

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

**Molekulare Precursoren und neue Synthesestrategien zu
Nitridosilicaten und deren Verwendung für phosphor-
konvertierte LEDs**

Martin Zeuner

aus
München

2009

Erklärung:

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

Ehrenwörtliche Versicherung:

Diese Dissertation wurde selbständig, ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, am 01. Oktober 2009

.....

Dissertation eingereicht am 01.10.2009

1. Gutachter: Prof. Dr. Wolfgang Schnick

2. Gutachter: Prof. Dr. Dirk Johrendt

Mündliche Prüfung am: 16.11.2009

Für meine Eltern

Danke!

Herrn Prof. Dr. W. Schnick danke ich für die freundliche Überlassung dieses interessanten und abwechslungsreichen Themas, die Freiheit bei der Gestaltung der Forschung, seine allzeit konstruktive Unterstützung sowie die Möglichkeit bei einer Vielzahl von Tagungen und DFG-Kolloquien teilzunehmen. Ferner waren die zahlreichen Gespräche über Gott und die Welt, vor allem aber über Technik, sehr informativ und vielseitig.

Herrn Prof. Dr. D. Johrendt danke ich für die Übernahme des Korreferats und seine Unterstützung bei der Auswertung magnetischer Daten.

Den Herren Univ.-Prof. Dr. H. Huppertz, apl.-Prof. Dr. K. Karaghiosoff, PD Dr. K. Müller-Buschbaum und Frau Prof. Dr. B. Lotsch danke ich für die Bereitschaft, als weitere Prüfer zur Verfügung zu stehen.

Herrn Prof. Dr. R. Pöttgen sowie Herrn T. Harmening möchte ich herzlich für die Durchführung von Mößbauer-Messungen sowie hilfreiche Diskussionen hierzu danken.

Herrn Dr. P. Schmidt und dem PFL-Aachen-Team danke ich herzlich für die Durchführung von Lumineszenz-Messungen und zahlreiche Diskussionen zum Thema Leuchtstoffe. Herrn Dr. P. Schmidt möchte ich darüber hinaus für Korrekturen rund um das Thema Leuchtstoffe danken.

Herrn Dr. O. Oeckler danke ich für seine stete Hilfsbereitschaft zu fast jeder Uhrzeit bei jeglichen Fragen chemischer oder kristallographischer Natur.

Herrn D. Bichler und Herrn M. Tegel möchte ich für das Durchführen von magnetischen Messungen (sogar in Garching) sowie DFT-Rechnungen mit erschöpfender Diskussion dazu danken.

Herrn C. Minke und danke ich für die Aufnahme von NMR-Spektren und unzählige EDX-Messungen (die 100 Modifikationen von Tantaloxid) bzw. die Anfertigung von massenhaft REM-Aufnahmen.

Herrn W. Wünschheim danke ich für die Unterstützung in allen technischen Belangen.

Für die Messung von Einkristallen möchte ich Herrn T. Miller sowie Herrn Dr. P. Mayer danken.

Für DTA/TG-Messungen danke ich Herrn A. Sattler und Herrn C. Höller.

Besonders herzlich danke ich Frau C. Hecht für die unermüdliche Unterstützung und Diskussionsbereitschaft sowie die Korrektur großer Teile dieser Arbeit. Unsere gemeinsame Freude an japanischem Material (Nigiri, Onigiri mit umeboshi, Animes etc.) hält hoffentlich noch lange an.

Besonderer Dank gilt meinen (Ex-)Laborkollegen in D 2.110 für die schöne und teilweise schon fast zu schnell vergangene Zeit. Herrn Dr. U. Baisch, Herrn Dr. F. Karau, Herrn F. „Flopu“ Pucher, Herrn S. „Sedl“ Sedlmaier. Mögen die Chilis sich weiter ausbreiten!

Herrn A. Zurawski danke ich für gemeinsame sportliche Betätigungen und ausgiebiges „Durschtlöschen“.

Ich möchte meinen Bachelor- und F-Praktikanten für ihre tatkräftige Unterstützung danken: Herrn S.-C. „Leon“ Chou, Frau F. Hintze (jetzt Frau Kollegin), Herrn T. Hohl, Herrn A. Hofer, Herrn P. „Knödel-Philipp“ Matthes, Herrn A. Preimesser, Herrn P. Pust.

