  $Ba_{1.9}Sr_{0.1}Si_5N_8:Eu(1\%)$ , b:  $Ba_{1.8}Sr_{0.2}Si_5N_8:Eu(1\%)$ ,  
 c:  $Ba_{1.5}Sr_{0.5}Si_5N_8:Eu(1\%)$ , d:  $Ba_1Sr_1Si_5N_8:Eu(1\%)$ ,  
 e:  $Ba_{0.5}Sr_{1.5}Si_5N_8:Eu(1\%)$ , f:  $Ba_{1.8}Sr_{0.2}Si_5N_8:Eu(2\%)$ ,  
 g:  $Ba_{1.8}Sr_{0.2}Si_5N_8:Eu(4\%)$ .

Die Farbpunkte sind für einige Beispielverbindungen in Tabelle 12-6 aufgelistet. Zur besseren Veranschaulichung sind die Phasen in das CIE-Farbdiagramm in Abbildung 12-30 eingezeichnet. Hier wird nochmals die Auswirkung von erhöhtem Eu-Dotierungsgrad und Ba/Sr-Verhältnis auf die optischen Eigenschaften deutlich. So kann z.B. derselbe Farbpunkt mit der Zusammensetzung  $Ba_{0.5}Sr_{1.5}Si_5N_8:Eu(1\%)$  oder  $Ba_1Sr_1Si_5N_8:Eu(2\%)$  erreicht werden. Allerdings sind weitere wichtige Eigenschaften der Phosphore wie Absorption des Anregungslichts,  $TQ$ -Verhalten oder Degradation nicht im selben Maße von Dotierungsgrad

oder Metallverhältnis abhängig. Eine Optimierung des idealen Farbpunktes in Verbindung mit möglichst guten Stabilitätseigenschaften ist also nur durch kombinierte Veränderung der Zusammensetzung und auch der Synthesebedingungen (z.B. Tempern des Produkts zur Verringerung von Fehlstellen im Kristall) zu erreichen.

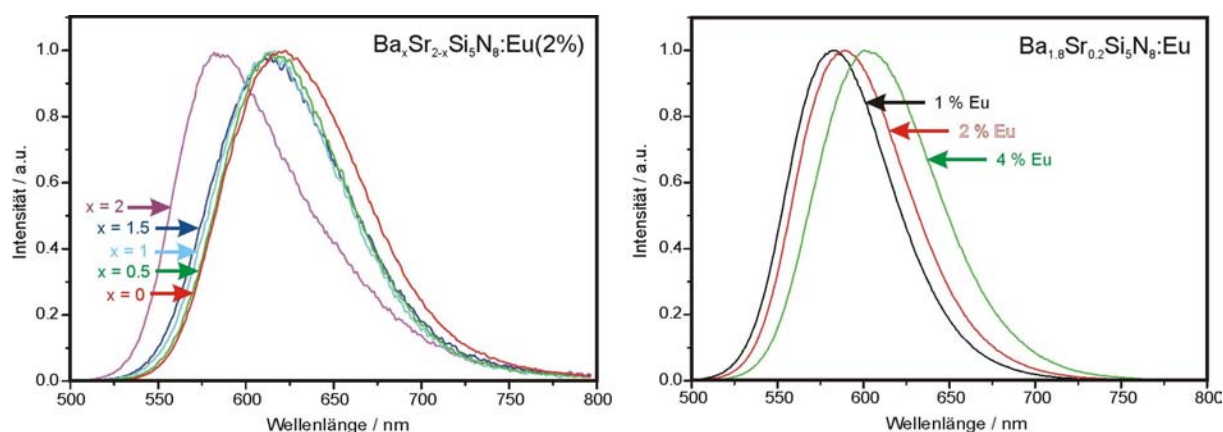
**Tabelle 12-6:** Farbpunkte ausgewählter Verbindungen des Systems  $Ba_xSr_{2-x}Si_5N_8:Eu$

Phase	x	y
$Sr_2Si_5N_8:Eu(1\%)$	0.619	0.380
$Sr_2Si_5N_8:Eu(2\%)$	0.628	0.372
$Ba_{0.5}Sr_{1.5}Si_5N_8:Eu(1\%)$	0.5999	0.3992
$Ba_{0.5}Sr_{1.5}Si_5N_8:Eu(2\%)$	0.607	0.392
$Ba_1Sr_1Si_5N_8:Eu(1\%)$	0.5958	0.4032
$Ba_1Sr_1Si_5N_8:Eu(2\%)$	0.6000	0.3991
$Ba_{1.5}Sr_{0.5}Si_5N_8:Eu(1\%)$	0.5886	0.4103
$Ba_{1.5}Sr_{0.5}Si_5N_8:Eu(2\%)$	0.5953	0.4038
$Ba_{1.8}Sr_{0.2}Si_5N_8:Eu(1\%)$	0.5437	0.4543
$Ba_{1.8}Sr_{0.2}Si_5N_8:Eu(2\%)$	0.5605	0.4378
$Ba_2Si_5N_8:Eu(2\%)$	0.516	0.482



**Abbildung 12-30:** Darstellung der Farbpunkte einiger Mischkristallphasen  $Ba_xSr_{2-x}Si_5N_8:Eu$  im CIE-Farbdia-gramm.

Ein Vergleich einiger Emissionsspektren der soeben erwähnten Verbindungen ist in Abbildung 12-31 gezeigt. Im linken Teil ist die Abhängigkeit vom Ba/Sr-Verhältnis bei konstantem Eu-Dotierungsgrad (2 %) dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich die Lage der Emissionsbande bei hohen Ba-Anteilen zunächst sehr stark verschiebt, wogegen sich  $\lambda_{\max}$  bei weiterer Erhöhung des Sr-Anteils nur noch wenig verändert. Wie schon bei den Endgliedern der Mischkristallreihe beobachtet, führt eine Erhöhung der  $\text{Eu}^{2+}$ -Konzentration zu einer bathochromen Verschiebung der Emission durch Reabsorption der  $\text{Eu}^{2+}$ -Emission des größeren Kationenplatzes durch  $\text{Eu}^{2+}$ , welches sich auf dem kleineren Platz befindet (Abbildung 12-31 rechts;  $\lambda_{\text{em}}(\text{Ba}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}(1\%)) = 583 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{em}}(\text{Ba}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}(4\%)) = 603 \text{ nm}$ ).



**Abbildung 12-31:** Abhängigkeit der Lage der Emissionsspektren im System  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{2-x}\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$  vom Ba/Sr-Verhältnis (links) bzw. vom Eu-Dotierungsgrad (rechts;  $\lambda_{\text{exc}} = 450 \text{ nm}$ ).

#### 12.2.3.3.2 Weitere optische Kenngrößen

In nachfolgender Tabelle 12-7 sind weitere Eigenschaften der Mischkristallreihe  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{2-x}\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$  unterschiedlicher Zusammensetzung zusammengefasst. Dabei sind einige Trends zu beobachten. Die Quantenausbeute nimmt bei höheren Temperaturen mit sinkendem Ba-Gehalt bzw. steigendem Sr-Gehalt zu, was für die praktische Anwendung in LEDs von großer Bedeutung ist. Der Grund hierfür ist allerdings noch nicht verstanden. Die Anregungsenergie ( $\lambda_{\text{exc}} = 460 \text{ nm}$ ) wird dagegen bei höherem Ba-Anteil und höherem Eu-Dotierungsgrad besser absorbiert. Das Lumenäquivalent indessen steigt, wenn die Emissionswellenlänge geringer wird. Dies hängt wiederum mit der höheren Augenempfindlichkeit bei

kürzeren Wellenlängen zusammen, was an Abbildung 3-7 (Kapitel 3.2) leicht nachzuvollziehen ist.

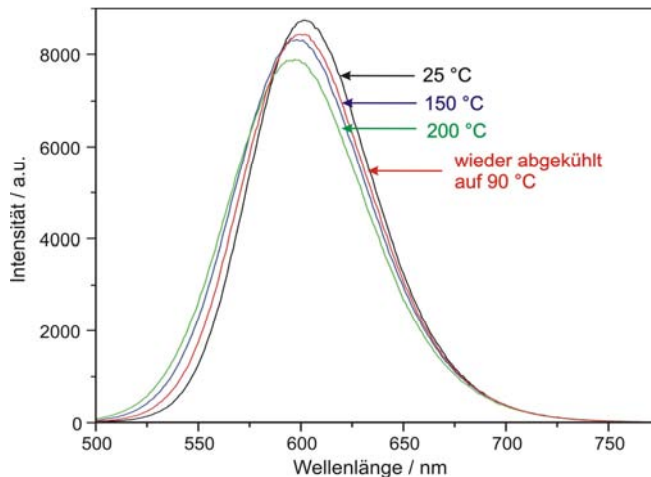
**Tabelle 12-7:** Optische Kenngrößen der Mischkristallreihe  $Ba_xSr_{2-x}Si_5N_8:Eu$

Mischkristallphase	$\lambda_{em} / nm$ ( $\lambda_{exc} = 460 nm$ )	QE / % (25 °C)	QE / % (200 °C)	Absorption / % ( $\lambda_{exc} = 460 nm$ )	LE / lm/W
$Ba_{0.5}Sr_{1.5}Si_5N_8:Eu(1\%)$	600	61	102	72	300
$Ba_{0.5}Sr_{1.5}Si_5N_8:Eu(2\%)$	605	74	102	82	
$Ba_1Sr_1Si_5N_8:Eu(1\%)$	602	88	100	79	297
$Ba_1Sr_1Si_5N_8:Eu(2\%)$	603	74	101	87	
$Ba_{1.5}Sr_{0.5}Si_5N_8:Eu(1\%)$	598	81	97	82	309
$Ba_{1.5}Sr_{0.5}Si_5N_8:Eu(2\%)$	600	69	96	85	
$Ba_{1.6}Sr_{0.4}Si_5N_8:Eu(2\%)$	596	67	97	87	
$Ba_{1.6}Sr_{0.4}Si_5N_8:Eu(4\%)$	607	77	91	90	
$Ba_{1.8}Sr_{0.2}Si_5N_8:Eu(1\%)$	583	71	98	82	399
$Ba_{1.8}Sr_{0.2}Si_5N_8:Eu(2\%)$	589	67	88	88	
$Ba_{1.8}Sr_{0.2}Si_5N_8:Eu(4\%)$	603	65	85	91	

### 12.2.3.3 Thermische und Photo-Stabilität der Phasen $Ba_xSr_{2-x}Si_5N_8:Eu$

Die Stabilität der Mischphasen gegenüber thermischer Fluoreszenzlöschung liegt zwischen den Werten für die jeweiligen Endglieder der Reihe. Exemplarisch ist die Abhängigkeit der Emission von der Temperatur für die Zusammensetzung  $Ba_1Sr_1Si_5N_8:Eu(1\%)$  dargestellt (Abbildung 12-32). Bei 200 °C bleibt die integrierte Intensität über die gesamte Emissionsbande zwar nahezu auf dem Raumtemperaturwert, die Bande verbreitert sich jedoch bei Abnahme der Maximalintensität. Darüber hinaus verschiebt sich das Emissionsmaximum von  $\lambda = 602 nm$  bei 25 °C über 598 nm (150 °C) zu 596 nm bei 200 °C, ähnlich dem Verhalten von  $Sr_2Si_5N_8:Eu$  und entgegen dem von  $Ba_2Si_5N_8:Eu$ . Selbst bei einem molaren Verhältnis von Ba : Sr = 1.9 : 0.1 pro Formeleinheit und einem Eu-Dotierungsgrad von nur einem Prozent kommt es noch zu einer hypsochromen Verschiebung von 4 nm ( $\lambda_{em}(25\text{ °C}) = 579 nm$ ,  $\lambda_{em}(200\text{ °C}) = 575 nm$ ). Die Erklärung liegt in der Expansion des Wirtsgitters bei steigender Temperatur, was zu der Blauverschiebung der Emission führt. Sind jedoch wie hier

mehrere (zwei) Emissionszentren vorhanden, so können andere Effekte wie verbesserter Energietransfer bei höheren Temperaturen oder ein größerer Stokes-Shift ( $\rightarrow$  Bandenverbreiterung) diesen Effekt überlagern.



**Abbildung 12-32:** Temperaturabhängigkeit der Emissionsbande von  $\text{Ba}_1\text{Sr}_1\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}(1\%)$ ,  $\lambda_{\text{exc}} = 460 \text{ nm}$ .

#### 12.2.4 Zusammenfassung der Eigenschaften von $(\text{Ba},\text{Sr})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$

In Bezug auf die Qualitäten des Systems  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{2-x}\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$  als Phosphor für LED-Anwendungen können folgende wesentliche Ergebnisse in Tabelle 12-8 nochmals kurz zusammengefasst werden:

**Tabelle 12-8:** Zusammenhang zwischen Metallkonzentrationen und physikalischen Eigenschaften der Mischkristallreihe  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{2-x}\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ .  $\uparrow$  bzw.  $\downarrow$  bedeutet Konzentrationserhöhung bzw. -erniedrigung

Rotverschiebung der Emission	Ba $\downarrow$ , Sr $\uparrow$ , Eu $\uparrow$
Verschiebung der Emissionsbande bei Erhöhung der Temperatur	Ja: $\text{Ba}_x\text{Sr}_{2-x}\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ für $0 \leq x \leq 1.5$ Nein: $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}(\leq 4\%)$
Besseres $TQ$ -Verhalten	Ba $\downarrow$ , Sr $\uparrow$ , Eu $\downarrow$
Bessere Ergebnisse im Lebensdauertest	Ba $\uparrow$ , Sr $\downarrow$ , Eu $\downarrow$

Unter Berücksichtigung der gegenläufigen Trends konnte ein Phosphormaterial mit der Zusammensetzung  $\text{Ba}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}(0.25\%)$  entwickelt werden, welches im Amber-Bereich emittiert. In diesem Spektralbereich ist es der erste Leuchtstoff, der alle Anforderungen erfüllt, um etwa im Automobilbereich eingesetzt werden zu können. <sup>[175]</sup> Des Weiteren könnte



eine Phase aus dieser Mischkristallreihe durch die Emission im gelben Bereich mit einem blau emittierenden (In,Ga)N-Chip zu einer weißen 1-pc-LED mit geringeren Anforderungen an die Farbwiedergabe kombiniert werden.

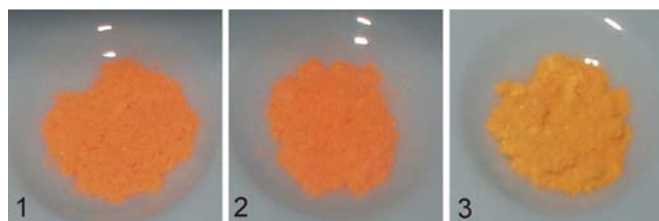
Prinzipiell steht dem Einsatz der  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{2-x}\text{Si}_5\text{N}_8\text{:Eu}$ -Mischphase in „warm-white-2-pc-LEDs“ nichts mehr im Weg. Es muss lediglich eine geeignete Depositionsmethode für die grobkristallinen Pulver gefunden werden. Außerdem muss die Quantenausbeute bei den Produkten aus industrieller Produktion (kg-Maßstab) noch verbessert werden (von momentan ca. 80 % auf über 90 %).

### 12.2.5 Die Mischkristallreihe $\text{Sr}_x\text{Ca}_{2-x}\text{Si}_5\text{N}_8\text{:Eu}$

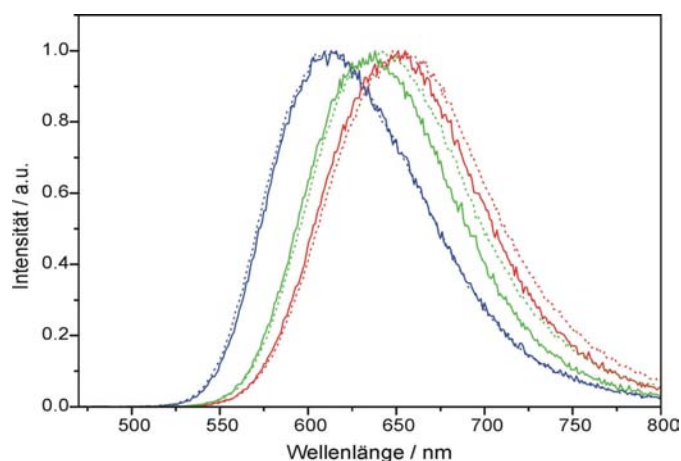
#### 12.2.5.1 Fluoreszenz unter Berücksichtigung der Kristallstruktur

Bei der Ausdehnung der Experimente auf die Sr/Ca-Mischphase muss beachtet werden, dass die beiden Endglieder der Reihe in verschiedenen Raumgruppen kristallisieren (s. Abschnitt 12.2). Dabei liegt die maximale Löslichkeit von Calcium in der orthorhombischen Struktur von  $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$  nach *Li* in etwa bei 40 % bezogen auf den Erdalkalianteil. <sup>[182]</sup> Andererseits beträgt der maximale Eu-Dotierungsgrad in der monoklinen Struktur von  $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$  bei etwa sieben Mol-%. Außerdem wird berichtet, dass die Ca-Atome in der exemplarischen Zusammensetzung  $\text{Sr}_{1,3}\text{Ca}_{0,6}\text{Eu}_{0,1}\text{Si}_5\text{N}_8$  bevorzugt die etwas größere Kationenlage besetzen. Die Ergebnisse der Kristallstrukturlösung wurden dabei auch durch Gitterenergieberechnungen bestätigt. <sup>[182]</sup>

Die unterschiedlichen Kristallstrukturen wirken sich im Speziellen auch auf die Lumineszenzeigenschaften der dotierten Proben aus. Abbildung 12-33 zeigt mit 2 %  $\text{Eu}^{2+}$  dotierte Proben. Dabei erkennt man, dass sich die Farbe der orthorhombischen Phasen mit abnehmendem Sr-Gehalt nach dunkel-orange bis orange-rot entwickelt, während die monokline Phase mit einem noch geringeren Sr-Anteil eine orange-gelbe Farbe hat. Dieser Sachverhalt wird bei der Betrachtung der Emissionsspektren (vgl. Abbildung 12-34) noch deutlicher.



**Abbildung 12-33:** Fotografie der Mischphasen  $\text{Sr}_x\text{Ca}_{2-x}\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}(2\%)$  für  $x = 1.5$  (Nr. 1, orthorhombisch),  $x = 1.0$  (Nr. 2, orthorhombisch) und  $x = 0.5$  (Nr. 3, monoklin).



**Abbildung 12-34:** Emissionsspektren der Verbindungen  $\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{1.5}\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}(2\%)$  (blau),  $\text{Sr}_1\text{Ca}_1\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}(2\%)$  (rot) und  $\text{Sr}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}(2\%)$  (grün); gepunktet:  $\lambda_{\text{exc}} = 160 \text{ nm}$ , Linie:  $\lambda_{\text{exc}} = 450 \text{ nm}$ .

Betrachtet man die Emission bei einer Anregungswellenlänge von  $\lambda_{\text{exc}} = 450 \text{ nm}$  (direkte Aktivatoranregung), so emittieren die beiden Proben mit  $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ -Struktur bei  $\lambda_{\text{em}} = 634 \text{ nm}$  ( $\text{Sr}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}(2\%)$ ) bzw.  $652 \text{ nm}$  ( $\text{Sr}_1\text{Ca}_1\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}(2\%)$ ). Gegen diesen Trend liegt das Maximum der Emissionsbande der Verbindung  $\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{1.5}\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}(2\%)$  mit monokliner  $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ -Struktur bei einer geringeren Wellenlänge von  $\lambda_{\text{em}} = 612 \text{ nm}$ .

#### 12.2.5.2 Kenngrößen und Ergebnis der optischen Untersuchungen an $\text{Sr}_x\text{Ca}_{2-x}\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$

Tabelle 12-9 zeigt, dass die Sr/Ca-Mischsilicate in Bezug auf Quantenausbeute und Absorptionsvermögen ebenfalls sehr gute Werte liefern. Die Emissionsbanden liegen jedoch etwas weit im roten Spektralbereich. Der entscheidende Nachteil dieses Systems gegenüber der Reihe  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{2-x}\text{Si}_5\text{N}_8$  besteht allerdings darin, dass die Emissionsbanden im Mittel viel breiter sind. Die Halbwertsbreite beträgt bei  $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$  in etwa  $70 \text{ nm}$  und steigt bei Erhöhung des Strontiumgehalts auf maximal ca.  $80 \text{ nm}$  für  $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$  an. Dagegen führt der Ca-Einbau zu Emissionsbanden mit Halbwertsbreiten von über  $100 \text{ nm}$ . Dies liegt wohl an Ausordnungsphänomenen auf den beiden unterschiedlicheren Kationenplätzen, da im Ba/Ca-System die chemische Differenzierung noch ausgeprägter vorhanden ist. Die breiten Banden

führen zu einer beträchtlichen Verringerung des Lumenäquivalents der Phosphore. Aus diesem Grund stellen die Phasen der Zusammensetzung  $\text{Sr}_x\text{Ca}_{2-x}\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$  keinen Fortschritt gegenüber dem Ba/Sr-System dar und sind letztendlich nicht zum Einsatz in Hochleistungs-LEDs geeignet.