Ich möchte allen weiteren Angehörigen der Arbeitskreise Schnick, Johrendt, Lotsch, Müller-Buschbaum, Oeckler und Schmedt auf der Günne für das angenehme Arbeitsklima und die Unterstützung danken:

Frau J. Avadhut, Frau C. Braun, Herrn R. Frankovsky, Frau S. Hering, Frau E. Hermanns, Frau Dr. P. Jakubcova, Herrn S. Junggeburth, Frau Dr. J. Knyrim, Frau C. Löhnert, Frau S. Lupart, Herrn C. „Rybi“ Rybak, Herrn Dr. J. Schmedt auf der Günne, Herrn C. Schmolke, Herrn M. Schneider, Herrn S. „Seppi“ Schneider, Herr M. Seibald, Herr Dr. F. Stadler, Frau S. Makowski, Frau Dr. H. Müller, Frau Dr. R. Römer (die Klimaanlage bleibt aus), Herrn T. Rosenthal, Frau M. Rotter, Herrn Dr. M. „der Organiker“ Tauchert, Herrn Dr. S. Venkatachalam, Herrn Dr. J. Weber, Frau V. Zinth.

Vor allem möchte ich meinem „Zwilling“ Herrn Sandro Pagano danken, ohne den ein großer Teil Lebensqualität während der Zeit hier gefehlt hätte. Worte können kaum ausdrücken was uns diese Zeit verbunden hat und immer tun wird, daher bleibt nur: Auf die Pageuners!!

Allergrößter Dank gilt aber meinen Eltern und meiner Schwester, ohne deren ständige Unterstützung all dies nicht möglich gewesen wäre. Ganz besonders möchte ich meiner Freundin Eva für ihre Unterstützung während der Anfertigung dieser Arbeit mit Rat und Korrektur-Tat danken.

*„Remember, if you're not part of the solution,
you're part of the precipitate”*

(Steven Wright)

Inhaltsverzeichnis

| | |
|--|-----------|
| 1 Einleitung | 1 |
| 2 Arbeitstechniken und Analytik | 5 |
| 2.1 Präparative Methoden | 5 |
| 2.1.1 Glovebox | 5 |
| 2.1.2 Kombinierte Vollglasvakuum-Schutzgasanlage | 5 |
| 2.1.3 NH ₃ -Anlage | 6 |
| 2.1.4 CO ₂ -Anlage | 8 |
| 2.1.5 Hochfrequenzofen | 9 |
| 2.1.5.1 Aufbau | 9 |
| 2.1.5.2 Synthesen im Hochfrequenzofen | 10 |
| 2.1.6 Tantal-Ampullen-Technik | 11 |
| 2.1.6.1 Tantal als Ampullenmaterial | 11 |
| 2.1.6.2 Anfertigen und Schweißen von Ampullen | 12 |
| 2.1.7 Hochtemperatur-Rohröfen | 13 |
| 2.1.8 Autoklaventechnik | 14 |
| 2.2 Analytische Methoden und Geräte | 16 |
| 2.2.1 Röntgenographische Methoden | 16 |
| 2.2.1.1 Röntgenbeugung an Pulvern | 16 |
| 2.2.1.2 Einkristalldiffraktometrie | 16 |
| 2.2.1.3 Verwendete Programme | 17 |
| 2.2.3 Schwingungsspektroskopie | 18 |
| 2.2.4 Rasterelektronenmikroskopie und EDX | 18 |
| 2.2.5 Lumineszenz-Untersuchungen | 19 |
| 2.2.6 Thermoanalyse | 20 |
| 2.2.7 Magnetische Untersuchungen | 21 |
| 2.2.8 ¹⁵¹ Eu-Mößbauer-Spektroskopie | 21 |
| 2.2.9 Gitterenergie-Berechnungen | 22 |
| 3 Lumineszenz - Phosphore - LEDs — Ein Überblick | 23 |
| 3.1 Lumineszenz | 24 |
| 3.2 Die Seltenerd-Ionen Eu ²⁺ , Eu ³⁺ und Ce ³⁺ | 26 |
| 3.2.1 Emissionsfarbbestimmende Faktoren | 26 |
| 3.2.2 Eu ²⁺ vs. Eu ³⁺ | 28 |

| | |
|---|-----------|
| 3.2.3 Ce ³⁺ | 30 |
| 3.3 Phosphore | 31 |
| 3.3.1 Kenngrößen | 31 |
| 3.3.2 Anwendungsgebiete | 35 |
| 3.4 LEDs..... | 36 |
| 3.4.1 Weiße und farbige LEDs..... | 36 |
| 3.4.2 Phosphor-converted LEDs (pc-LEDs) | 39 |
| 4 Lanthanoid-dioxy-monocarbodiimide..... | 42 |
| 4.1 Molekulare Precursoren | 42 |
| 4.2 Lanthanoid-dioxy-monocarbodiimide..... | 43 |
| 4.3 Vorarbeiten..... | 44 |
| 4.4 Umsetzungen in überkritischem CO ₂ (<i>sc</i> CO ₂)..... | 45 |
| 4.4.1 Einleitung | 45 |
| 4.4.2 Umsetzungen von [(Cp ₂ ErNH ₂) ₂] in <i>sc</i> CO ₂ | 47 |
| 4.5 Abbau zu Lanthanoid-dioxy-monocarbodiimiden | 49 |
| 4.5.1 Thermisches Verhalten von [Er ₂ (O ₂ CN ₂ H ₄)Cp ₄]..... | 49 |
| 4.5.2 Pyrolyse zu Er ₂ O ₂ CN ₂ | 50 |
| 4.5.3 Rietveld-Verfeinerung und Struktur von Er ₂ O ₂ CN ₂ | 50 |
| 5 Molekulare Nitrid-Precursoren | 55 |
| 5.1 Flüssiges (NH _{3(l)}) und überkritisches Ammoniak (<i>sc</i> NH ₃) | 55 |
| 5.2 Metallamide..... | 58 |
| 5.2.1 Synthese von Metallamiden | 58 |
| 5.2.1.1 Synthese von Eu(NH ₂) ₂ in NH _{3(l)} und <i>sc</i> NH ₃ | 59 |
| 5.2.1.2 Synthese von Erdalkaliamiden | 61 |
| 5.2.1.3 Synthese von gemischten Metallamiden | 62 |
| 5.2.2 Thermisches Verhalten der Metallamide | 64 |
| 6 Synthese von Nitridosilicaten | 68 |
| 6.1 Einleitung und Zielsetzung..... | 68 |
| 6.2 Nitridosilicate und Oxo-Nitridosilicate als Leuchtstoffe | 70 |
| 6.3 Tieftemperatursynthese von M ₂ Si ₅ N ₈ mit M = Eu, Sr, Ba..... | 75 |
| 6.3.1 Syntheserouten zu M ₂ Si ₅ N ₈ mit M = Eu, Sr, Ba | 75 |
| 6.3.2 Synthese von M ₂ Si ₅ N ₈ mit M(NH ₂) ₂ (M = Eu, Sr, Ba)..... | 76 |
| 6.3.3 Morphologie..... | 79 |
| 6.3.3.1 Morphologie von Eu ₂ Si ₅ N ₈ | 80 |

| | |
|--|------------|
| 6.3.3.2 Morphologie von $M_2Si_5N_8$ mit $M = Sr, Ba$ | 81 |
| 6.3.3.3 Europiumamid als Dotierungsmittel | 83 |
| 6.3.4 Lumineszenz..... | 84 |
| 6.3.4.1 $Sr_2Si_5N_8:Eu^{2+}$ | 84 |
| 6.3.4.2 $Ba_2Si_5N_8:Eu^{2+}$ | 87 |
| 6.4 Reaktivität der Metallamide mit unterschiedlichen Silicium-Quellen..... | 89 |
| 6.4.1 Synthese von Nitridosilicaten mit unterschiedlichen Silicium-Quellen | 89 |
| 6.4.2 Morphologie | 90 |
| 6.4.3 Partikelgrößenverteilung (PSD) | 92 |
| 6.4.4 Lumineszenz..... | 93 |
| 6.5 One-Pot-Verfahren zur Synthese von single-source-Precursoren | |
| für $M_2Si_5N_8:Eu^{2+}$ mit $M = Sr, Ba$ | 96 |
| 6.5.1 Synthese | 96 |
| 6.5.2 Reaktivität der single-source-Precursoren | 98 |
| 6.5.3 Morphologie | 99 |
| 6.5.4 Partikelgrößenverteilung (PSD) | 100 |
| 6.5.5 Lumineszenz..... | 101 |
| 6.5.6 Transluzente Phosphor-Keramiken | 103 |
| 6.5.6.1 Beschichtung von LED-Chips..... | 103 |
| 6.5.6.2 Lumiramic TM | 104 |
| 6.5.6.3 Lumiramic TM aus Nitridosilicaten..... | 105 |
| 6.5.6.4 Keramiken aus nanokristallinen $Ba_{1.5}Sr_{0.5}Si_5N_8:Eu^{2+}$ -Precursoren..... | 106 |
| 7 Lithium-Nitridosilicate | 109 |
| 7.1 Alkalimetallschmelzen | 109 |
| 7.2 Das Lithium-Nitridosilicat $Li_2CaSi_2N_4$ | 111 |
| 7.2.1 Darstellung und EDX-Analytik..... | 112 |
| 7.2.2 Röntgenographische Charakterisierung | 113 |
| 7.2.2.1 Einkristallstrukturanalyse..... | 113 |
| 7.2.2.2 Pulverdiffraktometrie | 115 |
| 7.2.2.3 Kristallstrukturbeschreibung | 116 |
| 7.2.3 Gitterenergie-Berechnungen (MAPLE) | 119 |
| 7.2.4 Lumineszenz-Untersuchungen an $Li_2CaSi_2N_4:Eu^{2+}$ | 119 |
| 7.3 Die Mischkristallreihe $Li_2Ca_{2-x}Sr_xSi_2N_4$ | 123 |
| 7.3.1 Unterschiede der Gitterparameter | 123 |