**Tabelle 12-9:** Optische Daten von Leuchtstoffen der Zusammensetzung  $\text{Sr}_x\text{Ca}_{2-x}\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$

Phase	Raumgruppe	$\lambda_{\text{em}} / \text{nm}$ ( $\lambda_{\text{exc}} = 450 /$ 160 nm)	QE / % (25 °C)	QE / % (200 °C)	Absorption / % ( $\lambda_{\text{exc}} = 450 \text{ nm}$ )
$\text{Sr}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}(2\%)$	$Pmn2_1$	634 / 641	94	96	89
$\text{Sr}_1\text{Ca}_1\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}(2\%)$	$Pmn2_1$	652 / 654	93	92	92
$\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{1.5}\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}(2\%)$	$Cc$	612 / 611			

### 12.2.6 Die Mischkristallreihe $\text{Ba}_x\text{Ca}_{2-x}\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$

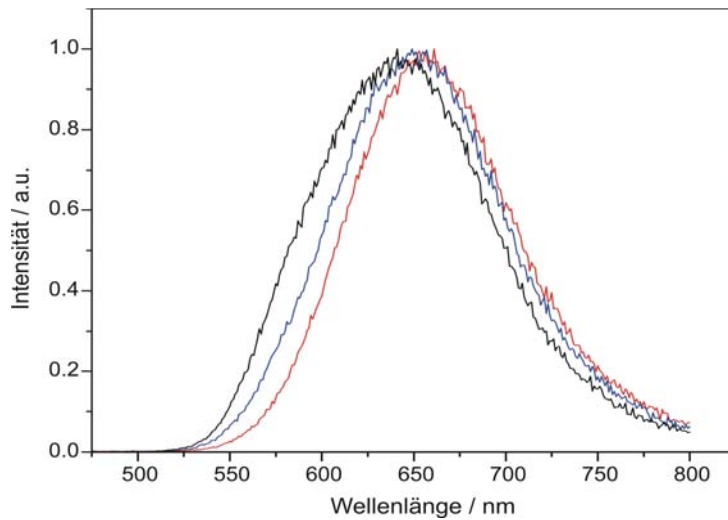
#### 12.2.6.1 Lumineszenzuntersuchungen

Die Dotierungsexperimente beschränkten sich auf Phasen, die in der orthorhombischen Raumgruppe kristallisieren, der Ca-Anteil durfte also nicht zu hoch gewählt werden. In Abbildung 12-35 sind Fotografien von drei Phasen der Zusammensetzung  $\text{Ba}_x\text{Ca}_{2-x}\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}(2\%)$  dargestellt. Dabei verschiebt sich die Farbe der Verbindungen mit steigendem Ba-Anteil vom orangefarbenen in den gelben Bereich.



**Abbildung 12-35:** Fotografie der Mischphasen  $\text{Ba}_x\text{Ca}_{2-x}\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}(2\%)$  für  $x = 0.5$  (a),  $x = 1.0$  (b) und  $x = 1.5$  (c).

Dieser Effekt wirkt sich auch auf die Lumineszenz der Verbindungen aus (vgl. Abbildung 12-36). Die Maxima der Emissionsbanden von  $\text{Ba}_x\text{Ca}_{2-x}\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}(2\%)$  liegen bei  $\lambda = 657 \text{ nm}$  ( $x = 0.5$ ),  $651 \text{ nm}$  ( $x = 1$ ) und  $643 \text{ nm}$  ( $x = 1.5$ ). Dementsprechend unterschiedlich sind auch die Farbkoordinaten der drei Phasen, die in Tabelle 12-10 aufgeführt sind.



**Abbildung 12-36:** Emissionsspektren der Verbindungen  $\text{Ba}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}(2\%)$  (schwarz),  $\text{Ba}_1\text{Ca}_1\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}(2\%)$  (blau) und  $\text{Ba}_{0.5}\text{Ca}_{1.5}\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}(2\%)$  (rot) bei einer Anregungswellenlänge von 450 nm.

Wie schon bei den Mischphasen der Zusammensetzung  $\text{Sr}_x\text{Ca}_{2-x}\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$  sind die Emissionsbanden zu breit, um die Qualität der Phosphore  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{2-x}\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$  zu übertreffen. Mit Halbwertsbreiten von z.T. über 120 nm nimmt das Lumenäquivalent zu stark ab. Weitere relevante Eigenschaften der  $(\text{Ba,Ca})_2\text{Si}_5\text{N}_8$ -Verbindungen wie z.B. die Quantenausbeute bei erhöhter Temperatur oder die Absorption der Anregungsenergie sind demgegenüber akzeptabel (vgl. Tabelle 12-10).

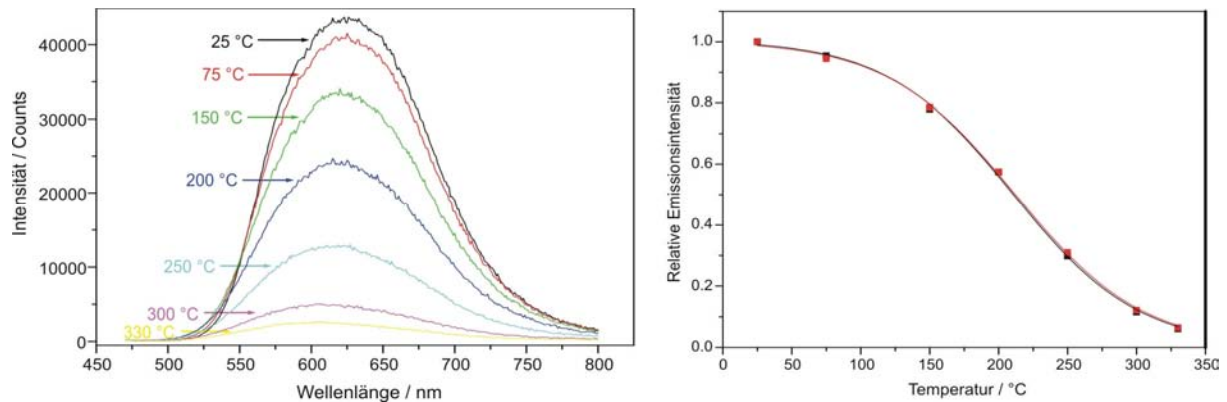
**Tabelle 12-10:** Kenngrößen einiger orthorhombischer Phasen der Mischkristallreihe  $\text{Ba}_x\text{Ca}_{2-x}\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$

Phase	$\lambda_{\text{em}} / \text{nm}$ ( $\lambda_{\text{exc}} = 450 \text{ nm}$ )	QE / % (25 °C)	QE / % (200 °C)	Absorption / % ( $\lambda_{\text{exc}} = 458 \text{ nm}$ )	Farbkoord.
$\text{Ba}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}(2\%)$	643	63	100	91	$x = 0.6067$ $y = 0.3923$
$\text{Ba}_1\text{Ca}_1\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}(2\%)$	651	56	105	91	$x = 0.6268$ $y = 0.3724$
$\text{Ba}_{0.5}\text{Ca}_{1.5}\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}(2\%)$	657	70	106	91	$x = 0.6400$ $y = 0.3545$

### 12.2.6.2 Thermal Quenching und Degradation

In Bezug auf das (reversible) *TQ*-Verhalten sowie auf (irreversible) Degradation liefern die Phasen des Typs  $(\text{Ba,Ca})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$  sehr gute Ergebnisse. Abbildung 12-37 zeigt die

Emission der Verbindung  $\text{Ba}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}(2\%)$  in Abhängigkeit von der Temperatur. Ihr  $TQ_{1/2}$ -Wert liegt bei 215 °C. Jedoch unterliegt das Emissionsmaximum einer relativ starken Verschiebung zu kürzeren Wellenlängen bei steigender Temperatur.  $\lambda_{\text{max}}$  sinkt von 625 nm (25 °C) über 618 nm (200 °C) auf bis zu 600 nm bei 330 °C.



**Abbildung 12-37:** Links: Vergleich der Emissionsspektren von  $\text{Ba}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}(2\%)$  bei unterschiedlichen Temperaturen ( $\lambda_{\text{exc}} = 450 \text{ nm}$ ). Rechts: Abhängigkeit der integralen Fluoreszenzintensitäten (rot) und der Fluoreszenzmaxima (schwarz) von der Temperatur.

Messreihen zur photochemischen Degradation der Ba/Ca-Phasen zeigten bei Versuchen mit LEDs nach bis zu 1000 h bei 700 mA Stromstärke und 85 °C Temperatur keine Veränderungen der Eigenschaften.

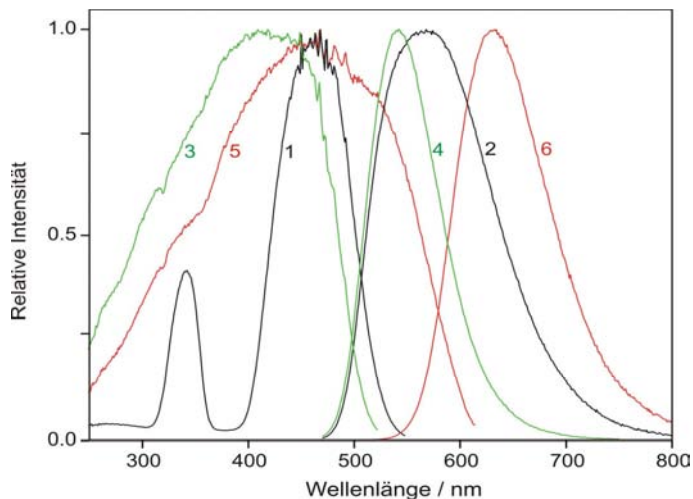
## 12.3 Die erste hocheffiziente warm-weiße 2-pc-LED mit ausschließlich nitridischen Materialien

### 12.3.1 Konzepte für weiße LEDs

Das Konzept der 1-pc-LED wurde kommerziell bereits durch Kombination einer blauer GaN- oder (In,Ga)N-Halbleiter-LED <sup>[183, 184]</sup> mit  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  (YAG:Ce) realisiert.  $\text{Ce}^{3+}$  ist dabei aufgrund der etwas breiteren Emissionsbande günstiger für 1-pc-LEDs, während die etwas schmalere emittierenden  $\text{Eu}^{2+}$ -Phosphore eher in 2- und 3-pc-LEDs eingesetzt werden. Die Mischung aus blau und gelb lieferte bislang einen *General Color Rendering Index* (CRI) von  $R_a > 70$  ('plain white'). <sup>[185]</sup> Eine bessere Lichtqualität wird bei einer Kombination des gelben Yttriumaluminiumgranat-Phosphors mit einem roten erreicht, z.B.  $\text{CaS}:\text{Eu}$ , das bei etwa 650 nm emittiert. <sup>[170, 186-188]</sup> Neben dem höheren CRI-Wert von etwa 90 ist hier der

Nachteil jedoch das niedrige Lumenäquivalent, da im tiefroten Spektralbereich die Augenempfindlichkeit relativ gering ist.

Abbildung 12-38 zeigt einen Vergleich der Anregungs- und Emissionsspektren des klassischen YAG:Ce-Leuchtstoffes (schwarze Linie) mit den hier untersuchten Silicaten  $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$  (rot) und  $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$  (grün). Dabei erkennt man, dass die Anregungsbande des  $\text{Ce}^{3+}$ -dotierten Phosphors viel schmäler und die Emissionsbande viel breiter ist als die der  $\text{Eu}^{2+}$ -Leuchtstoffe. Dabei ist ein breites Anregungsspektrum wichtig, um die Verbindungen mit unterschiedlichen Pump-Quellen anregen zu können, während sich die schmale Emission besser mit einem höheren Lumenäquivalent vereinbaren lässt. Diese Eigenschaften machen die nitridischen Phosphore zu einer ernsthaften Konkurrenz für das bislang vielseitig eingesetzte YAG:Ce.



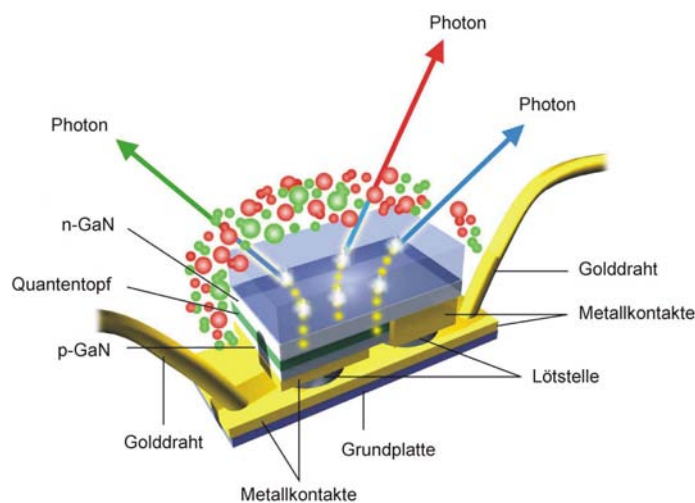
**Abbildung 12-38:** Typische Anregungs- (exc) und Emissionsspektren (em) der Phosphore YAG:Ce (1: exc, 2: em),  $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$  (3: exc, 4: em) und  $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$  (5: exc, 6: em).

### 12.3.2 Technische Realisierung einer LED aus ausschließlich nitridischen Phosphoren

#### 12.3.2.1 Aufbau der LED

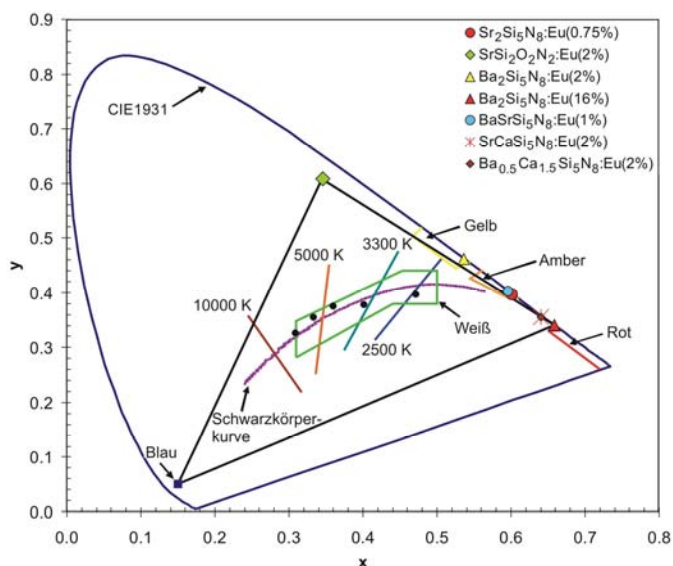
In ihrer Zusammensetzung variierte Gemenge der beiden nitridischen Phosphore  $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$  ( $\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$ ) und  $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$  wurden in einer Siliconverkapselung auf eine „high-power-LED“ des LUXEON<sup>®</sup>-Typs aufgebracht (vgl. Abbildung 12-39).<sup>[189]</sup> Diese kann mit bis zu 3 W elektrischer Leistung betrieben werden. Das Silicongel verbessert die Lichtauskopplung, während eine Plastiklinse mechanischen Schutz sowie die Bündelung des Lichts gewährleistet. Die Photonen werden in einem sog. Quantentopf (engl. *quantum well*)

erzeugt. Darunter versteht man in der Halbleiterphysik einen Potentialverlauf, der die Bewegungsfreiheit eines Teilchens (z.B. Elektronen) in einer Raumdimension einschränkt. Die Breite des Quantentopfes bestimmt dann maßgeblich die quantenmechanischen Zustände, die das Teilchen einnehmen kann. In der Halbleitertechnologie werden Quantentöpfe z.B. durch Molekularstrahlepitaxie hergestellt, indem eine Schicht eines Halbleiters mit geringerer Bandlücke (z.B. GaAs) zwischen zwei Schichten eines Halbleiters mit größerer Bandlücke (z.B.  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ) eingebettet wird. [190]



**Abbildung 12-39:** Schematischer Aufbau der 2-pc-LED. Die lichtkonvertierenden Phosphore sind in Silicon eingebettet.

Durch Änderung der Pump-Wellenlänge des LED-Chips und des Mengenverhältnisses der beiden Leuchtstoffe konnte die Gesamtemission der LED so variiert werden, dass der Farbpunkt innerhalb des weißen Bereichs um die Planck'sche Schwarzkörperkurve lokalisiert war (vgl. (•) in Abbildung 12-40). Im Speziellen kann mit diesem System auch der warm-weiße Bereich bei einem *CCT*-Wert von etwa 3300 K realisiert werden.

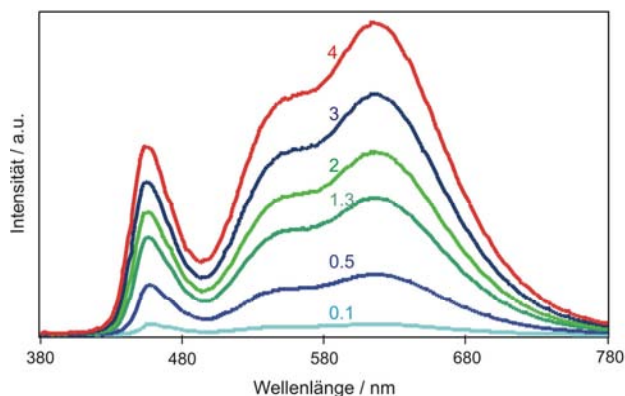


**Abbildung 12-40:** Farbpunkte einiger Phosphore im CIE-Diagramm sowie einige Punkte (•), die experimentell durch Mischung der Phosphore  $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$  und  $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$  in Kombination mit einer blauen Basis-LED erreicht werden konnten.

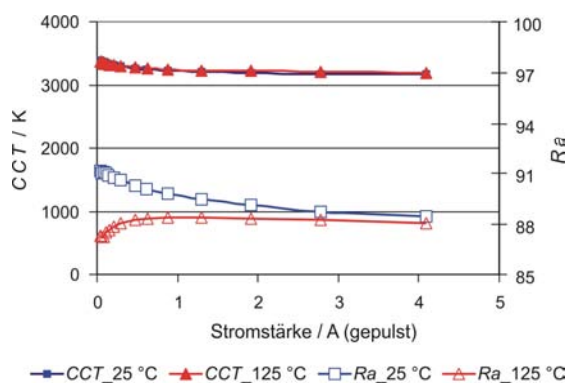


## 12.3.2.2 Technische Daten und Messwerte

Alle in diesem Abschnitt folgenden Messungen wurden von Regina Müller-Mach (Philips Lumileds Lighting Company, San Jose, USA) durchgeführt. In Abbildung 12-41 ist der Einfluss der angelegten Stromstärke auf das Gesamt-Emissionsspektrum einer weißen LED gezeigt, während Abbildung 12-42 die Entwicklung der *CCT* (*correlated color temperature*) und des Allgemeinen *CRI*-Wertes (*R<sub>a</sub>*) bei unterschiedlichen Bedingungen darstellt. Die Lumineszenzintensität steigt mit steigender Stromstärke an. Um die Abhängigkeit von Temperatur und Stromstärke getrennt untersuchen zu können, wurde eine gepulste Spannung angelegt, während die Temperatur der Vorrichtung konstant gehalten wurde. Die Stromstärke wurde dabei weit über derzeitige Produktspezifikationen (max. 0.7 A) hinaus erhöht, was das hohe Potential dieser „all-nitride-LEDs“ aufzeigt. Aus den Spektren, die bei 25 °C und 125 °C aufgenommen wurden, konnte bei einem nahezu konstanten *CCT*-Wert von 3200 K ein allgemeiner *CRI*-Wert von  $R_a = 90$  bestimmt werden. Dabei sind beide Werte praktisch unabhängig von Stromstärke und Temperatur und stellen somit die bislang höchste bestätigte Farbstabilität einer pc-LED dar. Diese ist vor allem auf die hohen *Thermal-Quenching*-Temperaturen von über 200 °C und die kurzen Abklingzeiten der Photolumineszenz im Bereich von 900 ns oder weniger für beide Phosphore zurückzuführen.



**Abbildung 12-41:** Einfluss der Stromstärke (0.1 bis 4 A; 2 W / mm<sup>2</sup> optische Pump-Leistung) auf das Emissionsspektrum der weißen LED.



**Abbildung 12-42:** Entwicklung von *CCT*- und *R<sub>a</sub>*-Wert mit steigender Stromstärke bei unterschiedlichen Temperaturen (25 °C und 125 °C).