| | |
|---|------------|
| 7.3.2 Optische Kenngrößen | 126 |
| 7.4 Das Lithium-Nitridosilicat $\text{Li}_2\text{SrSi}_2\text{N}_4$ | 128 |
| 7.4.1 Synthese im offenen System | 128 |
| 7.4.2 Rietveld-Verfeinerung | 129 |
| 7.4.3 Lumineszenz | 130 |
| 7.4.4 NMR-Spektroskopie | 133 |
| 7.4.4 Electron energy-loss spectroscopy (EELS) | 134 |
| 7.5 Das Lithium-Seltenerd-Nitridosilicat $\text{Li}_5\text{La}_5\text{Si}_4\text{N}_{12}$ | 137 |
| 7.5.1 Lithium-Seltenerd-Nitridosilicate | 137 |
| 7.5.2 Synthese und EDX-Charakterisierung | 138 |
| 7.5.3 Röntgenographische Charakterisierung | 138 |
| 7.5.3.1 Einkristallstrukturanalyse | 138 |
| 7.5.3.2 Pulverdiffraktometrie | 140 |
| 7.5.3.3 Kristallstrukturbeschreibung | 141 |
| 7.5.4 Gitterenergie-Berechnungen (MAPLE) | 145 |
| 8 Das gemischtvalente Nitridosilicat Eu_2SiN_3 | 146 |
| 8.1 Niederkondensierte Nitridosilicate | 146 |
| 8.2 Eu-Nitridosilicate mit Kationen unterschiedlicher Valenz | 147 |
| 8.3 Darstellung und EDX-Analytik von Eu_2SiN_3 | 147 |
| 8.4 Röntgenographische Charakterisierung | 149 |
| 8.4.1 Einkristallstrukturanalyse | 149 |
| 8.4.2 Pulverdiffraktometrie | 151 |
| 8.4.3 Kristallstrukturbeschreibung | 152 |
| 8.5 Gitterenergie-Berechnungen (MAPLE) | 156 |
| 8.6 Magnetische Messungen | 157 |
| 8.7 ^{151}Eu -Mößbauer-Spektroskopie | 159 |
| 8.8 Theoretische Berechnungen (DFT) | 161 |
| 8.9 Substitution der Metall-Kationen | 163 |
| 9 Diskussion und Ausblick | 165 |
| 9.1 Synthese molekularer Precursoren in überkritischen Medien | 165 |
| 9.1.1 Umsetzungen in $sc\text{CO}_2$ | 165 |
| 9.1.2 Umsetzungen in $sc\text{NH}_3$ | 165 |
| 9.2 Metallamide in festkörperchemischen Umsetzungen | 166 |
| 9.3 One-pot-Umsetzungen in $sc\text{NH}_3$ zur Synthese von Phosphoren | 168 |

| | |
|---|------------|
| 9.4 Lithium-Nitridosilicate | 169 |
| 9.4.1 Sr/Ca-Lithium-Nitridosilicate | 169 |
| 9.4.2 Seltenerd-Lithium-Nitridosilicate | 170 |
| 9.4.3 Strukturvielfalt der Lithium-Nitridosilicate | 170 |
| 9.5 Barium-Lithium-Nitridosilicate | 171 |
| 9.6 Neue nitridische Phosphore..... | 173 |
| 10 Zusammenfassung..... | 175 |
| 10.1 Molekulare Precursoren in der Festkörperchemie | 175 |
| 10.2 Lanthanoid-dioxy-monocarbodiimide..... | 175 |
| 10.3 Molekulare Nitrid-Precursoren | 176 |
| 10.4 Synthese von Nitridosilicaten..... | 177 |
| 10.5 Lithium-Nitridosilicate..... | 178 |
| 10.5.1 Erdalkali-Lithium-Nitridosilicate..... | 178 |
| 10.5.2 Seltenerd-Lithium-Nitridosilicate | 179 |
| 10.6 Das gemischtvalente Nitridosilicat Eu_2SiN_3 | 179 |
| 11 Summary | 180 |
| 11.1 Molecular precursors in solid-state chemistry | 180 |
| 11.2 Rare earth dioxy monocarbodiimides | 180 |
| 11.3 Molecular nitride precursors | 181 |
| 11.4 Synthesis of nitridosilicates..... | 181 |
| 11.5 Lithium nitridosilicates | 183 |
| 11.5.1 Alkaline earth lithium nitridosilicates | 183 |
| 11.5.2 Rare earth lithium nitridosilicates | 183 |
| 11.6 The mixed valence nitridosilicate Eu_2SiN_3 | 184 |
| 12 Anhang | 185 |
| 12.1 Kommerziell erhältliche Ausgangsverbindungen | 185 |
| 12.2 Abkürzungsverzeichnis | 186 |
| 12.3 Publikationen..... | 187 |
| 12.3.1 Innerhalb dieser Dissertation veröffentlicht | 187 |
| 12.3.2 Außerhalb dieser Dissertation veröffentlicht | 188 |
| 12.3.3 Tagungsbeiträge | 189 |
| 13 Literaturverzeichnis..... | 191 |
| 14 Lebenslauf..... | 204 |