Die hervorragenden Beleuchtungseigenschaften werden durch die Betrachtung des kompletten Satzes der 14 *CRI*-Werte im Vergleich mit dem einer Fluoreszenzlampe weiter verdeutlicht (Tabelle 12-11). Nur bei drei Indizes liefert die Fluoreszenzlampe knapp bessere Werte als die 2-pc-LED, ansonsten hat die Leuchtdiode z.T. erhebliche Vorteile.

**Tabelle 12-11:** Vergleich aller 14 Einzel-*CRI*-Werte und des Allgemeinen *CRI*-Wertes *Ra* der 2-pc-LED und einer Fluoreszenzlampe

	<i>Ra</i>	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7
Fluoreszenzlampe	83	96	94	57	89	85	80	90
2-pc-LED	<b>90</b>	91	<b>96</b>	<b>94</b>	86	<b>89</b>	<b>91</b>	90
	R8	R9	R10	R11	R12	R13	R14	
Fluoreszenzlampe	73	11	50	71	54	97	71	
2-pc-LED	<b>80</b>	<b>56</b>	<b>85</b>	<b>81</b>	<b>68</b>	93	<b>96</b>	

Neben der Farbqualität ist der Lichtstrom pro verbrauchtem elektrischem Watt, gemessen in lm/W, ein wichtiger Parameter für Lichtquellen. Die weiße „all-nitride-LED“ erreicht hierfür einen Wert von bis zu 25 lm/W bei 1 W Eingangsleistung und Gleichstrom. Dies bedeutet fast die zweifache Effizienz gegenüber Glühlampen (15 lm/W). Dabei sollte dieser Wert der LED durch Optimierung der Phosphormorphologie und der Abscheidungstechnik sowie durch Verwendung effizienterer blauer Pump-LEDs noch mindestens um das Doppelte gesteigert werden können. <sup>[191]</sup>

Im Zuge der weiteren Entwicklung der Basis-LEDs und der Leuchtstoffe, insbesondere auch des gelb-grünen Phosphors der Zusammensetzung  $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ , müssten noch erheblich verbesserte Systeme realisierbar sein. Somit sollten die immer weiter steigenden Ansprüche an die Beleuchtungsindustrie in Zukunft durch verstärkten Einsatz der LED-Technik und Verdrängung von konventionellen Beleuchtungsmitteln realisiert werden können.

## DISKUSSION UND AUSBLICK

### Versuche zur Oxidation von $\text{SrSi}_6\text{N}_8$

In dieser Arbeit wurde über die neuen Silicate  $\text{BaSi}_6\text{N}_8$  und  $\text{BaSi}_6\text{N}_8\text{O}$  berichtet. Da auch theoretische Berechnungen die mögliche Existenz von  $\text{SrSi}_6\text{N}_8\text{O}$  bekräftigen (vgl. Kapitel 6.3.4), wurden Versuche unternommen, dieses Oxonitridosilicat durch Oxidation von  $\text{SrSi}_6\text{N}_8$  darzustellen.

Wie in Kapitel 5.1.6 beschrieben zersetzt sich  $\text{SrSi}_6\text{N}_8$  beim Erhitzen an Luft zu  $\text{SrSiO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  und Stickstoff. Bei der Reaktion mit stöchiometrischen Mengen Sauerstoff (eingesetzt als Quecksilber(II)-oxid; anschließendes Abdestillieren des entstandenen Quecksilbers) kommt es bei Temperaturen von 1000 – 1200 °C zu keiner schonenden O-Insertion, sondern ebenfalls zur Bildung von  $\text{SrSiO}_3$  und  $\text{SiO}_2$ .

Aus der metallorganischen Chemie sind Reaktionen zur Spaltung von Si-Si-Bindungen mittels UV-Strahlung (Photooxidation) bekannt.<sup>[192, 193]</sup> Entsprechende Versuche mit Bestrahlung von  $\text{SrSi}_6\text{N}_8$ -Pulver bei 300 °C führten jedoch nicht zum gewünschten Bindungsbruch mit anschließender O-Insertion. Die Lumineszenzeigenschaften des bestrahlten Materials sowie das Pulverdiffraktogramm zeigten keine Veränderungen. Die Si-Si-Bindungen werden wohl durch das starre nitridische Gerüst zu gut abgeschirmt, als dass ein topotaktischer Einbau von Sauerstoff unter Erhalt der weiteren Strukturelemente möglich wäre.

Auch weitere Versuche zur direkten Darstellung von  $\text{SrSi}_6\text{N}_8\text{O}$  in verschweißten Ta-Ampullen zur Vermeidung des Abdampfens von SiO (s. Kapitel 5.1.2) waren nicht erfolgreich. Die Reaktion von 36.9 mg (0.25 mmol)  $\text{SrCO}_3$  mit 78.1 mg (1.34 mmol) „ $\text{Si}(\text{NH})_2$ “ bei Temperaturen um 1800 °C führte lediglich zu einer Produktgemenge von  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  und  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ . Ebenso führte die Anwendung von Druck (Multianvilpresse, <sup>[194]</sup> 7 GPa, 1600 °C, stöchiometrische Einwaage von  $\text{SrCO}_3$  und amorphem  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) nicht zur Bildung des angestrebten Produkts.

### Versuche zur Reduktion von $\text{BaSi}_6\text{N}_8\text{O}$

Analog zu den Oxidationsversuchen von  $\text{SrSi}_6\text{N}_8$  wurden Versuche zur Reduktion von  $\text{BaSi}_6\text{N}_8\text{O}$  durchgeführt, um eine Syntheseroute zu phasenreinem und grobkristallinem

BaSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub> zu finden. Zur technischen Gewinnung von Rohsilicium wird die Reduktion von Quarz mit Kohle nach  $\text{SiO}_2 + 2 \text{C} \xrightarrow{2000^\circ\text{C}} \text{Si} + 2 \text{CO}$  eingesetzt. [78] Die analoge Umsetzung von BaSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub>O mit Kohlenstoff im Graphittiegel führte bei Temperaturen ab 1450 °C bis 1700 °C zur Bildung von Siliciumcarbid SiC und evtl. SiCN. Weitere Produkte konnten nicht isoliert werden.

Auch die Verwendung von Magnesium bzw. Aluminium als Reduktionsmittel war nicht für die schonende Darstellung von BaSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub> geeignet. Bei Zusatz von Al-Pulver zu BaSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub>O entstand bei 1000 °C unter Argon BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, während Magnesium ohne Reaktion mit dem Silicat aus dem Eduktgemenge verdampfte.

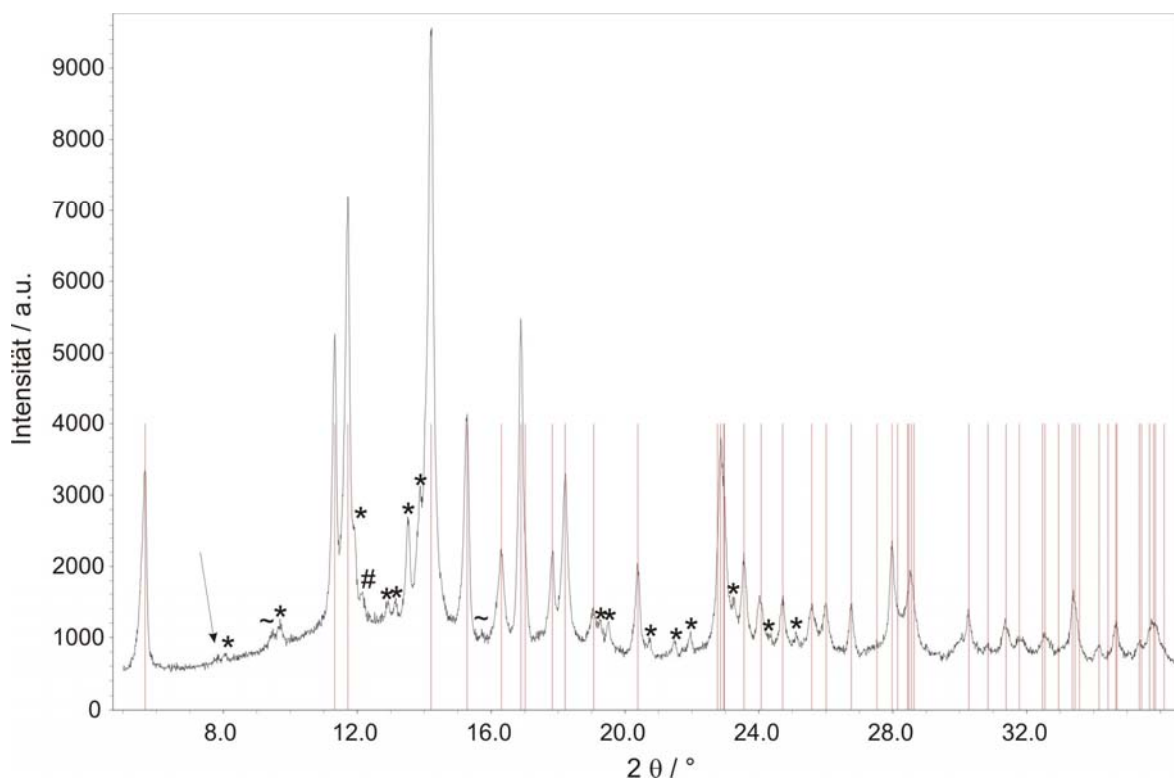
### Weitere Syntheseansätze / -erfahrungen

Die Darstellung des reduzierten Nitridosilicats SrSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub> erfolgte in einem Wolframtiegel unter Stickstoffatmosphäre, also im offenen System. Demgegenüber konnte das Homologe BaSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub> nur in einer geschlossenen Tantal-Ampulle dargestellt werden. Versuche zur Darstellung von BaSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub> im offenen Tiegel scheiterten immer an der Verflüchtigung von Ba-Metall bei den hohen Synthesetemperaturen von über 1600 °C (Sdp.(Ba) ≈ 1640 °C). Dabei wurde stets die hochkondensierte Verbindung BaSi<sub>7</sub>N<sub>10</sub> erhalten, [106] die einen geringeren Barium-Anteil (Ba : Si = 1 : 7) im Vergleich zu BaSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub> (Ba : Si = 1 : 6) besitzt. Dazu kommt wohl die deutlich höhere thermodynamische Stabilität von BaSi<sub>7</sub>N<sub>10</sub> gegenüber BaSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub>. Das molare Verhältnis Ba/Si im Eduktgemenge muss also sehr genau eingehalten werden, was nur in geschlossenen Ampullen zu erreichen ist.

Diese Verhältnisse sind bei den entsprechenden Sr-Verbindungen interessanterweise genau umgekehrt. Hier ist die reduzierte Verbindung SrSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub> offensichtlich viel stabiler als das normalvalente SrSi<sub>7</sub>N<sub>10</sub>. Trotz des gegenüber von Ba geringeren Siedepunktes von Sr (Sdp.(Sr) ≈ 1380 °C) entsteht beim Erhitzen von Sr-Metall und Siliciumdiimid im entsprechenden Verhältnis auf über 1630 °C ausschließlich phasenreines SrSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub>. Die Verbindung lässt sich auch einfach durch Zersetzung von bei etwa 1400 °C dargestelltem Sr<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub> [104] durch Erhöhung der Temperatur darstellen. SrSi<sub>7</sub>N<sub>10</sub> ist am besten durch die Reaktion von Sr-Metall und Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> in Nb-Rohren unter N<sub>2</sub>-Strom zugänglich. [15] Das Produktgemenge enthält hier jedoch stets beträchtliche Mengen der Nebenprodukte Sr<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub> und α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

## „BaSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>“

In Bezug auf die in Kapitel 12 vorgestellte Realisierung einer warm-weißen LED stellt die Verbesserung des gelbgrünen Phosphors SrSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>:Eu ein wichtiges Ziel dar. Zur Optimierung der optischen Eigenschaften sollten als nächster Schritt Mischkristallreihen mit unterschiedlichen Kationen (Ca, Sr, Ba) systematisch untersucht werden. Dabei fällt das Augenmerk auf die Verbindung BaSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, deren Identität und Kristallstruktur bis heute mangels ausreichend großer Einkristalle nicht abschließend geklärt ist. Das Eu-dotierte Material besitzt eine sehr schmale Emissionsbande mit einem Maximum im cyanfarbenen Spektralbereich bei etwa 490 – 500 nm. Das Pulverdiffraktogramm und auch das <sup>29</sup>Si-Festkörper-NMR-Spektrum (nur *ein* scharfes Signal bei  $\delta = -52.3$  ppm) zeigen, dass sich die Kristallstruktur stark von der der Schichtverbindungen MSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (M = Ca, Sr, Eu) unterscheiden muss.



**Abbildung 13-1:** Pulverdiffraktogramm der Verbindung BaSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (Mo-K $\alpha_1$ -Strahlung). Die roten Linien markieren mögliche Reflexpositionen für eine Elementarzelle in der Raumgruppe *Fmmm* mit  $a = 533.5(3)$  pm,  $b = 482.9(2)$  pm und  $c = 1437.8(7)$  pm. Die Nebenphasen sind markiert: Ba<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (\*), BaSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub>O (~) und BaSi<sub>7</sub>N<sub>10</sub> (#).

Abbildung 13-1 zeigt das Pulverdiffraktogramm von BaSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Erste Untersuchungen mittels der Transmissionselektronenmikroskopie ergaben für die Verbindung eine ortho-

rhombische Elementarzelle mit  $a = 533.5$  pm,  $b = 482.9$  pm und  $c = 1437.8$  pm, die auch aus dem Diffraktogramm verfeinert werden konnte. Die in den Elektronenbeugungsbildern ersichtlichen Auslöschregeln deuten dabei auf die Raumgruppe  $Pnmm$  hin. Allerdings waren unter anderem diffuse Streifen entlang  $[001]^*$  zu erkennen, die noch nicht interpretiert werden konnten. Das Pulverdiffraktogramm kann demgegenüber bis auf einen sehr schwachen Reflex (s. Pfeil in Abbildung 13-1) am besten in der Raumgruppe  $Fmmm$  indiziert werden. Im Gegensatz hierzu sind die Elektronenbeugungsbilder nicht mit dieser Raumgruppe zu erklären, was darauf schließen lässt, dass mögliche weitere Reflexe im Pulverdiffraktogramm evtl. zu schwach sind. Das Problem der Strukturlösung in der richtigen Raumgruppe reduziert sich also wahrscheinlich auf die Synthese größerer Einkristalle für die Einkristallröntgen-diffraktometrie.

### Hochdruckumsetzungen von (Oxo-)Nitridosilicaten

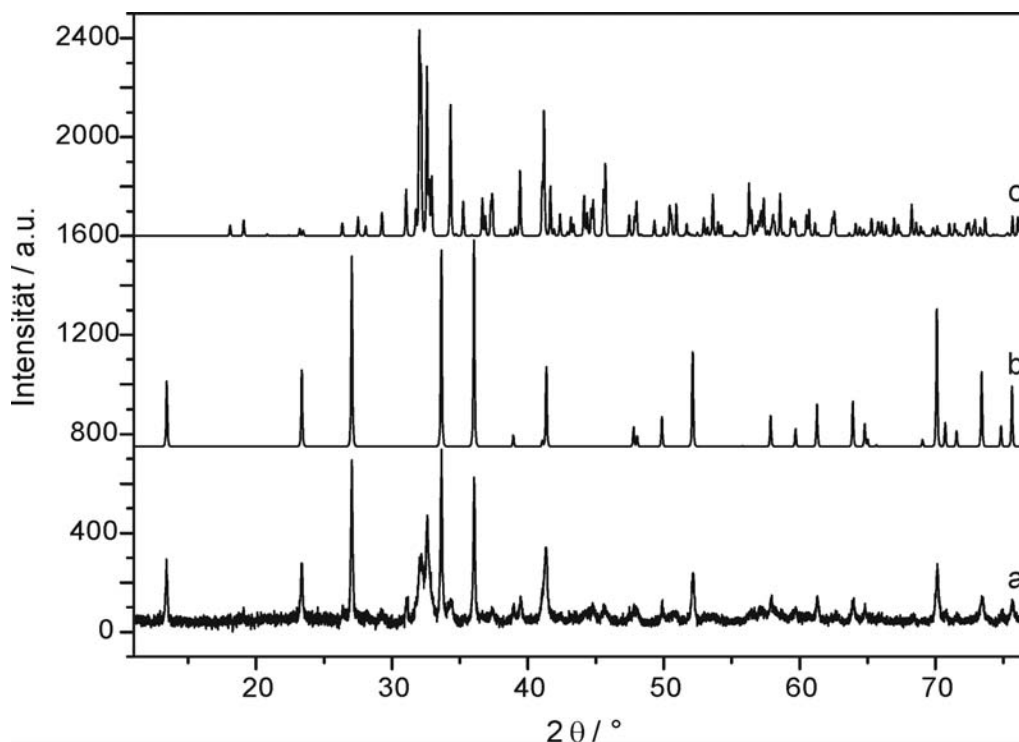
Eine weitere Möglichkeit zur Synthese neuer Nitrido- und Oxonitridosilicate stellt die Verwendung von Hochdruckpressen dar. Dabei können z.B. mit modernen Multianvil-Techniken Drücke bis zu 25 GPa bei relativ großen Probenvolumina erreicht werden. <sup>[194]</sup> So lassen sich aus den entsprechenden Edukten vielleicht bislang unbekannte Verbindungen darstellen oder bekannte Silicate einer druckinduzierten Phasenumwandlung unterwerfen. Die metastabilen Produkte könnten anschließend röntgenographisch charakterisiert werden.

Ein erster Versuch in diese Richtung wurde mit dem Schichtsilicat  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  (vgl. Kapitel 8) unternommen. Die Überlegung war, ob sich die gewellten  $\text{SiON}_3$ -Tetraederschichten unter Druckanwendung zu einem höher kondensierten Netzwerk umsetzen lassen. Dabei müssten die Ca-Atome aus ihrer Position zwischen den Schichten in neu entstandene Hohlräume des dreidimensionalen Netzwerkes wandern.

Eingesetzt wurde phasenreines, nach Kapitel 8.2 dargestelltes  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ . Die Verbindung wurde bei einem Druck von 110 kbar auf etwa 1250 °C erhitzt. Nach wenigen Minuten wurde die Probe durch Abschalten des Heizstroms rasch abgekühlt und die Vorrichtung langsam wieder entspannt. Die genaue Beschreibung der Technik und Vorgehensweise ist in der Literatur <sup>[194-197]</sup> beschrieben.

Als Produkt konnte jedoch noch kein hochkondensiertes neues Ca-Silicat erhalten werden. Wahrscheinlich war die Temperatur zu hoch gewählt, sodass sich  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  vollständig in  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  und das Inselsilicat Larnit ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ) zersetzte (vgl. das Pulverdiffraktogramm in

Abbildung 13-2). Zahlreiche weitere Untersuchungen mit Variation von Druck und Temperatur werden hier notwendig sein, um neue kristalline Phasen zu erhalten.



**Abbildung 13-2:** Vergleich des untergrundkorrigierten Pulverdiffraktogramms des Produktgemenges (a) mit simulierten Diagrammen von  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  (b) und  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  (Larnit, c<sup>[198]</sup>); Cu- $\text{K}\alpha_1$ -Strahlung.

Mit Diamantstempelzellen lassen sich Drücke  $> 200$  GPa und Temperaturen  $> 6700$  K erreichen.<sup>[194, 199]</sup> Diese Methode ist für die Erforschung von Phasenumwandlungen bei extremen Drücken und Temperaturen geeignet. In Bezug auf die Nitridosilicate ist dabei sicherlich die Erhöhung der Koordinationszahl von Silicium ein interessantes Forschungsgebiet. In Oxosilicaten kommt Si nur in wenigen Verbindungen mit einer Koordinationszahl  $> 4$  vor. So kristallisiert das  $\text{SiO}_2$ -Hochdruck-Polymorph Stishovit in der Rutil-Struktur mit oktaedrisch koordinierten Si-Atomen. In  $\text{BaSi}_4\text{O}_9$ , das bei 4 GPa und 1000 °C erhalten wurde, liegen dagegen sowohl  $\text{SiO}_6$ -Oktaeder als auch  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder nebeneinander vor.<sup>[200]</sup> Im Bereich der nitridischen Materialien ist eine vergleichbare Erweiterung der strukturellen Möglichkeiten mit der Synthese der Siliciumnitrid-Modifikation  $\gamma$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  gelungen. Die Verbindung besitzt Spinel-Struktur und ist folglich aus  $\text{SiN}_4$ -Tetraedern und  $\text{SiN}_6$ -Oktaedern aufgebaut.<sup>[201]</sup> Die Synthese fand in einer Diamantstempelzelle bei 13 – 15 GPa und etwa 1800 °C statt. Ermutigt durch die bisherigen Ergebnisse erscheint die Untersuchung von

(Oxo-)Nitridosilicaten unter Druckeinwirkung als lohnendes Ziel, um eventuell auch andere, ungewöhnlichere Koordinationspolyeder in neuartigen Kristallstrukturen zu erhalten.

Vielleicht ist es mit der Hochdruck-Hochtemperatur-Chemie auch möglich, weitere Übergangsmetallnitridosilicate zu erhalten, die unter normalen Bedingungen nur schwer zugänglich sind. Bis auf eine Reihe von Yttriumnitrido- und -oxonitridosilicaten sind heute nur zwei weitere Nebengruppenmetallnitridosilicate bekannt.  $\text{MnSiN}_2$  <sup>[202]</sup> und  $\text{ZnSiN}_2$  <sup>[203]</sup> sind isotyp und kristallisieren in einem verzerrten Wurtzit-Typ. Dabei konnte die Zinkverbindung aufgrund des niedrigen Siedepunktes von Zink (906 °C) nur unter Druck hergestellt werden (6 GPa, 1500 °C).

### **Neue reduzierte Nitridosilicate?**

Ein denkbarer Syntheseweg für die Darstellung weiterer reduzierter Nitridosilicate ist die Reaktion von Edukten, in denen Si-Si-Bindungen mit formal dreiwertigen Si-Atomen bereits enthalten sind. Diese Methode ist vor allem in Verbindung mit der Ampullentechnik und stöchiometrischen Einwaagen Erfolg versprechend. In ersten Arbeiten wurde  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  mit Ammoniak analog zur Siliciumdiimid-Synthese (vgl. Kapitel 4.2.1) umgesetzt, um Triimidodisilan  $\text{Si}_2(\text{NH})_3$  als Edukt herzustellen. <sup>[204, 205]</sup> Reaktionen der Verbindung mit Ca-, Li- oder K-Metall führten jedoch bislang noch nicht zu kristallinen reduzierten Nitridosilicaten. <sup>[204]</sup>

Denkbar wären auch Versuche zur Reaktionen von Si-N-Precursoren mit Metallen in reduzierender Formiergasatmosphäre oder die Umsetzung von Metallhydriden. So könnte die Reduktion von  $\text{Si}^{4+}$  begünstigt werden. Neben einfachen Si-Si-Bindungen wären dann vielleicht auch Verbindungen mit größeren Si-Clustern möglich.

### **Weiterentwicklung nitridischer Phosphore**

Bei der Entwicklung von Leuchtstoffen auf der Basis von Nitridosilicaten ist noch ein großes Potential für neue und verbesserte Materialien vorhanden. Da die nitridischen Verbindungen z.B. gegenüber oxidischen und sulfidischen Phosphoren deutliche Vorteile in Bezug auf Hydrolysestabilität, chemische und thermische Beständigkeit sowie Widerstandsfähigkeit gegenüber hohen Strahlenbelastungen besitzen, haben sie neben der Verwendung in pc-LEDs viele weitere Einsatzmöglichkeiten in optischen Anwendungsgebieten. Hier ist in

etwa an den Einsatz in der Röntgendiagnostik (Imaging Plates), im Bereich der weißen Fluoreszenzlampen oder in Bildschirmen (Plasma Display Panels) zu denken.

Aber auch die LED-Phosphore können noch deutlich verbessert werden. Neben der Optimierung der Morphologie der Verbindungen und Verbesserung der Depositionsmethoden lassen sich die strukturellen und optischen Eigenschaften der (Oxo-)Nitridosilicate durch Ausdehnung auf verwandte Stoffklassen erweitern. Die Substitution von Si durch Al in den Sitionen und reinen Nitridosilicaten lässt auf neue Strukturen hoffen. Ein Beispiel hierfür ist die Verbindung  $\text{SrAlSi}_4\text{N}_7$  (vgl. Kapitel 11), die trotz bekanntem Formeltyp aufgrund des Einbaus von Al auf tetraedrisch koordinierten Plätzen im Anionenteilgerüst eine völlig neue Kristallstruktur und bei Seltenerd-dotierung vermutlich auch interessante optische Eigenschaften aufweist. Ein weiterer Ansatz in diese Richtung ist der Einbau von Bor in das silicatische Grundgerüst. Borhaltige Silicate sind bislang in der Literatur nur spärlich vertreten. Als Beispiel ist hier die Verbindung  $\text{Ba}_4\text{Sm}_7(\text{Si}_{12}\text{N}_{23}\text{O})(\text{BN}_3)$  zu nennen.<sup>[206]</sup> Das aus eckenverknüpften  $\text{Si}(\text{O},\text{N})_4$ -Tetraedern aufgebaute Gerüstsilicat beinhaltet  $\text{BN}_3^{6-}$ -Einheiten, die entlang [001] im Wechsel mit Sm-Atomen gestapelt sind.

Im Allgemeinen wird natürlich die phasenreine Synthese der Verbindungen umso schwieriger, je mehr Atomsorten eingesetzt werden. Das Problem einer konstanten stöchiometrischen Zusammensetzung würde im Speziellen auch die hexanäre Mischkristallphase  $(\text{Ca},\text{Sr},\text{Ba})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$  betreffen, wenn alle drei Erdalkalimetalle gemeinsam eingebaut würden. Ein zusätzliches „Fein-Tuning“ der Emissionsbanden durch Si/Al- und N/O-Substitutionen würde diese Problematik noch weiter verstärken.



## ZUSAMMENFASSUNG

### 1. Festkörpersynthese von (Oxo-)Nitridosilicaten

Das Ziel dieser Arbeit war es, neue nitridische Silicate herzustellen und strukturell zu charakterisieren. Neben der Einkristallstrukturanalyse wurden auch spektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Dabei waren auch die optischen Eigenschaften der seltenerd-dotierten Materialien und deren Anwendbarkeit für den Einsatz als lichtkonvertierende Leuchtstoffe von Interesse.

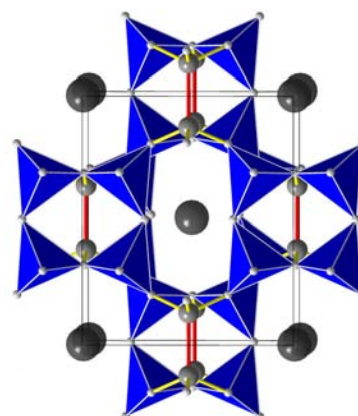
Die Nitrido- und Oxonitridosilicate konnten anhand von Festkörperreaktionen in einem Hochfrequenzofen dargestellt werden. Voraussetzung hierfür war eine Schutzgastechnik, um das Tiegelmateriale (Wolfram) während der Reaktion vor Oxidation zu schützen und die Produkte in einer Stickstoffatmosphäre synthetisieren zu können.

Als Edukte fanden in erster Linie die Metalle Calcium, Strontium, Barium und Europium sowie deren Carbonate, Oxide und Halogenide Anwendung. Als Siliciumquelle dienten hauptsächlich Siliciumdiimid  $\text{Si}(\text{NH})_2$  und amorphes  $\text{SiO}_2$  (Aerosil<sup>®</sup>). Die Synthesetemperaturen lagen zwischen 1300 °C und 2000 °C. Dabei konnten durchweg kristalline Verbindungen erhalten werden.

### 2. Reduzierte Nitridosilicate: $\text{MSi}_6\text{N}_8$ (M = Sr, Ba)

Mit der Verbindung  $\text{SrSi}_6\text{N}_8$  konnte das erste reduzierte kristalline Nitridosilicat synthetisiert und röntgenographisch charakterisiert werden, das lokalisierte Si-Si-Einfachbindungen enthält. Die Struktur wurde aus Einkristalldaten gelöst und verfeinert ( $\text{Imm}2$ ,  $Z = 2$ ,  $a = 785.5(2)$  pm,  $b = 925.9(2)$  pm,  $c = 480.1(1)$  pm,  $R1 = 0.0239$ ,  $wR2 = 0.0487$  (alle Daten)). Das Silicat ist aus eckenverknüpften  $\text{SiN}_4$ -Tetraedern und  $\text{N}_3\text{Si-SiN}_3$ -Einheiten aufgebaut. Der Si-Si-Abstand der Si(+III)-Ionen beträgt 235.2(2) pm, was vergleichbar mit der Bindungslänge in Disilan bzw. dessen Derivaten ist.

Im  $^{29}\text{Si}$ -Festkörper-NMR-Spektrum sind zwei Signale bei -27.9 und -52.0 ppm mit einem Intensitätsverhältnis von

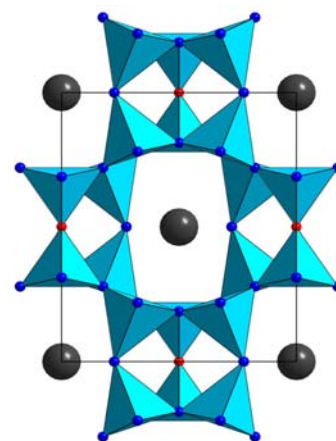


1 : 2 zu erkennen, was dem Verhältnis von  $\text{Si}^{3+}$  zu  $\text{Si}^{4+}$  in der Elementarzelle entspricht. Während die chemische Verschiebung von -52 ppm charakteristisch für  $\text{SiN}_4$ -Tetraeder ist, spricht der Wert von  $\delta = -27.9$  ppm aufgrund der geringeren Elektronegativität von Si gegenüber N für die besondere Umgebung des betrachteten Si(III)-Kerns ( $\text{Si}(\text{SiN}_3)$ ) und bestätigt so die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse.

Die homologe Ba-Verbindung ist isotyp und konnte nur durch Synthese im geschlossenen System (Ta-Ampulle) erhalten werden. Ihre Struktur wurde durch Rietveldverfeinerung auf der Basis des Pulverdiffraktogramms bestätigt ( $Imm2$ ,  $Z = 2$ ,  $a = 793.16(1)$  pm,  $b = 934.37(2)$  pm,  $c = 483.570(6)$  pm,  $wR_p = 0.0355$ ,  $R_p = 0.0238$ ,  $R_F^2 = 0.0662$ ). Auch die Festkörper-NMR-Ergebnisse sind mit denen von  $\text{SrSi}_6\text{N}_8$  vergleichbar. Das  $^{29}\text{Si}$ -Spektrum zeigt ebenfalls zwei Resonanzen bei  $\delta = -28.9$  und  $-54.3$  ppm im gleichen Intensitätsverhältnis.

### 3. Oxonitridogerüstsilicate: $\text{BaSi}_6\text{N}_8\text{O}$ und $\text{Ba}_{4-x}\text{Ca}_x\text{Si}_6\text{N}_{10}\text{O}$

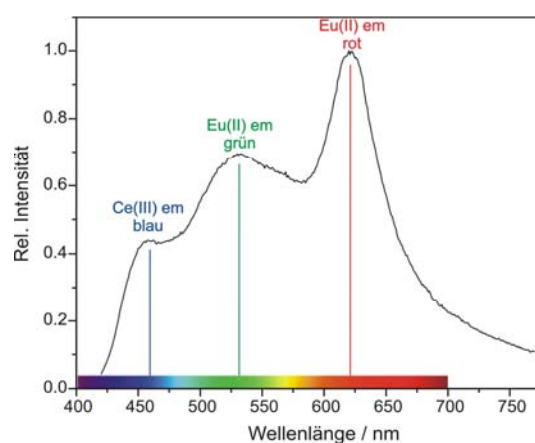
Die Kristallstruktur des normalvalenten Sions  $\text{BaSi}_6\text{N}_8\text{O}$  leitet sich von der des reduzierten Silicats  $\text{BaSi}_6\text{N}_8$  ab. Das Oxonitridosilicat kristallisiert in einer homöotypen Struktur ( $Imm2$ ,  $Z = 2$ ,  $a = 810.5(2)$  pm,  $b = 967.8(2)$  pm,  $c = 483.7(1)$  pm,  $R1 = 0.0144$ ,  $wR2 = 0.0355$  (alle Daten)). In die Si-Si-Einfachbindung ist hier formal ein Sauerstoffatom insertiert. Dadurch kommt es zur Ausbildung von  $\text{SiON}_3$ -neben den  $\text{SiN}_4$ -Tetraedern unter Ausordnung der Stickstoff- und Sauerstofflagen. Somit liegt in  $\text{BaSi}_6\text{N}_8\text{O}$  wie in normalen Silicaten ausschließlich vierwertiges Silicium vor, was sich auch im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum widerspiegelt. Hier erkennt man zwei Signale mit dem Intensitätsverhältnis von 1 : 2. Allerdings liegen sie anders als bei  $\text{BaSi}_6\text{N}_8$  eng beieinander ( $\delta = -54.0$  und  $-56.3$  ppm). Dies spricht für den Austausch von Si durch O in der Koordinationssphäre von Si(1) und der dadurch verstärkten Abschirmung der Kerne.



Ein Beispiel zur Substitution von Kationen und Anionen unter Erhalt der Kristallstruktur wurde mit der Mischkristallreihe  $\text{Ba}_{4-x}\text{Ca}_x\text{Si}_6\text{N}_{10}\text{O}$  vorgestellt, die für  $1.81 \leq x \leq 2.95$  synthetisiert werden konnte. Die Abmessungen der Elementarzellen ändern sich linear mit der

Zusammensetzung und folgen somit der *Vegard*'schen Regel für kubische Mischphasen. Die Kristallstrukturanalyse eines Kristalls der Zusammensetzung  $\text{Ba}_{1.8}\text{Ca}_{2.2}\text{Si}_6\text{N}_{10}\text{O}$  ( $P2_13$ ,  $Z = 4$ ,  $a = 1040.2(1)$  pm,  $R1 = 0.0432$ ,  $wR2 = 0.0819$  (alle Daten)) zeigte, dass das Oxonitridosilicat isotyp zur Seltenerdverbindung  $\text{BaEu}(\text{Ba}_{0.5}\text{Eu}_{0.5})\text{YbSi}_6\text{N}_{11}$  kristallisiert. Dabei wird der Ladungsunterschuss im Kationenteil ( $\text{Ba}^{2+} / \text{Ca}^{2+}$  gegenüber  $\text{Ba}^{2+} / \text{Eu}^{2+} / \text{Yb}^{3+}$ ) durch die Substitution von  $\text{N}^{3-}$  gegen  $\text{O}^{2-}$  im Anionenteilgerüst kompensiert. Die Verbindung ist aus  $\text{Si}(\text{O},\text{N})_4$ -Tetraedern aufgebaut, die über alle vier Ecken miteinander verknüpft sind ( $\text{Q}^4$ ) und so eine dreidimensionale Gerüststruktur aufbauen. Die röntgenographischen und NMR-spektroskopischen Ergebnisse sowie Gitterenergieberechnungen zeigen, dass hier die Anionenpositionen zum Großteil nicht geordnet mit O- und N-Atomen besetzt sind.

Eine Co-Dotierung des Materials mit Eu(II) und Ce(III) führt zu einem Leuchtstoff, der bei einer Bestrahlung mit  $\lambda = 390$  nm weiße Fluoreszenz zeigt. Diese resultiert aus der Überlagerung von blauer  $\text{Ce}^{3+}$ - (458 nm), grüner  $\text{Eu}^{2+}$ - (530 nm) und roter  $\text{Eu}^{2+}$ -Bandemission (621 nm). Der Farbpunkt von  $\text{Ba}_{1.8}\text{Ca}_{2.2}\text{Si}_6\text{N}_{10}\text{O}:\text{Eu}(1\%),\text{Ce}(2\%)$  liegt fast exakt auf der *Planck*'schen Schwarzkörperkurve



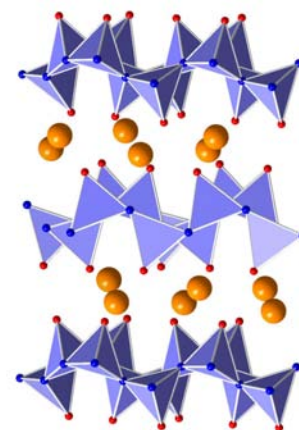
im weißen Bereich des CIE-Farbdigramms. Außerdem zeugen hohe *Color Rendering Indices* von einer sehr guten Farbwiedergabe, was das Material für einen Einsatz als Phosphor in Beleuchtungsmitteln interessant macht.

#### 4. Oxonitridoschichtsilicate: $\text{MSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Eu}$ ) und $\text{M}_3\text{Si}_6\text{O}_9\text{N}_4$ ( $\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Eu}$ )

Das Schichtsilicat  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  kristallisiert in einem neuen Strukturtyp ( $P2_1$ ,  $Z = 12$ ,  $a = 734.4(2)$  pm,  $b = 1365.6(3)$  pm,  $c = 1048.3(2)$  pm,  $\beta = 102.04(3)^\circ$ ,  $R1 = 0.0825$ ,  $wR2 = 0.1029$  (alle Daten)). Die Schichten werden aus  $\text{SiON}_3$ -Tetraedern aufgebaut, die über dreifach verbrückende Stickstoffatome miteinander verknüpft sind. Die Ca-Atome werden von O zwischen den Schichten verzerrt trigonal prismatisch koordiniert. Die topologische Anordnung der Tetraeder ist mit der im Mineral Sinoit vergleichbar. Zudem konnte

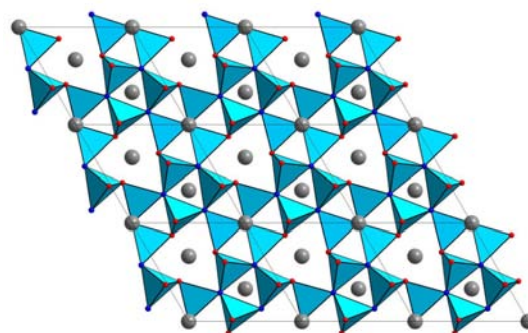
nachgewiesen werden, dass  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  aus Sinoit und Calciumcarbonat hergestellt werden kann.

Im  $^{29}\text{Si}$ -Festkörper-NMR-Spektrum konnten die überlagerten Resonanzen entfaltet und so mit den zwölf kristallographisch unterschiedlichen Si-Atomen in der Elementarzelle in Verbindung gebracht werden. Die geringe Breite des Signals von  $\Delta_\delta = 3.4$  ppm weist auf eine ähnliche Umgebung der Si-Atome hin und bekräftigt die Annahme einer geordneten Verteilung von O und N.



$\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  und  $\text{EuSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  stellen ebenfalls Schichtsilicate dar, die jedoch zum Calciumsion nicht isotyp sind. Mit Unterstützung der hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopie konnte die Kristallstruktur von  $\text{EuSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  geklärt werden ( $P1$ ,  $Z = 4$ ,  $a = 709.5(1)$  pm,  $b = 724.6(1)$  pm,  $c = 725.6(1)$  pm,  $\alpha = 88.69(2)^\circ$ ,  $\beta = 84.77(2)^\circ$ ,  $\gamma = 75.84(2)^\circ$ ,  $R1 = 0.0631$ ,  $wR2 = 0.0839$  (alle Daten)). Bei den TEM-Untersuchungen wurden sowohl Verzwillingung als auch weitere Realstrukturphänomene wie Stapelfehlordnung und Verwachsungen an vielen Kristalliten festgestellt. Durch die Einbeziehung des Zwillingsgesetzes  $(-1\ 0\ 0, -\frac{1}{2}\ 1\ 0, 0\ 0\ -1)$  in die Einkristallstrukturanalyse war eine korrekte Strukturverfeinerung möglich. Dies ist wichtig, da die Verbindungen  $\text{MSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}$ ) als lichtkonvertierende Phosphore in der LED-Technik von großem Interesse sind.

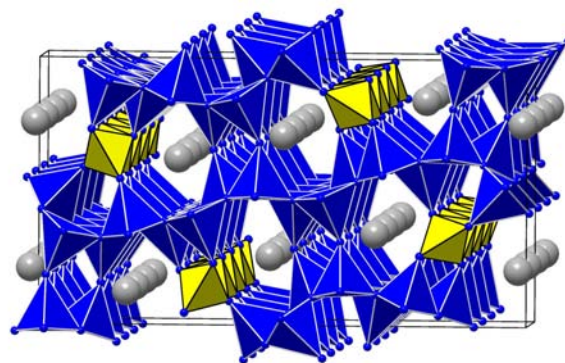
Die Synthese der Oxonitridosilicate  $\text{M}_3\text{Si}_6\text{O}_9\text{N}_4$  ( $M = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Eu}$ ) führte zu neuartigen Schichtverbindungen, die im Gegensatz zu  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  einen geringeren Kondensationsgrad aufweisen. Die Kristallstruktur wurde für  $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_9\text{N}_4$  aus Einkristalldaten gelöst ( $P3$ ,  $Z = 1$ ,  $a = 724.9(1)$  pm,  $c = 678.4(2)$  pm,  $R1 = 0.0309$ ,  $wR2 = 0.0621$  (alle Daten)) und konnte durch Analyse der Pulverdiffraktogramme auf die isotypen Verbindungen  $\text{Eu}_3\text{Si}_6\text{O}_9\text{N}_4$  und  $\text{Sr}_3\text{Si}_6\text{O}_9\text{N}_4$  übertragen werden. Der höhere Sauerstoffanteil führt zu vergleichsweise niedrig kondensierten Schichten ( $\kappa(\text{M}_3\text{Si}_6\text{O}_9\text{N}_4) = 0.46$ ,  $\kappa(\text{MSi}_2\text{O}_2\text{N}_2) = 0.5$ ), die sowohl aus Dreier- als auch aus Sechseringen aufgebaut sind. Die Anzahl von  $X^{[1]}$ -,  $X^{[2]}$ - und  $X^{[3]}$ -Positionen ( $X = \text{O}, \text{N}$ ) kann dabei gut mit einer Ausordnung von Sauerstoff- und Stickstoffatomen vereinbart werden, wenn O terminal und zweifach verbrückend vorliegt, während N jeweils drei Si-Atome koordiniert. Dieser Befund wurde



sowohl durch MAPLE-Berechnungen als auch durch die Ergebnisse der NMR-Spektroskopie bestätigt.