1 Einleitung

Wirtschaftskrise - Peak-Oil - Energiekrise - Globale Erwärmung - gängige Schlagwörter zu Beginn dieses Jahrtausends. Um die fortschreitende Erwärmung der Atmosphäre einzudämmen, ist es ein Bestreben vieler Staaten sowie der Europäischen Union die Emission des Treibhausgases CO₂ zu senken. Eine aktuelle Studie der Unternehmensberatung McKinsey erachtet es als durchaus möglich, die Treibhausgas-Emission in Deutschland bis 2030 um rund 35 % gegenüber dem Niveau von 1990 bzw. um 70 % gegenüber dem Niveau um 2030 (ohne Einsparungsmaßnahmen) zu senken, wenn alle bekannten Technologien zur CO₂-Vermeidung genutzt werden.^[1] Abbildung 1-1 zeigt die Kostenkurve der McKinsey-Studie, welche die technischen Möglichkeiten zur CO₂-Einsparung und deren Senkungskosten pro Tonne CO₂ (bis zu 60 Euro) im Jahre 2030 auflistet.

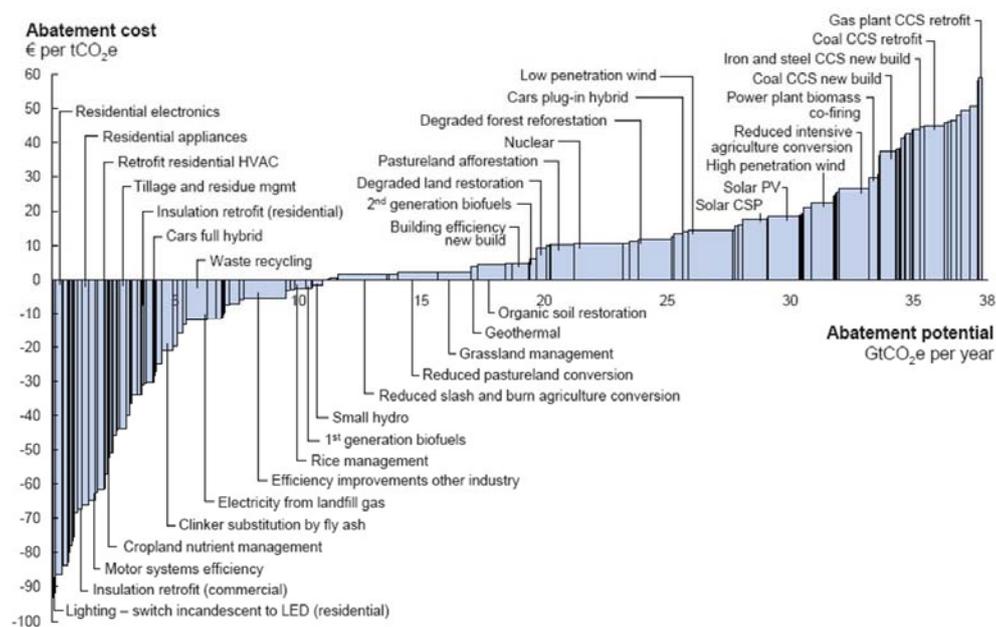


Abbildung 1-1: Kostenkurve zur Einsparung von CO₂-Emission. Die Grafik ist von der kostengünstigsten Senkung (linke Seite) bis zur teuersten Senkung (rechts) pro Tonne CO₂ im Jahre 2030 geordnet.^[1]

Die Abbildung vergleicht die kostenintensiven Technologien (rechter Bereich) sowie Techniken, die kostengünstigste Senkungen bewirken (linke Seite). Die Höhe der Balken bestimmt die Kosten pro Tonne CO₂, die Breite die mögliche Vermeidung von Giga-Tonnen CO₂ pro Jahr. Am Rand der linken Seite mit dem größten Ausschlag nach unten findet sich die Sparte Beleuchtung bzw. der Austausch von Glühlampen durch LEDs.