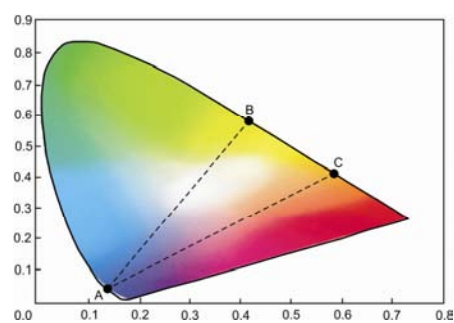
### 5. SrAlSi<sub>4</sub>N<sub>7</sub> - ein Silicat mit ecken- und kantenverknüpften Tetraedern

Da die überwältigende Mehrheit aller (Alumo-)Silicate ausschließlich aus isolierten oder eckenverknüpften Si<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>O<sub>4-y</sub>N<sub>y</sub>-Tetraedern besteht, ist die Entdeckung und röntgenographische Charakterisierung des Nitridoalumosilicats SrAlSi<sub>4</sub>N<sub>7</sub> interessant. Die Verbindung kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe *Pna*2<sub>1</sub> (*Z* = 4, *a* = 1174.2(2) pm, *b* = 2139.1(4) pm, *c* = 496.6(1) pm, *R*1 = 0.0477, *wR*2 = 0.0913 (alle Daten)). Die *trans*-kantenverknüpften Tetraeder bilden unendlich ausgedehnte  $\infty[(\text{AlN}_{4/2}^{3-})]$ -Ketten entlang [001] aus, die durch Eckenverknüpfung über weitere Tetraeder ein dreidimensionales Netzwerk aufbauen. In den so entstandenen Kanälen befinden sich die Sr<sup>2+</sup>-Ionen, die sechs- bzw. achtfach von N koordiniert sind. Die Si/Al-Verteilung auf die Tetraederzentren konnte aus röntgenographischen Methoden nicht geklärt werden, Gitterenergieberechnungen weisen jedoch auf die Besetzung der kantenverknüpften Tetraeder mit Al<sup>3+</sup> hin.



### 6. Die LED-Phosphore M<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:Eu (M = Ca, Sr, Ba)

Im Zuge der Entwicklung von Leuchtstoffen für die Anwendung in weißen LEDs wurde das System M<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:Eu (M = Ca, Sr, Ba) eingehend untersucht. Dabei wurden sowohl die spektroskopischen Eigenschaften der Nitridosilicate als auch deren Stabilität durch Variation der Synthesebedingungen und der chemischen Zusammensetzung optimiert. Ziel war die Realisierung einer warm-weißen 2-pc-(phospor-converted)-LED bestehend aus einer blau





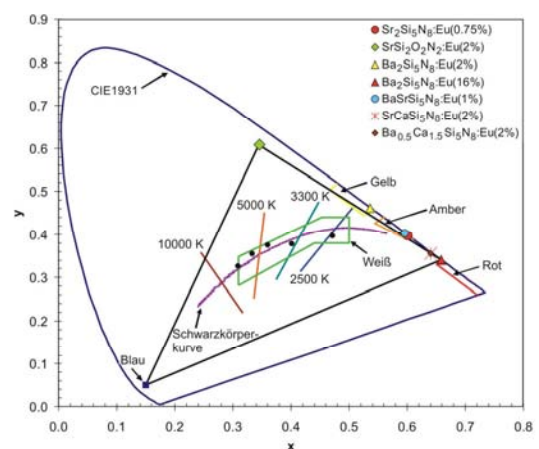
emittierenden (In,Ga)N-Basis-LED ( $\lambda = 465 \text{ nm}$ ), einem gelb-grün ( $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ ) und einem orange-rot fluoreszierenden Leuchtstoff ( $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ ).

Sowohl die Ca- als auch die Sr- und die Ba-Phase lassen sich sehr gut mit dem blauen Licht einer Halbleiter-LED anregen.  $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}(1\%)$  zeigt im Emissionsspektrum eine breite Bande bei etwa  $620 \text{ nm}$ , die auf den  $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ -Übergang in  $\text{Eu}^{2+}$  zurückzuführen ist. Quantenausbeute und Lumenäquivalent von  $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$  liegen im Bereich gängiger, technisch verwendeter Phosphore. Trotz eines guten *Thermal-Quenching*-Verhaltens zeigten Langzeitlebensdauer-Tests in einer speziellen Klimakammer jedoch eine starke irreversible Photodegradation, was zu einem beträchtlichen Verlust an Emissionsintensität führte.

Diese Degradation war bei  $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$  nicht in dem Ausmaß festzustellen. Allerdings besitzt die Verbindung bei geringen Eu-Dotierungsgraden eine zu kurzwellige Emission ( $\lambda_{\text{em}} \approx 580 \text{ nm}$ ) und eine im Gegensatz zu  $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$  erhöhte Neigung zu thermischer Fluoreszenzlöschung. Als Konsequenz aus diesen Ergebnissen wurde die Mischkristallreihe  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{2-x}\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$  eingehend untersucht, um die Vorzüge beider Endglieder in einem Leuchtstoff zu vereinen. Dabei war zu berücksichtigen, dass eine Erhöhung der  $\text{Sr}^{2+}$ - bzw.  $\text{Eu}^{2+}$ -Konzentration eine Verschiebung der Emission in den roten Spektralbereich bewirkte. Eine höhere *Thermal-Quenching*-Temperatur ( $\text{TQ}_{1/2}$ -Wert) konnte durch Erniedrigung der Konzentration an Ba und Eu erhalten werden, wohingegen ein akzeptables Verhalten im Lebensdauertest (geringe Photodegradation) nur mit niedrigen Sr- und Eu-Konzentrationen vereinbar war.

Die Mischkristalle  $\text{Sr}_x\text{Ca}_{2-x}\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$  und  $\text{Ba}_x\text{Ca}_{2-x}\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$  sind für einen Einsatz in Leuchtdioden nicht geeignet. Die Phasen mit einem hohen Ca-Gehalt besitzen zwar relativ gute  $\text{TQ}_{1/2}$ -Werte, die Emissionsbanden waren jedoch mit Halbwertsbreiten von z.T. weit über  $100 \text{ nm}$  viel zu breit, was zu einer beträchtlichen Verringerung des Lumenäquivalents führte.

Durch die Forschung an neuen Leuchtstoffen war es möglich, die erste hocheffiziente 2-pc-LED mit ausschließlich nitridischen Materialien zu realisieren. Durch Kombination einer (In,Ga)N-Halbleiter-LED mit einem variierenden Mengenverhältnis der beiden Phosphore  $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$  und  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{2-x}\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$  konnte die Gesamtemission der LED so variiert werden, dass der Farbpunkt innerhalb des



weißen Bereichs um die Planck'sche Schwarzkörperkurve lokalisiert war. Im Speziellen konnte mit diesem System auch eine warm-weiße Emission bei einem *CCT*-Wert von etwa 3300 K in Verbindung mit einer hervorragenden Farbwiedergabe verwirklicht werden.

## SUMMARY

### 1. Solid-state synthesis of (oxo-)nitridosilicates

The aim of this work was to synthesize and characterize novel nitridosilicates. Single-crystal X-ray structure determination as well as spectroscopic investigations have been conducted. Thereby, also the optical properties of the rare earth doped materials and their application as light converting phosphors were of great interest.

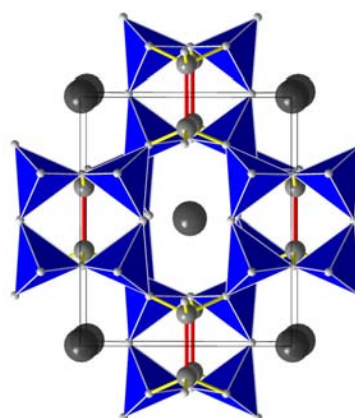
The nitridosilicates and oxonitridosilicates have been obtained by solid-state reaction in a radio-frequency furnace in a nitrogen atmosphere. Inert gas technique was required to protect the tungsten crucible from oxidation during the reaction.

The metals calcium, strontium, barium and europium as well as their carbonates, oxides and halides were used as starting materials. The main silicon sources were silicon diimide  $\text{Si}(\text{NH})_2$  and amorphous  $\text{SiO}_2$  (Aerosil<sup>®</sup>). Reaction temperatures were between 1300 °C and 2000 °C. Without exception all compounds have been obtained as crystalline products.

### 2. Reduced nitridosilicates: $\text{MSi}_6\text{N}_8$ (M = Sr, Ba)

$\text{SrSi}_6\text{N}_8$ , the first reduced crystalline nitridosilicate with localized Si-Si single bonds, could be synthesized and characterized by X-ray diffraction. The structure could be solved and refined from single-crystal data (*Imm2*,  $Z = 2$ ,  $a = 785.5(2)$  pm,  $b = 925.9(2)$  pm,  $c = 480.1(1)$  pm,  $R1 = 0.0239$ ,  $wR2 = 0.0487$  (all data)). The silicate is built up of corner sharing tetrahedra and  $\text{N}_3\text{Si-SiN}_3$  units. The Si-Si distance of the  $\text{Si}(+\text{III})$  atoms is 235.2(2) pm and thus comparable with the bond length in disilane and its derivatives.

The  $^{29}\text{Si}$ -solid state NMR spectrum shows two signals at -27.9 and -52.0 ppm with an intensity ratio of 1 : 2, which corresponds to the ratio  $\text{Si}^{3+} / \text{Si}^{4+}$  in the unit cell. While the chemical shift of -52 ppm is characteristic for  $\text{SiN}_4$ -tetrahedra,  $\delta = -27.9$  ppm suggests an unusual



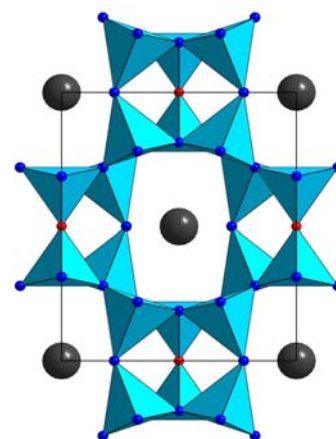


coordination sphere for the considered Si(III) nucleus ( $\underline{\text{Si}}(\text{SiN}_3)$ ) due to the smaller electronegativity of Si compared to N. So far, the NMR spectroscopy confirmed the results of the X-ray analysis.

The homologous Ba compound is isotopic to  $\text{SrSi}_6\text{N}_8$  and could only be obtained by synthesis in a closed Ta ampule. Its crystal structure was confirmed by Rietveld refinement of the powder diffractogram ( $Imm2$ ,  $Z = 2$ ,  $a = 793.16(1)$  pm,  $b = 934.37(2)$  pm,  $c = 483.570(6)$  pm,  $wR_p = 0.0355$ ,  $R_p = 0.0238$ ,  $R_F^2 = 0.0662$ ). The solid-state NMR results are comparable with that of  $\text{SrSi}_6\text{N}_8$ . The  $^{29}\text{Si}$  spectrum also shows two resonances at  $\delta = -28.9$  and  $-54.3$  ppm with an equal intensity ratio.

### 3. Framework oxonitridosilicates: $\text{BaSi}_6\text{N}_8\text{O}$ and $\text{Ba}_{4-x}\text{Ca}_x\text{Si}_6\text{N}_{10}\text{O}$

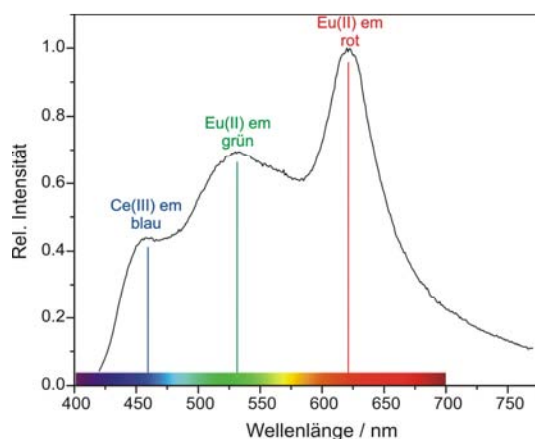
The crystal structure of the normally valent sion  $\text{BaSi}_6\text{N}_8\text{O}$  derives from that of the reduced silicate  $\text{BaSi}_6\text{N}_8$ . The oxonitridosilicate crystallizes in a homeotypic structure ( $Imm2$ ,  $Z = 2$ ,  $a = 810.5(2)$  pm,  $b = 967.8(2)$  pm,  $c = 483.7(1)$  pm,  $R1 = 0.0144$ ,  $wR2 = 0.0355$  (all data)). However, an oxygen atom is formally inserted into the Si-Si single bond. This leads to the formation of  $\text{SiON}_3$  tetrahedra besides  $\text{SiN}_4$  units. Nitrogen and oxygen positions are ordered. Therefore,  $\text{BaSi}_6\text{N}_8\text{O}$  exclusively contains tetravalent silicon like normal silicates, which is confirmed by the  $^{29}\text{Si}$  NMR spectrum. It shows two signals with the intensity ratio of 1 : 2, that lie close together in contrast to  $\text{BaSi}_6\text{N}_8$  ( $\delta = -54.0$  and  $-56.3$  ppm). This corresponds to an exchange of Si by O in the coordination sphere of Si(1) and the resulting greater deshielding of the nuclei.



The solid solution  $\text{Ba}_{4-x}\text{Ca}_x\text{Si}_6\text{N}_{10}\text{O}$ , which was synthesized in the range of  $1.81 \leq x \leq 2.95$ , represents an example of cation and anion substitution without change of the crystal structure. The size of the unit cell changes with composition, which agrees well with *Vegard's* rule for cubic solid solutions. The crystal structure of  $\text{Ba}_{1.8}\text{Ca}_{2.2}\text{Si}_6\text{N}_{10}\text{O}$  ( $P2_13$ ,  $Z = 4$ ,  $a = 1040.2(1)$  pm,  $R1 = 0.0432$ ,  $wR2 = 0.0819$  (all data)) is isotopic with the rare earth compound  $\text{BaEu}(\text{Ba}_{0.5}\text{Eu}_{0.5})\text{YbSi}_6\text{N}_{11}$ . The charge deficiency resulting from different cations ( $\text{Ba}^{2+} / \text{Ca}^{2+}$  compared to  $\text{Ba}^{2+} / \text{Eu}^{2+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$ ) is compensated by substitution of  $\text{N}^{3-}$  by  $\text{O}^{2-}$  in the anionic part of the structure. The compound is built up of corner-sharing  $\text{Si}(\text{O},\text{N})_4$  tetrahedra ( $Q^4$ )

creating a three-dimensional framework. X-ray analysis, NMR spectroscopy and lattice calculations show that there is nearly no O/N ordering of the anion positions in  $\text{Ba}_{4-x}\text{Ca}_x\text{Si}_6\text{N}_{10}\text{O}$ .

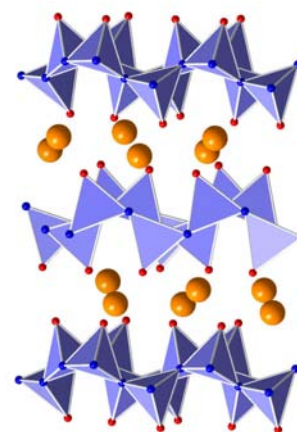
By co-doping of the material with Eu(II) and Ce(III) a phosphor was obtained, which showed white luminescence upon excitation with 390 nm radiation. This results from a superposition of blue  $\text{Ce}^{3+}$  (458 nm), green  $\text{Eu}^{2+}$  (530 nm) and red  $\text{Eu}^{2+}$  band emission (621 nm). The color point of  $\text{Ba}_{1.8}\text{Ca}_{2.2}\text{Si}_6\text{N}_{10}\text{O}:\text{Eu}(1\%),\text{Ce}(2\%)$  almost lies on the *Planckian* locus in the white area of the CIE color diagram. Additionally, high *CRI* values give evidence for a very good color rendering, which qualifies the material for the use as phosphor in lighting applications.



#### 4. Layered oxonitridosilicates: $\text{MSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Eu}$ ) and $\text{M}_3\text{Si}_6\text{O}_9\text{N}_4$ ( $\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Eu}$ )

The layered silicate  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  crystallizes in a new structure type ( $P2_1$ ,  $Z = 12$ ,  $a = 734.4(2)$  pm,  $b = 1365.6(3)$  pm,  $c = 1048.3(2)$  pm,  $\beta = 102.04(3)^\circ$ ,  $R1 = 0.0825$ ,  $wR2 = 0.1029$  (all data)). The layers are built up of  $\text{SiON}_3$  tetrahedra, which are connected via threefold coordinating nitrogen atoms. The Ca atoms are coordinated by O forming a distorted trigonal prism between the layers. The topological arrangement of the tetrahedra is comparable to that in the mineral sinoite. Furthermore, the synthesis of  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  starting from sinoite and calcium carbonate has been realized.

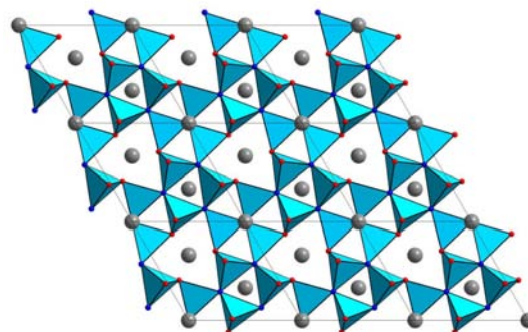
The overlapping  $^{29}\text{Si}$  NMR signals could be fitted and assigned to the twelve crystallographically different Si atoms in the unit cell. The narrow width of the whole resonance signal of just 3.4 ppm proves the similar surrounding of Si atoms and O/N ordering in  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ .



The layered silicates  $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  and  $\text{EuSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  are similar but not isotypic to the Ca sion. With additional support of high resolution transmission electron microscopy, the crystal

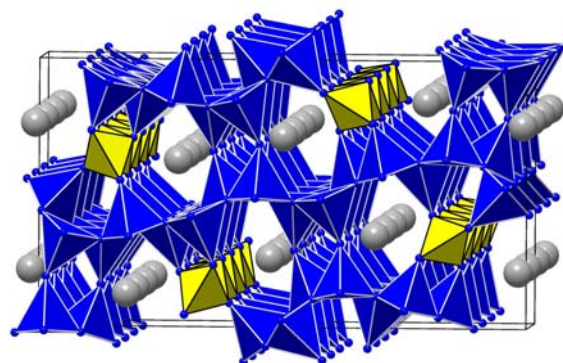
structure of  $\text{EuSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  could be solved ( $P1$ ,  $Z = 4$ ,  $a = 709.5(1)$  pm,  $b = 724.6(1)$  pm,  $c = 725.6(1)$  pm,  $\alpha = 88.69(2)^\circ$ ,  $\beta = 84.77(2)^\circ$ ,  $\gamma = 75.84(2)^\circ$ ,  $R1 = 0.0631$ ,  $wR2 = 0.0839$  (all data)). The TEM investigations revealed twinning as well as further real structure phenomena like stacking disorder and intergrowth in many crystallites. The application of the twin law  $(-1\ 0\ 0, -\frac{1}{2}\ 1\ 0, 0\ 0\ -1)$  in the single crystal refinement was essential to describe the crystal structure correctly. The result is important because the compounds  $\text{MSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}$ ) are of great interest as light converting phosphors in LED technology.