Weltweit werden ca. 14 Milliarden elektrische Lichtquellen pro Jahr verkauft; den größten Anteil stellen Glüh- und Halogenlampen (11 Milliarden) dar, gefolgt von Fluoreszenzlampen (2.8 Milliarden).^[2,3] Derzeit verwenden 85 % der europäischen Haushalte klassische Glühbirnen (ca. 3.5 Milliarden Stück).^[4] Diese verwandeln jedoch bis zu 95 % der elektrischen Energie in Wärme und lediglich 5 % in Licht.^[2] Nach einem Beschluss des Europa-Parlaments sollen Glühbirnen mit mehr als 100 Watt bereits ab September 2009 aus dem Handel genommen werden, Anfang 2010 folgen Glühlampen über 40 Watt und 2012 schwächere Lampen.^[5]

Da etwa 20 % des weltweiten Bedarfs an elektrischer Energie für Beleuchtung benötigt werden, birgt die Lichterzeugung ein riesiges Energiesparpotenzial.^[6] EU-weit könnten moderne Sparlampen wie Gasentladungslampen gegenüber der Glühbirne etwa 50 bis 70 % an Energie einsparen und damit die Stromkosten um insgesamt sieben Milliarden Euro pro Jahr und den Ausstoß von CO₂ in Deutschland um etwa vier Millionen Tonnen pro Jahr senken.^[7,8] Derzeit sind in der Allgemeinbeleuchtung mit Fluoreszenzlampen Lichtausbeuten von bis zu 100 lm/W möglich, was einer Energieeffizienz von ca. 30 % entspricht.^[2] Neben Vorteilen wie etwa einer sechsmal längeren Lebensdauer (bis zu sechs Jahre) bringen Energiesparlampen, die zunächst als Nachfolger der Glühbirnen gelten, jedoch auch Nachteile mit sich. So bereitet das Quecksilber in diesen Lampen erhebliche Probleme, da diese für eine fachgerechte Entsorgung an speziellen Sammelstellen abgegeben werden müssen. Neben den oftmals schlechten Farbwiedergabe-Werten zeigen eine Vielzahl an Energiesparlampen Probleme bei häufigem Ein- und Ausschalten.^[8]

Eine Alternative stellen LEDs (light emitting diodes) dar, die, verglichen zur Glühlampe, etwa 80 % weniger Energie benötigen und im Gegensatz zu Fluoreszenzlampen frei von giftigen Schwermetallen wie Quecksilber sind. Weitere Vorteile bieten LEDs hinsichtlich Lebensdauer, Robustheit, Ansteuerung sowie geometrischer und lichttechnischer Flexibilität.^[3] Durch die Anwendung von nitridischen Halbleitern wie In_xGa_{1-x}N (Emission im UV bis grünem Spektralbereich) können aktuell LEDs mit externen Quanteneffizienzen von etwa 40 % (blau) erreicht werden.^[9] Weiße 5-Watt-LEDs liefern derzeit einen Lichtstrom von bis zu 150 lm, dies entspricht einen Lichtstrom einer konventionellen 15-W-Glühlampe, die jedoch mit dem Dreifachen der elektrischen Leistung betrieben werden muss.^[2]

So wird weißes Licht üblicherweise mittels einer blauen Halbleiter-LED, die mit dem Phosphor (Y_{1-x}Gd_x)₃(Al_{1-x}Ga_x)₅O₁₂:Ce³⁺ (YAG:Ce) beschichtet ist, erzeugt. Dieser Phosphor absorbiert das blaue Licht der LED und weist eine breite Emissionsbande bei 569 nm auf.^[10] Durch diese Kombination kann jedoch aufgrund des fehlenden Rotanteils kein warmweißes

Licht hoher Qualität erzeugt werden, ferner zeigen diese LEDs eine starke Abhängigkeit der Farbwiedergabe von den Betriebsbedingungen.^[11] Durch Kombination des gelben YAG:Ce mit roten Phosphoren wie $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{S}:\text{Eu}^{2+}$ ^[12,13] wurden warmweiße LEDs mit guter Licht-Qualität auf den Markt gebracht, die jedoch starke Stabilitätsprobleme hinsichtlich Hydrolyse aufweisen.^[9]

Weitere Verbesserungen bieten Farbmischungen aus drei Farben durch Kombination blauer Halbleiter-LEDs mit grünen und roten Phosphoren. Die Absorption dieser Phosphore im blauen Spektralbereich erfordert im Allgemeinen mit Ce^{3+} oder Eu^{2+} dotierte Wirtsgitter. Als Grün-Emitter wurden Orthosilicate wie $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ verwendet, die jedoch aufgrund ihres alkalischen Charakters z. B. durch Partikelbeschichtung stabilisiert werden müssen.^[9,14] Einen Rot-Emitter stellt z. B. $\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ dar, die hohe Reaktivität der Silicate mit den LED-Komponenten führt jedoch zu deutlich schnellerer Degradation.^[15]

Die Stabilitätsprobleme der sulfidischen Phosphore sowie die Reaktivität der Orthosilicate verdeutlicht die Notwendigkeit neuer geeigneter Funktionsmaterialien. Vielversprechende Verbindungen konnten in den letzten Jahren bei Wirtsgittern auf der Basis von Nitridosilicaten in Kombination mit Ce^{3+} - bzw. Eu^{2+} -Dotierung gefunden werden. Diese neue Verbindungsklasse vereint Eigenschaften wie hohe chemische und thermische Stabilität mit herausragenden optischen Eigenschaften.^[16,17] Da Nitridosilicate jedoch eine verhältnismäßig neue Verbindungsklasse für Phosphore darstellen, sind umfangreiche Charakterisierungen und Materialoptimierungen für den Einsatz in industriellen LEDs nötig. Stabile (Oxo)-Nitridosilicate wie $\text{BaSi}_3\text{N}_5:\text{Eu}^{2+}$ oder $\text{MSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ mit $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ zeigen geeignete Emission im grünen Spektralbereich.^[18-24] Als effiziente Rot-Emitter finden die Verbindungen $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ mit $\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$ Einsatz in modernen LEDs.^[17,25-31] Darüber hinaus konnte durch Kombination von $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ und $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ in Verbindung mit einem blauen GaInN-Chip die erste LED dargestellt werden, welche nur aus nitridischen Materialien besteht und warmweißes Licht hoher Qualität erzeugt.^[32] Weltweit werden derzeit zahlreiche weitere nitridische Leuchtstoffe, wie z.B. $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ ^[33,34] erforscht, um so die optimale Leuchtstoffmischung für (warm)weiße LEDs zu finden.

Die Vielfalt an (Oxo)-Nitridosilicaten, die als Wirtsgitter für Eu^{2+} -Dotierung fungieren könnten, macht den erhöhten Forschungsbedarf auf diesem Gebiet deutlich.^[19,35] Darüber hinaus ist es ein großes Anliegen, Synthesen bereits bekannter und bewährter nitridosilicatischer Phosphore stetig zu verbessern sowie die Materialeigenschaften der Phosphore selbst (Morphologie, Größe der Partikel) und damit Lichtextraktion gezielt zu beeinflussen.^[36,37]

In diesem Zusammenhang war es ein Ziel dieser Arbeit, reaktive molekulare Precursoren für OCN- sowie SiN-haltige Festkörperverbindungen darzustellen und einen über molekulare Nitrid-Precursoren neuen und effizienten synthetischen Zugang zu industriell gefertigten Phosphoren wie $M_2Si_5N_8$ mit $M = Sr, Ba$ zu entwickeln. Diese Route sollte die Morphologie der Phosphorpartikel gezielt beeinflussen. Sphärische Morphologien führen zu erhöhter Lichtextraktion der Phosphorpartikel und ermöglichen so effizienteren Einsatz bei LED-Beschichtungen. Ferner stellte die Charakterisierung einer neuen (Phosphor)-Gruppe von Nitridosilicaten, die durch Verwendung von Alkalimetall-Flussmitteln erstmals zugänglich war, einen wichtigen Punkt dieser Arbeit dar. Dabei stand die Synthese neuer Verbindungen in Form von Einkristallen sowie die Aufklärung derer Strukturen mit röntgenographischen Methoden im Mittelpunkt. Darüber hinaus wurde besonderes Augenmerk auf die Untersuchung optischer sowie magnetischer Eigenschaften dieser neuen Verbindungen gerichtet.

2 Arbeitstechniken und Analytik

Kapitel 2.1 befasst sich mit den wichtigsten Arbeitsgeräten dieser Forschungsarbeit. Besonders sei hier die Autoklaventechnik hervorgehoben (Kap. 2.1.8), die im Rahmen dieser Arbeit weiterentwickelt und im Arbeitskreis etabliert wurde und einen zentralen Punkt in diesem Forschungsthema darstellt.