The synthesis of the oxonitridosilicate  $\text{M}_3\text{Si}_6\text{O}_9\text{N}_4$  ( $M = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Eu}$ ) led to novel layered compounds with a lower degree of condensation with respect to  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ . The crystal structure of  $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_9\text{N}_4$  was solved from single-crystal data ( $P3$ ,  $Z = 1$ ,  $a = 724.9(1)$  pm,  $c = 678.4(2)$  pm,  $R1 = 0.0309$ ,  $wR2 = 0.0621$  (all data)) and could also be assigned to the isotypic compounds  $\text{Eu}_3\text{Si}_6\text{O}_9\text{N}_4$  and  $\text{Sr}_3\text{Si}_6\text{O}_9\text{N}_4$  by analysis of the powder diffractograms. The increased amount of oxygen results in lower condensed layers ( $\kappa(\text{M}_3\text{Si}_6\text{O}_9\text{N}_4) = 0.46$ ,  $\kappa(\text{MSi}_2\text{O}_2\text{N}_2) = 0.5$ ), which are built up of dreier as well as sechser rings. The number of  $X^{[1]}$ ,  $X^{[2]}$  and  $X^{[3]}$  positions ( $X = \text{O}, \text{N}$ ) agrees well with an ordering of O and N atoms if O occurs as  $\text{O}^{[1]}$  and  $\text{O}^{[2]}$  while N exclusively coordinates three Si atoms. These results could be confirmed by MAPLE calculations and NMR spectroscopy.



### 5. $\text{SrAlSi}_4\text{N}_7$ - a silicate with corner and edge sharing tetrahedra

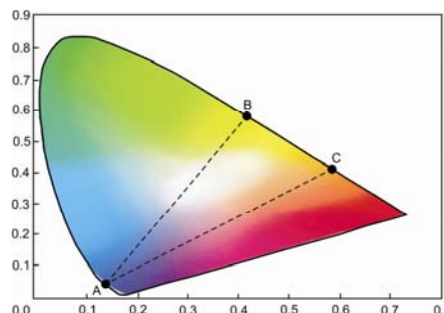
As the overwhelming majority of (alumo-)silicates are built up exclusively of isolated or corner sharing  $\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_{4-y}\text{N}_y$  tetrahedra, the discovery and characterisation of the nitridoalumosilicate  $\text{SrAlSi}_4\text{N}_7$  by X-ray analysis was very interesting. The compound crystallizes in the orthorhombic space group  $Pna2_1$  ( $Z = 4$ ,  $a = 1174.2(2)$  pm,  $b = 2139.1(4)$  pm,  $c = 496.6(1)$  pm,  $R1 = 0.0477$ ,



$wR2 = 0.0913$  (all data)). The *trans* edge sharing tetrahedra form infinite  $^1[(AlN_{4/2}^{3-})]$  chains along [001], which build up a three dimensional network by interconnection via other tetrahedral units. The  $Sr^{2+}$  ions are situated in the channels and exhibit sixfold and eightfold coordination by N atoms, respectively. The very likely ordering of Si and Al could not be confirmed by means of single-crystal structure analysis. However, lattice energy calculations indicate an occupation of the edge sharing tetrahedra with  $Al^{3+}$ .

## 6. The LED phosphors $M_2Si_5N_8:Eu$ ( $M = Ca, Sr, Ba$ )

In search of new phosphors for white LED applications, the system  $M_2Si_5N_8:Eu$  ( $M = Ca, Sr, Ba$ ) has been investigated. The spectroscopic properties and the stability of the nitridosilicates have been optimised by means of variation of the synthesis procedure and the chemical composition. The intention was to realize a 2-pc-(phosphor-converted)-warm-white-LED consisting of a blue emitting LED chip ( $\lambda = 465$  nm) based on (In,Ga)N, a yellow-green ( $SrSi_2O_2N_2:Eu^{2+}$ ) and an orange-red fluorescent phosphor ( $M_2Si_5N_8:Eu^{2+}$ ).



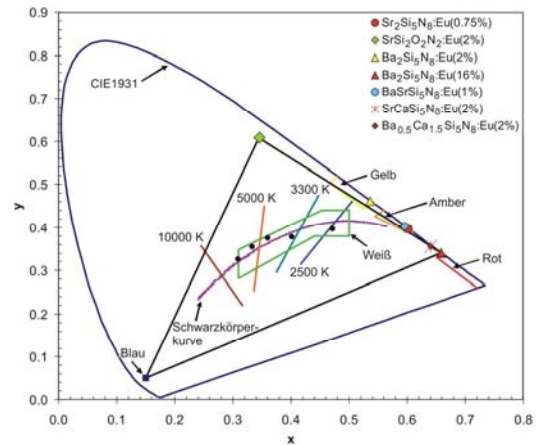
Both, the Ca and the Sr as well as the Ba phases can be effectively excited with the blue light of a semiconductor LED. The emission spectrum of  $Sr_2Si_5N_8:Eu(1\%)$  shows a broad band at about 620 nm attributable to the  $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$  transition in  $Eu^{2+}$ . The quantum efficiency and the luminous efficiency of  $Sr_2Si_5N_8:Eu$  are in the region of common technically used phosphors. However, despite the good thermal quenching behaviour lifetime tests in special climate chambers revealed a strong irreversible photodegradation resulting in a considerable loss of emission intensity.

This strong degree of degradation could not be found in  $Ba_2Si_5N_8:Eu$ . However, its emission is shifted too far to short wavelengths at low Eu concentrations ( $\lambda_{em} \approx 580$  nm) and it has an increased tendency to thermal quenching. Consequently, the solid solution  $Ba_xSr_{2-x}Si_5N_8:Eu$  has been investigated in more detail to combine the advantages of both end members in one phosphor. Thereby, an increase of the  $Sr^{2+}$  or the  $Eu^{2+}$  concentration, respectively, caused a red shift of the emission band. Besides that, a higher thermal quenching temperature ( $TQ_{1/2}$  value) could be reached by decreasing the Ba and Eu content, while

acceptable results in the lifetime test (low photodegradation) were only compatible with low Sr and Eu concentrations.

The solid solutions  $\text{Sr}_x\text{Ca}_{2-x}\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$  and  $\text{Ba}_x\text{Ca}_{2-x}\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$  were not suitable for application in LEDs. Phases with high Ca content showed good  $\text{TQ}^{1/2}$  values, however, the emission bands were much too broad ( $\text{FWHM} > 100 \text{ nm}$ ). This led to a serious loss of luminous efficiency.

In the end it was possible to realize the first highly efficient all-nitride phosphor-converted white light emitting diode. By combining an (In,Ga)N semiconductor LED with varying amounts of the two phosphors  $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$  and  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{2-x}\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$  the resulting emission can be tuned in a way, that the color point was localized in the white area around the *Planckian* locus. Especially, a warm-white light at a *correlated color temperature* of about 3300 K in combination with excellent color rendering could be realized with this system.



## ANHANG

### A1 Abkürzungsverzeichnis

∅	Durchschnitt	gef.	gefunden
°	Grad	GooF	Goodness of Fit
°C	Grad Celsius	HF	Hochfrequenz...
χ	Elektronegativität (nach <i>Allred-Rochow</i> )	ICP	inductively coupled plasma
ΔE	Energiedifferenz	int	intern
κ	Kondensationsgrad	IR	Infrarot
λ	Wellenlänge	J	Joule
μm	Mikrometer	K	Kelvin
ρ	Dichte	lm	Lumen
σ	Standardabweichung	MAPLE	Madelung Part of Lattice Energy
Å	Ångström	MAS	Magic Angle Spinning
a.u.	arbitrary units	mg	Milligramm
amu	atomic mass unit	mm	Millimeter
ber.	berechnet	nm	Nanometer
CCD	charge coupled device	pm	Picometer
cm <sup>-1</sup>	Wellenzahlen	REM	Rasterelektronenmikroskop
CN	Koordinationszahl	RT	Raumtemperatur
E	Energie	sof	site occupation factor
EDX	energiedispersive Röntgen- analyse	T	Tesla
emiss	Emissions...	theor.	theoretisch
eV	Elektronenvolt	TEM	Transmissionselektronen- mikroskop(ie)
exc	Angregungs...	UV	Ultraviolett
Fa.	Firma	V	Volt
FOM	figure of merit	VIS	visible
FWHM	Halbwertsbreite	W	Watt
		WDX	wellenlängendispersive Röntgen- analyse

## A2 Publikationsliste

Ein Großteil der Ergebnisse, die in dieser Arbeit vorgestellt wurden, sind in Publikationschriften, Patentanmeldungen oder Posterbeiträgen veröffentlicht worden. Es folgt eine Aufzählung der bis zum Ende dieser Doktorarbeit bereits erschienenen Beiträge.

### A2.1 Publikationsverzeichnis

Wichtige Ergebnisse dieser Arbeit wurden bereits in wissenschaftlichen Zeitschriften veröffentlicht. Nachstehend sind alle bislang erschienenen Publikationen aufgelistet:

- **Ca[Si<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>] – ein neuartiges Schichtsilicat**  
H. A. Höpfe, F. Stadler, O. Oeckler, W. Schnick, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5656.  
**Ca[Si<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>] – A Novel Layer Silicate**  
H. A. Höpfe, F. Stadler, O. Oeckler, W. Schnick, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5540.
- **SrSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub> – A Reduced Nitridosilicate with a Si-Si-Bond**  
F. Stadler, O. Oeckler, J. Senker, H. A. Höpfe, P. Kroll, W. Schnick, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 573; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 567.
- **Highly efficient all-nitride white light emitting diode**  
R. Mueller-Mach, G. Mueller, M. R. Krames, H. A. Höpfe, F. Stadler, W. Schnick, T. Juestel, P. Schmidt, *Phys. Status Solidi (a)* **2005**, *202*, 1727.
- **Synthese, Kristallstruktur und Festkörper-NMR-spektroskopische Untersuchung des Oxonitridosilicats BaSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub>O**  
F. Stadler, R. Kraut, O. Oeckler, S. Schmid, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 1773.
- **Synthese, Kristallstruktur und Festkörper-NMR-spektroskopische Untersuchung neuer Oxonitridosilicate der Mischkristallreihe Ba<sub>4-x</sub>Ca<sub>x</sub>Si<sub>6</sub>N<sub>10</sub>O**  
F. Stadler, O. Oeckler, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 54.
- **Die neuen Schichtsilicate Ba<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>9</sub>N<sub>4</sub> und Eu<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>9</sub>N<sub>4</sub>**  
F. Stadler, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 949.

- **Crystal structure, physical properties and HRTEM investigation of the new oxonitridosilicate  $\text{EuSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$**   
F. Stadler, O. Oeckler, H. A. Höpfe, M. H. Möller, R. Pöttgen, B. D. Mosel, P. Schmidt, V. Duppel, A. Simon, W. Schnick, *Chem. Eur. J.* **2006**, *im Druck*.

## A2.2 Patentschriften

- **Illumination system comprising a radiation source and a fluorescent material**  
*PCT Int. Appl.* **2006**, WO 2006006099, A1, 31 pp, Philips Intellectual Property & Standards GmbH, Germany, Koninklijke Philips Electronics NV, Lumileds Lighting US, Llc.
- **Illumination system comprising a radiation source and a blue-emitting phosphor**  
P. J. Schmidt, B. S. Schreinemacher, W. Schnick, F. M. Stadler, J. Meyer, *PCT Int. Appl.* **2006**, WO 2006061778, A1, 25 pp, Philips Intellectual Property & Standards GmbH, Germany, Koninklijke Philips Electronics NV, Lumileds Lighting US, Llc.

## A2.3 Tagungsbeiträge

- H. A. Höpfe, F. Stadler, O. Oeckler, W. Schnick, *Ca[Si<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>]* – Ein neuartiges Schichtsilicat, 12. Vortragstagung FG Festkörperchemie und Materialforschung der GdCh, 13.-15.09.2004.  
(H. A. Höpfe, F. Stadler, O. Oeckler, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 1729).
- H. A. Höpfe, F. Stadler, O. Oeckler, W. Schnick, *SrSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub>* – Ein reduziertes Nitridosilicat mit Si-Si-Bindungen, 12. Vortragstagung FG Festkörperchemie und Materialforschung der GdCh, 13.-15.09.2004.  
(H. A. Höpfe, F. Stadler, O. Oeckler, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 1729).
- F. Stadler, W. Schnick, R. Mueller-Mach, G. Mueller, M. R. Krames, H. A. Höpfe, T. Jüstel, P. Schmidt, *Highly efficient all-nitride phosphor-converted white light emitting diode*, GdCh-Jahrestagung Düsseldorf, 11.-14.09.2005.



- 
- O. Oeckler, F. Karau, F. Stadler, C. Schmolke, W. Schnick, *Order-disorder phenomena in nitridosilicates and nitridophosphates*, GdCh-Jahrestagung Düsseldorf, 11.-14.09.2005.
  - O. Oeckler, F. Karau, F. Stadler, C. Schmolke, W. Schnick, *Order-disorder phenomena in nitridosilicates and nitridophosphates*, XX<sup>th</sup> International Union of Crystallography Congress and General Assembly, Florenz 23.-31.08. 2005.

#### A2.4 CSD-Nummern

Die Daten der Einkristallstrukturanalysen der neu gefundenen Verbindungen in dieser Arbeit wurden in Form von cif-Files beim Fachinformationszentrum Karlsruhe eingereicht und können unter den nachfolgenden Nummern angefordert werden (Email: [crysdata@fiz-karlsruhe.de](mailto:crysdata@fiz-karlsruhe.de)):

- SrSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub>: CSD-391265
- CaSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>: CSD-413882
- BaSi<sub>6</sub>N<sub>8</sub>O: CSD-415272
- Ba<sub>1.8</sub>Ca<sub>2.2</sub>Si<sub>6</sub>N<sub>10</sub>O: CSD-415596
- Ba<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>9</sub>N<sub>4</sub>: CSD-415918
- EuSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>: CSD-416046

**A3 Indizierung des Pulverdiffraktogramms von  $\text{Sr}_3\text{Si}_6\text{O}_9\text{N}_4$** 

Wavelength : 1.540598  
 Number of accepted peaks : 17  
 2Theta window : 0.030  
 2Theta zeropoint : 0.0025 ( refineable )  
 Symmetry : Hexagonal P  
 Initial cell parameters :  
 Cell\_A : 7.0977  
 Cell\_C : 6.5779

Refined cell parameters :  
 Cell\_A : 7.0976(23)  
 Cell\_C : 6.5792(14)  
 Cell\_Volume: 287.03(15)  
 Number of single indexed lines : 17  
 Number of unindexed lines : 0  
 2Theta zeropoint : 0.003(8)  
 Final 2Theta window : 0.0300

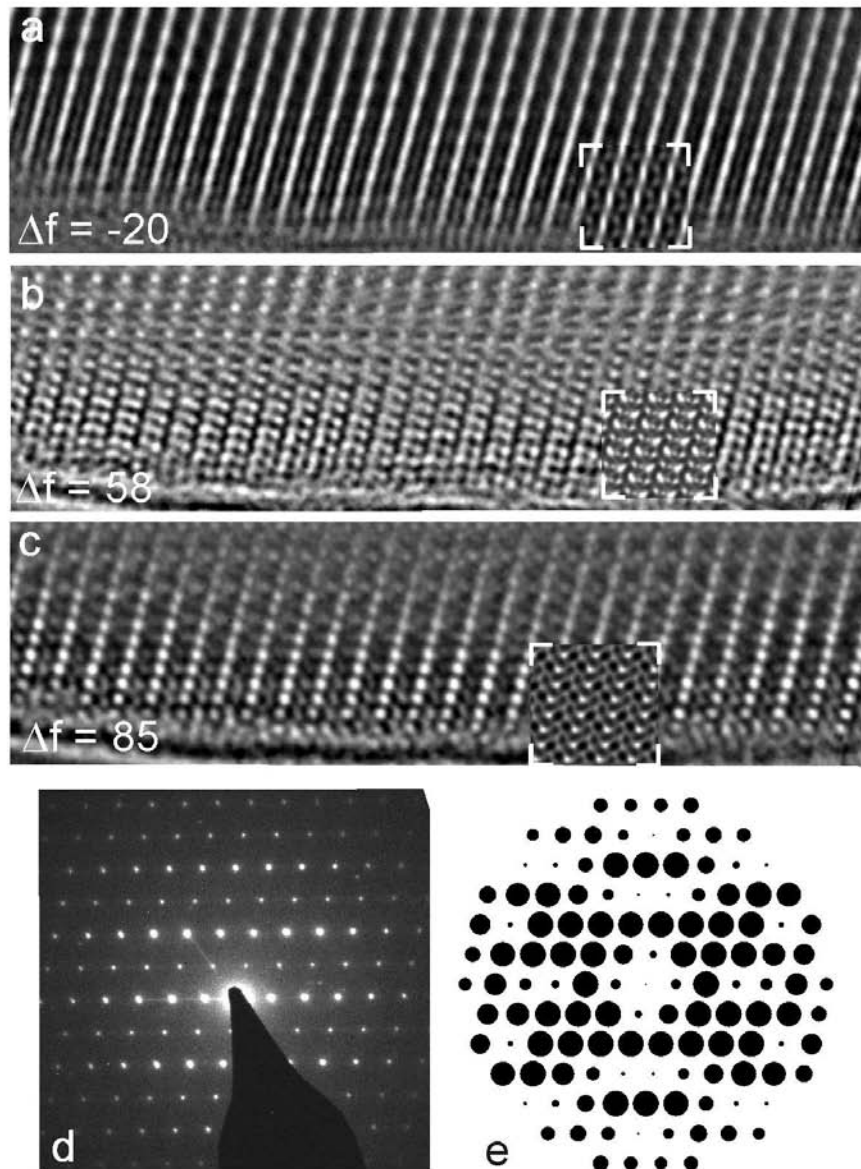
N	2Th[obs]	H	K	L	2Th[calc]	obs-calc	Int.	d[obs]	d[calc]
1	13.445	0	0	1	13.447	-0.0021	6.7	6.5802	6.5792
2	14.421	1	0	0	14.398	0.0228	4.7	6.1370	6.1467
3	19.740	1	0	1	19.750	-0.0101	8.2	4.4938	4.4915
4	25.077	1	1	0	25.073	0.0046	24.4	3.5482	3.5488
5	28.560	1	1	1	28.555	0.0041	100.0	3.1230	3.1234
6	30.799	1	0	2	30.804	-0.0050	42.3	2.9008	2.9003
7	32.124	2	0	1	32.119	0.0051	26.7	2.7841	2.7845
8	37.238	1	1	2	37.240	-0.0019	21.0	2.4126	2.4125
9	38.727	2	1	0	38.727	-0.0007	14.8	2.3233	2.3232
10	40.105	2	0	2	40.120	-0.0150	8.2	2.2465	2.2457
11	41.168	2	1	1	41.174	-0.0058	16.2	2.1910	2.1907
12	44.169	3	0	0	44.167	0.0024	28.0	2.0488	2.0489
13	46.383	3	0	1	46.378	0.0046	22.1	1.9561	1.9562
14	47.891	2	1	2	47.897	-0.0060	13.2	1.8979	1.8977
15	53.438	2	2	1	53.440	-0.0021	17.0	1.7133	1.7132
16	57.748	2	1	3	57.766	-0.0177	15.9	1.5952	1.5948
17	70.056	2	1	4	70.033	0.0230	15.4	1.3420	1.3424

Average delta(2Theta) = 0.008

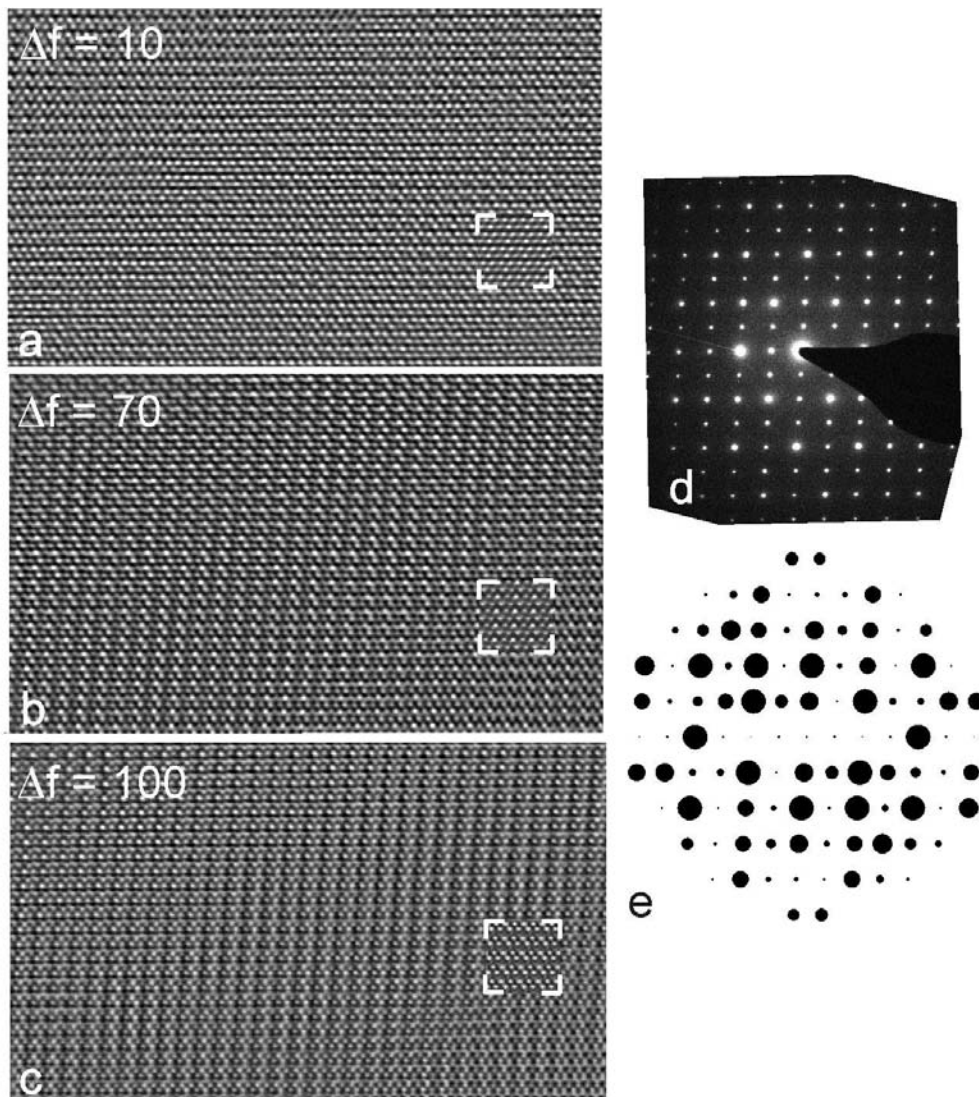
Maximum delta(2Theta) = 0.023 ( peak 17 ) = 2.9 \* average

Figure of Merit F(17) = 51.7 ( 0.008, 42 )

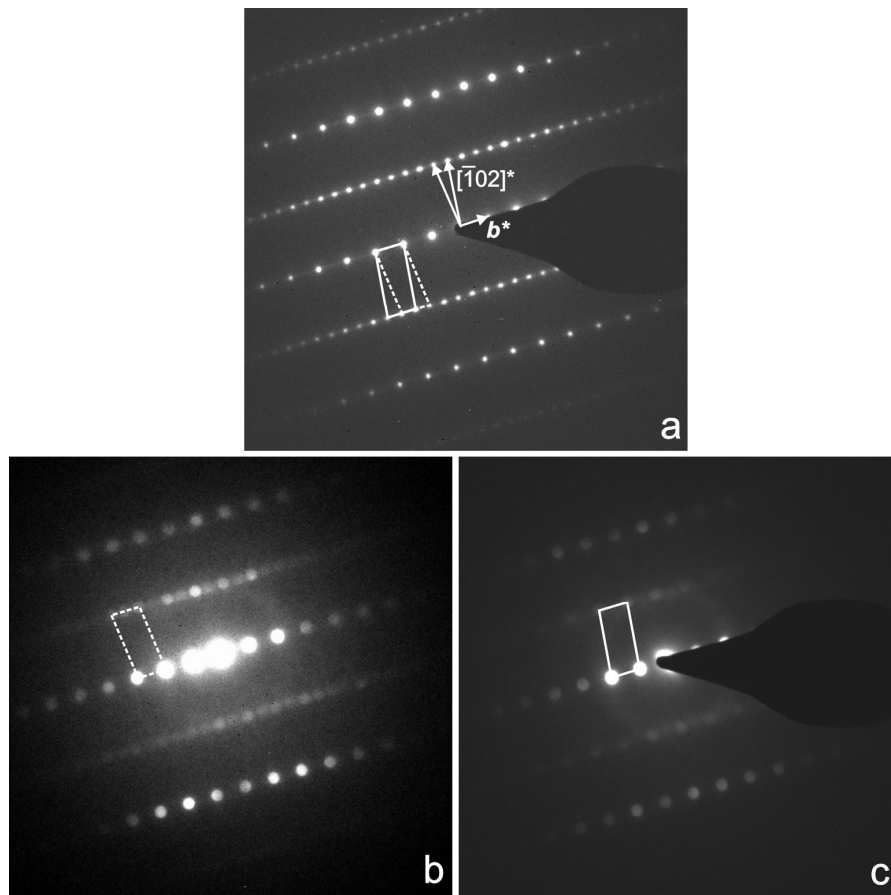
## A4 Elektronenbeugungsaufnahmen und Hochauflösungsabbildungen der TEM-Untersuchungen an $\text{EuSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$



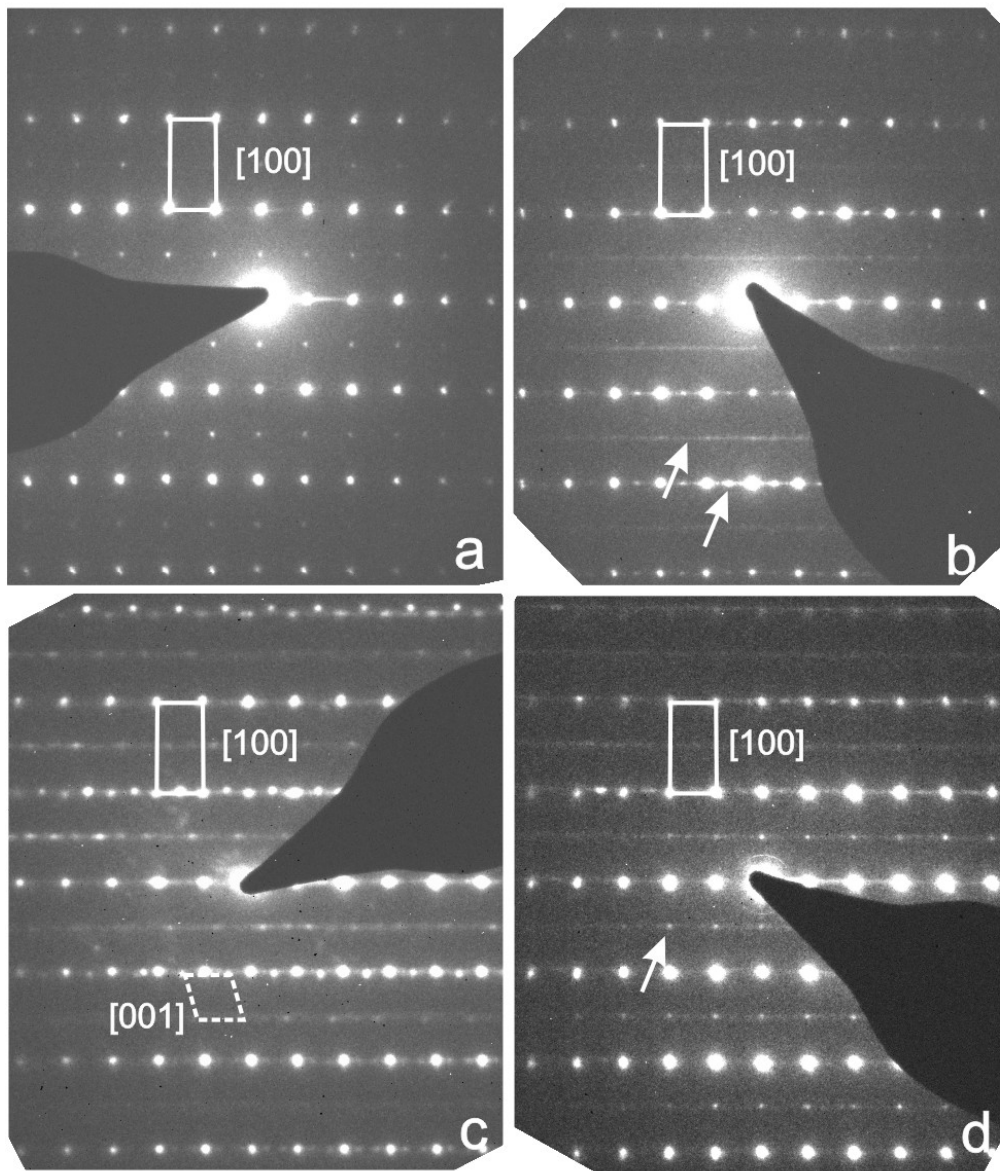
**Abbildung A4-1:** a, b, c: Ungestörte Kippserie eines Kristalls von  $\text{EuSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  bei unterschiedlichen Defokuswerten ( $\Delta f$ ) mit Bildsimulationen (Multi-slice-Methode,  $t = 2.8$  nm), Zonenachse [001]; d: zugehöriges Beugungsbild; e: Simulation.



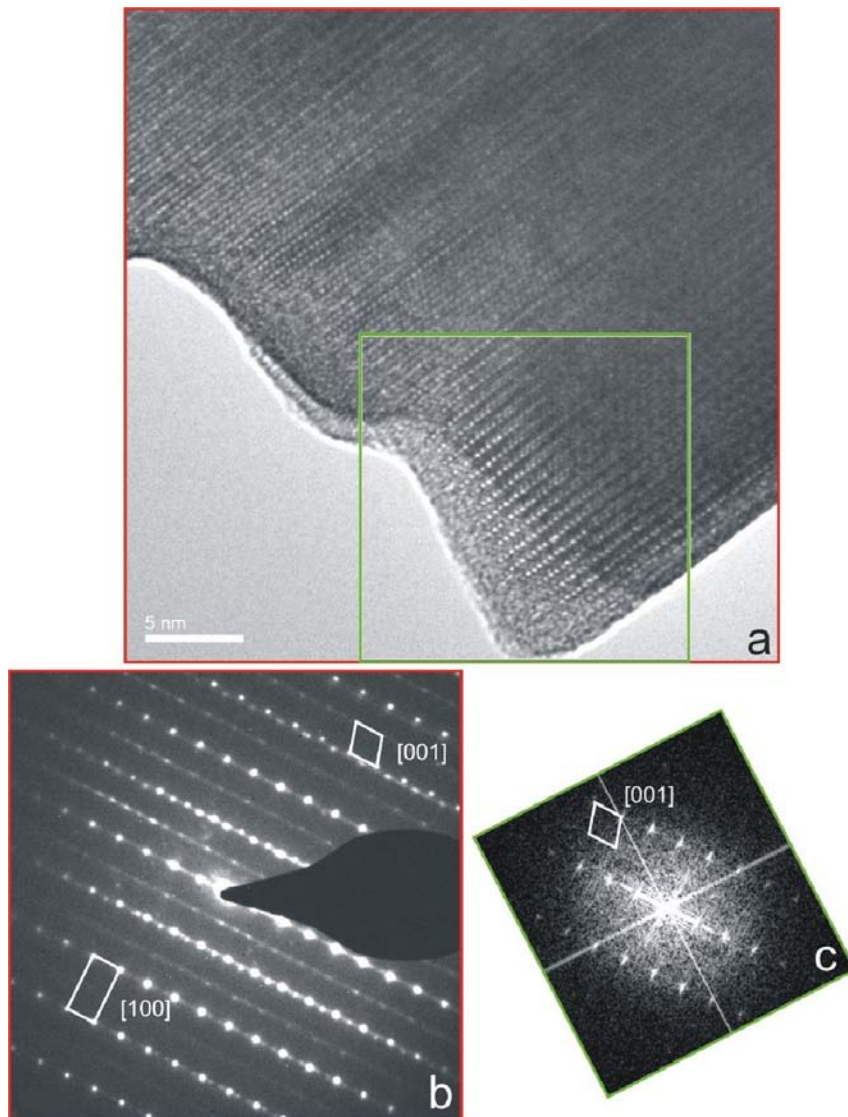
**Abbildung A4-2:** a, b, c: Ungestörte Kippserie eines Kristalls von  $\text{EuSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  bei unterschiedlichen Defokuswerten ( $\Delta f$ ) mit Bildsimulationen (Multi-slice-Methode,  $t = 2.8$  nm), Zonenachse  $[1-10]$ ; d: zugehöriges Beugungsbild; e: Simulation.



**Abbildung A4-3:** a: Überlagertes Beugungsbild von zwei Zwillingsdomänen, Zonenachse  $[201]$ , b: Mikrobeugung der Domäne 1 (vorwiegend), c: Mikrobeugung der Domäne 2. Die Elementarmaschen sind eingezeichnet.

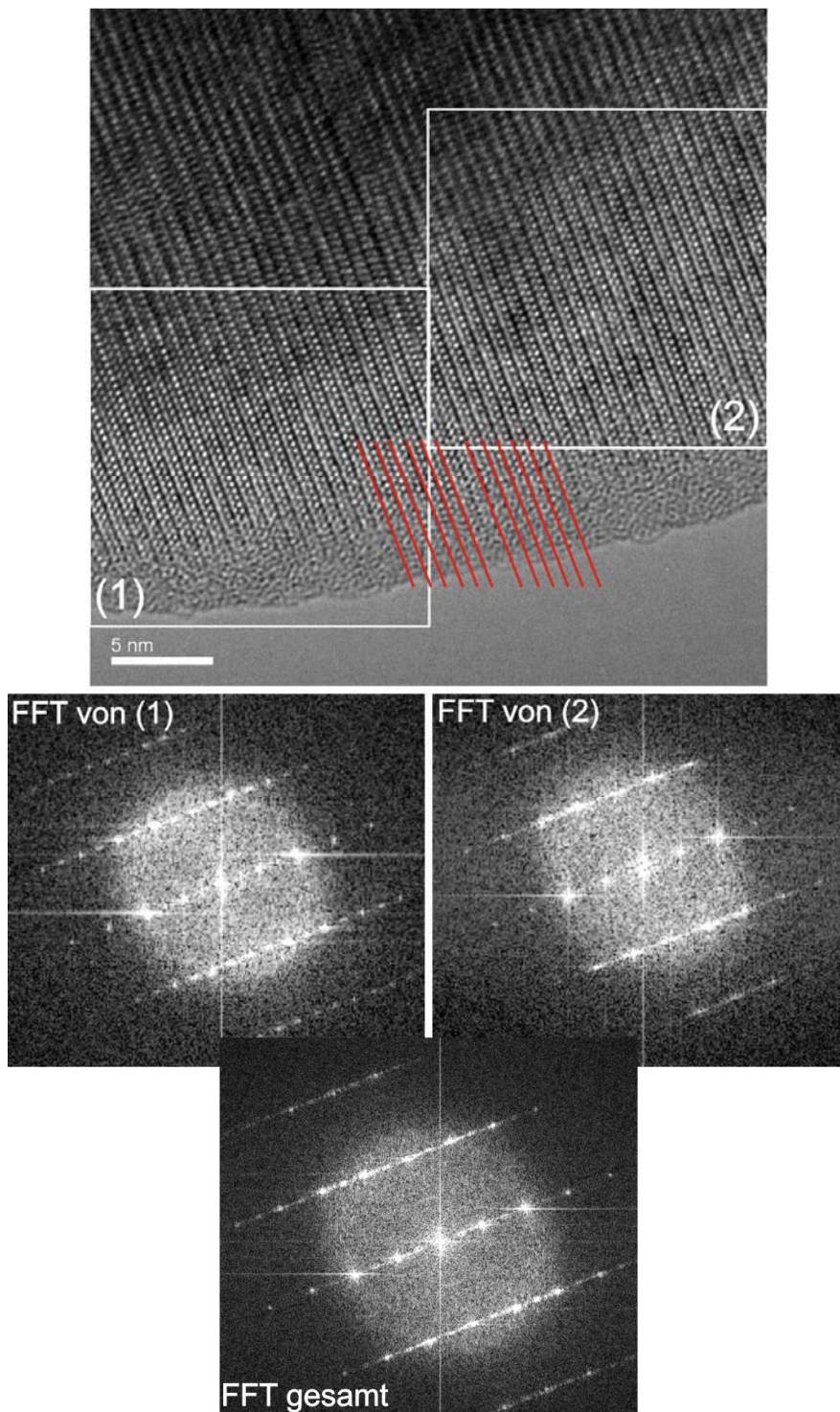


**Abbildung A4-4:** Elektronenbeugungsbilder vier verschiedener Kristalle von  $\text{EuSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ , die Fehlorderungsphänomene verdeutlichen, Zonenachse [100]. a) Ungestörter Kristallit; b, d) Überstrukturreflexe und durch Fehlordnung verursachte diffuse Streifen; c) Verzwilligung (Zonenachse [001]; gestrichelte Elementarmasche).



**Abbildung A4-5:** a) Hochauflösungsabbildung unterschiedlich orientierter verwachsener Domänen in  $\text{EuSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  (Zonenachse [100] und [001]). Das zugehörige Beugungsbild in b) zeigt eindeutig beide Anteile nebeneinander. c) stellt die Fourier-Transformierte des in a) grün umrandeten Ausschnitts dar, in der nur die [001]-Elementarmasche ohne Intensitäten auf den [100]-Gitterpunkten zu erkennen ist.





**Abbildung A4-6:** Hochauflösungsabbildung eines Kristalls von  $\text{EuSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  (oben). Die roten Linien veranschaulichen den Stapelfehler zwischen zwei Domänen (links: Zonenachse [100] verwachsen mit [001], rechts: Zonenachse [100]). Darunter sind die Fourier-Transformierten (FFT) der beiden Bereiche (1) und (2) sowie der gesamten Abbildung dargestellt.



---

**LITERATURVERZEICHNIS**

- [1] J. G. Bednorz, K. A. Müller, *Z. Phys. B: Condens. Matter* **1986**, *64*, 189.
- [2] C. N. R. Rao, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 1.
- [3] V. L. Solozhenko, D. Andrault, G. Fiquet, M. Mezouar, D. C. Rubie, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 1385.
- [4] H. Sun, S.-H. Jhi, D. Roundy, M. L. Cohen, S. G. Louie, *Phys. Rev. B.* **2001**, *64*, 94108.
- [5] [http://www.sbb.co.kr/AdMin/pds/1059640344/ceramic\\_b01%20copy.jpg](http://www.sbb.co.kr/AdMin/pds/1059640344/ceramic_b01%20copy.jpg)
- [6] S. M. Wiederhorn, M. K. Ferber, *Curr. Opinion Solid State Mat. Sci.* **2001**, *5*, 311.
- [7] M. E. Washburn, *US/05.12.1967/US000003356513.A* [C. A. **1967**, *68*, P 62366].
- [8] H. Lange, G. Wötting, G. Winter, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1606; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 1579.
- [9] S. Sakka, *J. Non-Cryst. Solids* **1995**, *181*, 215.
- [10] K. Suganuma, H. Minakuchi, K. Kada, T. Kitamura, H. Osafune, H. Fujii, *J. Mater. Res.* **1993**, *8*, 178.
- [11] A. Szekeres, T. Nikolova, S. Simeonov, A. Gushterov, F. Hamelmann, U. Heinzmann, *Microelectron. J.* **2006**, *37*, 64.
- [12] J. Wang, Q. Liu, *Chem. Commun.* **2006**, *8*, 900.
- [13] M. A. Quevedo-Lopez, S. A. Krishnan, P. D. Kirsch, G. Pant, B. E. Gnade, R. M. Wallace, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 262902/1.
- [14] C. K. Wong, H. Wong, C. W. Kok, M. Chan, *J. Cryst. Growth* **2006**, *288*, 171.
- [15] G. Pilet, H. A. Höpfe, W. Schnick, S. Esmaeilzadeh, *Solid State Sci.* **2005**, *7*, 391.
- [16] H. Lutz, S. Joosten, J. Hoffmann, P. Lehmeier, A. Seilmeier, H. A. Höpfe, W. Schnick, *J. Phys. Chem. Solids* **2004**, *65*, 1285.
- [17] U. Kaufmann, M. Kunzer, K. Köhler, H. Obloh, W. Pletschen, P. Schlotter, J. Wagner, A. Ellens, W. Rossner, M. Kobusch, *Phys. Status Solidi (a)* **2002**, *192*, 246.
- [18] H. Huppertz, *Dissertation*, Universität Bayreuth, **1997**.
- [19] K. Köllisch, *Dissertation*, Universität München, **2001**.
- [20] W. Schnick, H. Huppertz, R. Lauterbach, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 289.
- [21] K. Swars, *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*, 8. Auflage, Tantal – Teil B, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr., **1970**, S. 69 f.

- 
- [22] A. D. Mah, N. L. Gellert, *J. Amer. Chem. Soc.* **1956**, 78, 3261.
- [23] L. Smart, E. Moore, *Einführung in die Festkörperchemie*, Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, Braunschweig / Wiesbaden, **1997**, S. 74 ff
- [24] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, 3. Auflage, B. G. Teubner, Stuttgart, **2002**, S. 120.
- [25] H. Hauptmann, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 600; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, 25, 603.
- [26] J. Karle, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 611; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, 25, 614.
- [27] R. B. von Dreele, A. C. Larson, *General Structure Analysis System*, Los Alamos National Laboratory Report LAUR **1990**, S. 86-748.
- [28] G. M. Sheldrick, SHELX97, *Program package for the solution and refinement of crystal structures*, Release 97-2, Universität Göttingen, Deutschland, **1997**.
- [29] P. F. Schmidt, *Praxis der Rasterelektronenmikroskopie und Mikrobereichsanalyse*, Expert Verlag, Renningen-Malmsheim, **1994**, S. 434 ff.
- [30] S. Kohn, W. Hoffbauer, M. Jansen, R. Franke, S. Bender, *J. Non-Cryst. Solids* **1998**, 224, 232.
- [31] E. Ratai, M. Janssen, H. Eckert, *Solid State Ionics* **1998**, 105, 25.
- [32] D. D. Laws, H.-M. L. Bitter, A. Jerschow, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 3224; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 3096.
- [33] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, 1. Aufl., VCH, Weinheim, **1990**.
- [34] T. Harazono, R. Adachi, N. Kijima, T. Watanabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1999**, 72, 2655.
- [35] T. Harazono, R. Adachi, Y. Shimomura, T. Watanabe, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, 3, 2943.
- [36] A. P. Mirgorodsky, M. J. Baraton, P. Quintard, *J. Phys.: Condens. Matter* **1989**, 1, 10053.
- [37] C. Schrimpf, G. H. Frischat, *J. Non-Cryst. Solids* **1983**, 56, 153.
- [38] P. A. Stadelmann, *Ultramicroscopy* **1987**, 21, 131.
- [39] R. Hoppe, *Angew. Chem.* **1966**, 78, 52; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1966**, 5, 95.
- [40] R. Hoppe, *Angew. Chem.* **1970**, 82, 7; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1970**, 9, 25.
- [41] R. Hübenthal, *MAPLE, Programm zur Berechnung des Madelunganteils der Gitterenergie*, Vers. 4, Universität Gießen, **1993**.

- 
- [42] 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 Solidi A* **2002**, *194*, 380.
- [43] T. Jüstel, C. Feldmann, C. R. Ronda, *Phys. Blätter* **2000**, *56*, 55.
- [44] G. Blasse, B. C. Grabmaier, *Luminescent Materials*, Springer-Verlag Berlin, **1994**, S. 34.
- [45] T. Jüstel, H. Nikol, C. Ronda, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3250; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3084.
- [46] CIE 13.3-1995: *Method of Measuring and Specifying Colour Rendering Properties of Light Sources* (ISBN 3 900 734 57 7).
- [47] C. R. Ronda, T. Jüstel, H. Nikol, *J. Alloys Compd.* **1998**, *275-277*, 669.
- [48] M. Koedam, J. J. Opstelten, *Light Res. Techn.* **1971**, *3*, 295.
- [49] C. R. Ronda, *J. Lumin.* **1997**, *72-74*, 49.
- [50] s. Lit. [44], S. 46.
- [51] O. Glemser, P. Naumann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1959**, *298*, 134.
- [52] W. C. Schumb, L. H. Towle, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 6085.
- [53] M. Billy, *Ann. Chim.* **1959**, *4*, 795.
- [54] H. Meister, *Diplomarbeit*, Universität München, **2004**.
- [55] S. Kaskel, K. Schlichte, B. Zibrowius, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 1675.
- [56] A. Graf, *Diplomarbeit*, Universität München, **2001**.
- [57] D. Peters, H. Jacobs, *J. Less-Comm. Metals* **1989**, *146*, 241.
- [58] A. F. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, deGruyter, Berlin, **1995**, S. 917.
- [59] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 5. Aufl., Georg Thieme Verlag Stuttgart, **1995**, S. 46.
- [60] M. Molinari, H. Rinnert, M. Vergnat, *Physica E* **2003**, *16*, 445.
- [61] P. Yang, H.-K. Fun, I. A. Rahman, M. I. Saleh, *Ceram. Int.* **1995**, *21*, 137.
- [62] P. S. Gopalakrishnan, Lakshminarasimham, *J. Mater. Sci. Lett.* **1993**, *12*, 1422.
- [63] N. Spiegl, *Bachelorarbeit*, Universität München, **2006**.
- [64] E. Hengge, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1962**, *315*, 298.
- [65] R. Kniep, J. Haberecht, *PCT Int. Appl.* **2002**, WO 02/096799 A2.

- [66] R. M. Hagenmeyer, B. Friede, M. Jansen, *J. Non-Cryst. Solids* **1998**, 226, 225.
- [67] S. Hoffmann, T. F. Fässler, C. Hoch, C. Röhr, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 4527; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 40, 4398.
- [68] W. Schnick, H. Huppertz, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 679.
- [69] s. Lit. [58], S. 878.
- [70] S. G. Cho, O. K. Rim, G. Park, *J. Comp. Chem.* **1997**, 18, 1523.
- [71] Z. Shen, J. Grins, S. Esmailzadeh, H. Ehrenberg, *J. Mater. Chem.* **1999**, 9, 1019.
- [72] T. Sekine, M. Tansho, M. Kanzaki, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 78, 3050.
- [73] G. R. Hatfield, B. Li, W. B. Hammond, F. Reidinger, J. Yamanis, *J. Mater. Sci.* **1990**, 25, 4032.
- [74] s. Lit. [58], S. 144.
- [75] J. S. Hartman, M. F. Richardson, B. L. Sherriff, B. G. Winsborrow, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 6059.
- [76] C. Schmolke, J. Senker, W. Schnick, *unveröffentlicht*.
- [77] J. Senker, *persönliche Mitteilung*.
- [78] s. Lit. [58], S. 877.
- [79] G. Brauer, *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie*, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, **1954**, S. 516 f.
- [80] A. Kotowski, *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*, Si Teil B, 8. Auflage, Verlag Chemie GmbH, Weinheim / Bergstrasse, **1959**, S. 659.
- [81] W. C. Schumb, *Chem. Rev.* **1942**, 31, 587.
- [82] U. Niemann, H. C. Marsmann, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1975**, 30, 202.
- [83] P. von den Hoff, *Bericht zum Forschungspraktikum*, Universität Bayreuth, **2006**.
- [84] M. Hohwy, H. Jakobsen, M. Edén, M. Levitt, N. J. Nielsen, *J. Chem. Phys.* **1998**, 108, 2686.
- [85] M. Bak, J. T. Rasmussen, N. C. Nielsen, *J. Magn. Reson.* **2000**, 147, 296.
- [86] F. Höfler, E. Hengge, *Monatsh. Chem.* **1972**, 103, 1513.
- [87] J. R. Durig, J. S. Church, *J. Chem. Phys.* **1980**, 73, 4784.
- [88] F. Höfler, W. Sawodny, E. Hengge, *Spectrochim. Acta, Part A* **1970**, 26, 819.
- [89] B. Friede, W. Hoffbauer, M. Jansen, K. Schulmeister, W. Assenmacher, W. Mader, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 2269.
- [90] H. A. Höpfe, *Dissertation*, Universität München, **2003**.
- [91] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys.* **1964**, 136, 864.

- 
- [92] G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1993**, *47*, 558.
- [93] G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1994**, *49*, 14251.
- [94] G. Kresse, J. Furthmüller, *J. Comput. Mat. Sci.* **1996**, *6*, 15.
- [95] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, J. D. Joannopoulos, *Rev. Mod. Phys.* **1992**, *64*, 1045.
- [96] G. D. Barrera, D. Colognesi, P. C. H. Mitchell, A. J. Ramirez-Cuesta, *Chem. Phys.* **2005**, *317*, 119.
- [97] Y.-J. Zhao, W. T. Geng, A. J. Freeman, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2002**, *65*, 113202.
- [98] A. D. Becke, K. E. Edgcombe, *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 5397.
- [99] A. Savin, A. D. Becke, J. Flad, R. Nesper, H. Preuß, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 421; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 409.
- [100] s. Lit. [58], S. 127.
- [101] G. Brauer, *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie*, 2. Band, 3. Auflage, Ferdinand Enke Verlag Stuttgart, **1978**, S. 929.
- [102] H. Huppertz, W. Schnick, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1997**, *53*, 1751.
- [103] s. Lit. [58], S. 1844-1846
- [104] T. Schlieper, W. Milius, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 1380.
- [105] T. Schlieper, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 1037.
- [106] H. Huppertz, W. Schnick, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 249.
- [107] R. Lauterbach, E. Irran, P. F. Henry, M. T. Weller, W. Schnick, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1357.
- [108] R. Lauterbach, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 1154.
- [109] K. Köllisch, W. Schnick, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 368; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 357.
- [110] E. Irran, K. Köllisch, S. Leoni, R. Nesper, P. F. Henry, M. T. Weller, W. Schnick, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2714.
- [111] H. A. Höpfe, G. Kotzyba, R. Pöttgen, W. Schnick, *J. Solid State Chem.* **2002**, *157*, 393.
- [112] S. Zhang, X. Wu, M. Mehring, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *173*, 481.
- [113] R. Lauterbach, *Dissertation*, Universität Bayreuth, **1999**.
- [114] M. Ishii, T. Shimanouchi, M. Nakahira, *Inorg. Chim. Acta* **1967**, *1*, 387.

- 
- [115] N. Lazarev, *Vibrational Spectra and Structure of Silicates*, Consultants Bureau, New York, **1972**.
- [116] M. A. Lim, J. K. Park, C. H. Kim, H. D. Park, M. W. Han, *J. Mater. Sci. Lett.* **2003**, *22*, 1351.
- [117] X. Zhang, J. Zhang, J. Xu, Q. Su, *J. Alloys Compd.* **2005**, *389*, 247.
- [118] W. Chen, S. Wang, S. L. Westcott, J. Zhang, K. Dou, A. G. Joly, D. E. McCready, *J. Appl. Phys.* **2005**, *97*, 083506.
- [119] J. Sjöberg, G. Helgesson, I. Idrestedt, *Acta Crystallogr., Sect. C* **1991**, *47*, 2438.
- [120] O. Lindqvist, J. Sjöberg, S. Hull, R. Pompe, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1991**, *47*, 672.
- [121] H. Huppertz, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 371.
- [122] Die Gitterparameter wurden mit Hilfe des Softwarepakets STOE WinXPOW (Fa. Stoe & Cie GmbH, Darmstadt) verfeinert.
- [123] s. Lit. [58], S. 1838f.
- [124] L. Vegard, *Z. Phys.* **1921**, *5*, 17.
- [125] s. Lit. [44], S. 41.
- [126] H. You, C. Shi, *Chin. Sci. Bull.* **1996**, *41*, 123.
- [127] H. Najafov, A. Kato, H. Toyota, K. Iwai, A. Bayramow, S. Iida, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2002**, *41*, 1424.
- [128] Y. Tan, C. Shi, *J. Phys. Chem. Solids* **1999**, *60*, 1805.
- [129] s. Lit. [44], S. 114f.
- [130] J.M.P.J. Verstegen, D. Radielovic, L. E. Vrenken, *J. Electrochem. Soc.* **1974**, *121*, 1627.
- [131] G. Cao, Z. Huang, X. Fu, D. Yan, *Wuji Cailiao Xuebao* **1987**, *2*, 54.
- [132] F. Stadler, *Diplomarbeit*, Universität München, **2003**.
- [133] F. Liebau, *Structural Chemistry of Silicates*, Springer Verlag, Berlin, **1985**.
- [134] H. Huppertz, W. Schnick, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2115; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 1983.
- [135] Y. Huang, Z. Jiang, W. Schwieger, *Microporous Mesoporous Mater.* **1998**, *26*, 215.
- [136] Proben und Messungen: V. Bachmann, Philips Research Laboratories Aachen
- [137] s. Lit. [44], S. 72ff.
- [138] Z. A. Gal, P. M. Mallinson, H. J. Orchard, S. J. Clarke, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 3998.
- [139] O. Oeckler, *Dissertation*, Universität Stuttgart, **2000**.

- 
- [140] A. J. C. Wilson, *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. 1, Symmetry Groups, 3<sup>rd</sup> Ed., Kynoch Press, Birmingham, **1969**, S. 245.
- [141] T. E. Weirich, *Dissertation*, Universität Osnabrück, **1996**.
- [142] J. M. Cowley, A. F. Moodie, *Acta Crystallogr.* **1957**, *10*, 609.
- [143] Hj. Mattausch, O. Oeckler, R. K. Kremer, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 518.
- [144] W. Sundermeyer, *Angew. Chem.* **1965**, *77*, 241.
- [145] C. Ayasse, H. A. Eick, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 1140.
- [146] P. Gravereau, B. Es-Sakhi, C. Fouassier, *Acta Crystallogr., Sect. C* **1989**, *45*, 1677.
- [147] C. Sieke, I. Hartenbach, T. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 2236.
- [148] H. Mueller-Bunz, T. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 845.
- [149] H. Jacobsen, G. Meyer, W. Schipper, G. Blasse, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 451.
- [150] L. M. Rodriguez-Lorenzo, J. N. Hart, K. A. Gross, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 8316.
- [151] J. Felsche, *J. Solid State Chem.* **1972**, *5*, 266.
- [152] C. Wickleder, I. Hartenbach, P. Lauxmann, T. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 1602.
- [153] K. Machida, G. Adachi, J. Shiokawa, M. Shimada, M. Koizumi, K. Suito, A. Onodera, *Chem. Lett.* **1981**, *8*, 1111.
- [154] R. C. Rau, *Acta Crystallogr.* **1966**, *20*, 716.
- [155] H. Yamane, F. J. DiSalvo, *J. Alloys Compd.* **1996**, *240*, 33.
- [156] F. Ottinger, I. Kroslovakova, K. Hametner, E. Reusser, R. Nesper, D. Günther, *Anal. Bioanal. Chem.* **2005**, *383*, 489.
- [157] F. Ottinger, *Dissertation*, ETH Zürich, **2004**.
- [158] W. Blase, G. Cordier, M. Ludwig, R. Kniep, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1994**, *49*, 501.
- [159] M. Ludwig, R. Niewa, R. Kniep, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1999**, *54*, 461.
- [160] A. Weiss, A. Weiss, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1954**, *276*, 95.
- [161] H. Huppertz, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 212.
- [162] C. M. Fang, Y. Q. Li, H. T. Hintzen, G. de With, *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 1480.
- [163] W. E. Klee, *Z. Kristallogr.* **1987**, *179*, 67.
- [164] A. Beukemann, W. E. Klee, *Z. Kristallogr.* **1992**, *201*, 37.
- [165] s. Lit. [133], S. 96ff.

- 
- [166] G. Thimm, S. Schumacher, W. Uhr, W. E. Klee, *TOPOLAN – Topological Analysis of Crystal Structures*, Universität Karlsruhe, **1993**.
- [167] K. I. Machida, G. Y. Adachi, J. Shiokawa, M. Shimada, M. Koizumi, *Acta Crystallogr., Sect. B* **1982**, *24*, 1968.
- [168] N. E. Christensen, I. Gorczyca, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **1994**, *50*, 4397.
- [169] J. S. Kim, P. E. Jeon, J. C. Choi, H. L. Park, *Solid State Sci.* **2005**, *133*, 187.
- [170] R. Mueller-Mach, G. O. Mueller, M. R. Krames, T. Trottier, *IEEE J. Select. Top. Quant. Electron.* **2002**, *8*, 339.
- [171] C. W. Struck, W. H. Fonger, *J. Lumin.* **1975**, *10*, 1.
- [172] H. A. Höpfe, H. Lutz, P. Morys, W. Schnick, A. Seilmeier, *J. Phys. Chem. Solids* **2000**, *61*, 2001.
- [173] C. M. Fang, H. T. Hintzen, G. de With, R. A. de Groot, *J. Phys.: Condens. Matter* **2001**, *13*, 67.
- [174] P. Larsen, C. Wickleder, *unveröffentlichte Ergebnisse*.
- [175] P. Schmidt, PFL Aachen, *persönliche Mitteilung*.
- [176] B. Dawson, M. Ferguson, G. Marking, A. L. Diaz, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 5311.
- [177] Y. Q. Li, G. de With, H. T. Hintzen, *J. Alloys Compd.* **2004**, 385, 1.
- [178] H. K. Pulker, *Coatings on Glass*, Elsevier, Amsterdam, **1984**.
- [179] K. E. Spear, *J. Am. Ceram. Soc.* **1989**, *72*, 171.
- [180] C. Feldmann, J. Merikhi, *J. Colloid Interface Sci.* **2000**, *223*, 229.
- [181] Abbildung: P. Schmidt, PFL Aachen.
- [182] Y. Q. Li, *Dissertation*, Technische Universität Eindhoven, **2005**.
- [183] H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu, I. Akasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1989**, *28*, L2112.
- [184] S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, *J. Appl. Phys.* **1993**, *74*, 3911.
- [185] S. Nakamura, Present performance of InGaN based blue/green/yellow LEDs., *Proc. SPIE* **1997**, *3002*, 26.
- [186] R. Mueller-Mach, G. O. Mueller, M. R. Krames, Phosphor materials and combinations for Illumination Grade white pcLED., *Proc. SPIE* **2003**, *5187*, 115.
- [187] G. O. Mueller, Color conversion of LED light. *Intertech Global Phosphor Summit*, Miami, **2004**.
- [188] G. O. Mueller, R. Mueller-Mach, White light from light emitting diodes. *CIE Expert Symposium on LED Light Sources*, Tokyo, **2004**, 8.



- 
- [189] LUXEON® LED-Technologie, Philips Lumileds Lighting Company, San Jose, USA.
- [190] D. R. Vij, *Luminescence of Solids*, Plenum Press, New York, **1998**, S. 130, 142 f.
- [191] R. Mueller-Mach, G. Mueller, M. R. Krames, H. A. Höpfe, F. Stadler, W. Schnick, T. Juestel, P. Schmidt, *Phys. Status Solidi (a)* **2005**, *202*, 1727.
- [192] J. Ohshita, T. Yoshitomi, M. Ishikawa, *Organometallics* **1994**, *13*, 3227.
- [193] M. Padmanaban, M. Kakimoto, Y. Imai, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1990**, *28*, 1569.
- [194] H. Huppertz, *Z. Kristallogr.* **2004**, *219*, 330.
- [195] D. Walker, M. A. Carpenter, C. M. Hitch, *Am. Mineral.* **1990**, *75*, 1020.
- [196] D. Walker, *Am. Mineral.* **1991**, *76*, 1092.
- [197] D. C. Rubie, *Phase Transitions* **1999**, *68*, 431.
- [198] S. Udagawa, K. Urabe, *Semento Hijutsu Nempo* **1978**, *32*, 35.
- [199] R. Boehler, *Mater. Today* **2005**, *8*, 34.
- [200] L. W. Finger, R. M. Hazen, B. A. Fursenko, *J. Phys. Chem. Solids.* **1995**, *56*, 1389.
- [201] A. Zerr, G. Miehe, G. Serghiou, M. Schwarz, E. Kroke, R. Riedel, H. Fuess, P. Kroll, R. Boehler, *Nature* **1999**, *400*, 340.
- [202] M. Maunaye, R. Marchand, J. Guyader, Y. Laurent, J. Lang, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* **1971**, *94*, 561.
- [203] T. Endo, Y. Sato, H. Takizawa, M. Shimada, *J. Mater. Sci. Lett.* **1992**, *11*, 424.
- [204] C. Röhlich, *Diplomarbeit*, Universität München, **2006**.
- [205] J. Besson, *Comptes rendus* **1890**, *110*, 518.
- [206] M. Orth, R.-D. Hoffmann, R. Poettgen, W. Schnick, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 2791.

## Lebenslauf

- 21.07.1977                      Geburt in Wolfratshausen als zweiter Sohn von Manfred Stadler und Euphemia Stadler, geb. Langer  
Familienstand: ledig
- 1984 – 1988                      Besuch der Karl-Lederer-Grundschule in Geretsried
- 1988 – 1997                      Besuch des Gymnasiums an der Adalbert-Stifter Gesamtschule in Geretsried mit Abschluss der allgemeinen Hochschulreife (27.06.1997)
- Nov. 1997 – Aug. 1998              Grundwehrdienst in der Flugabwehrraketengruppe 33, Lenggries
- Sept. 1998 – 2003                  Studium der Chemie an der Ludwig-Maximilians-Universität München  
02.11.2000    Vordiploms-Prüfung  
07.11.2002    Diplom-Hauptprüfung  
Anschließend Anfertigung der Diplomarbeit bei Prof. Dr. W. Schnick mit dem Thema: „*Synthese, Dotierung, optische Eigenschaften und strukturelle Charakterisierung neuer Calcium- und Strontiumoxonitridosilicate*“
- seit September 2003                  Anstellung als wissenschaftlicher Mitarbeiter im Arbeitskreis von Prof. Dr. W. Schnick (Ludwig-Maximilians-Universität München) mit dem Ziel der Promotion in anorganischer Festkörperchemie