Das nachfolgende Kapitel 2.2 erläutert die analytischen Methoden und Geräte, die während dieser Arbeit Anwendung fanden. Der Fokus liegt hierbei auf den spezifischen Eigenschaften dieser Geräte oder Methoden und weniger auf theoretischen Grundlagen, welche in gängigen Lehrbüchern erläutert sind. Zudem wurde während dieser Arbeit ein neues Lumineszenzspektrometer in Kooperation mit Philips aufgebaut, das hier etwas genauer beschrieben werden soll.

2.1 Präparative Methoden

2.1.1 Glovebox

Die meisten der verwendeten Ausgangsverbindungen zeigen eine hohe Reaktivität gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit. Daher mussten diese Verbindungen unter Schutzgasatmosphäre aufbewahrt und verarbeitet werden. Hierfür standen Gloveboxen der Firma MBRAUN (Typ MB 150 Gl, MBRAUN, Garching, Restgehalt an O₂ bzw. H₂O ≤ 1 ppm, ständig durch Messgeräte überwacht) zur Verfügung, die mit Argon (99.98 %, Messer-Griessheim GmbH, Krefeld) geflutet waren, welches permanent über Trocknungsreagenzien umgewälzt wurde. In den Gloveboxen wurden Edukte eingewogen, Zwischenprodukte umgefüllt sowie Produkte für weitere analytische Untersuchungen präpariert. Einkristalle konnten mit Hilfe eines in die Glovebox eingebauten Mikroskops präpariert und unter Argon aufbewahrt werden.

2.1.2 Kombinierte Vollglasvakuum-Schutzgasanlage

Kommerziell erhältlicher Stickstoff und Argon enthalten geringe Verunreinigungen an Wasser, Sauerstoff bzw. Stickstoff und CO₂. Eine Reinigung der Gase vor deren Verwendung war daher erforderlich. Für die Handhabung und Reaktionen der Edukte unter Inertbedingungen wurden Schutzgasanlagen nach folgendem Aufbauprinzip verwendet (Abbildung 2-1).

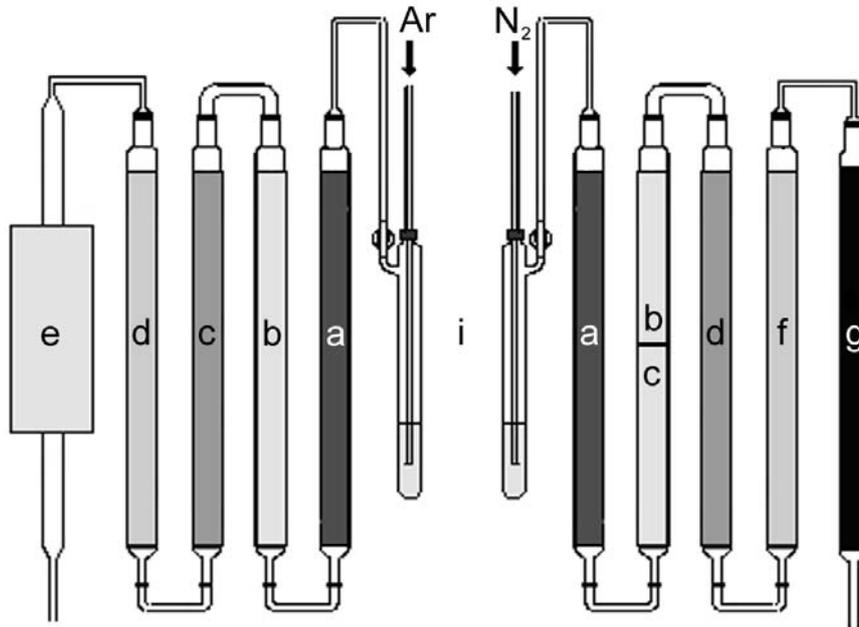


Abbildung 2-1: Schematischer Aufbau der Argon- und Stickstoff-Reinigungsanlage.^[38]

Die Schutzgase gelangten zunächst über einen mit Paraffin gefüllten Blasenähler (i) in den Gasreinigungsbereich. Argon wurde durch Glasrohre mit Silicagel (a, VWR), Molekularsieb (b, 4Å, VWR), Kaliumhydroxid (c, VWR, purum) und Phosphorpentoxid in granulierter Form (d, Granulopent[®], Roth, $\geq 99\%$) geleitet. Die Reihenfolge der Trockenmittel wurde entsprechend der zunehmenden Affinität zu Wasser von a – d gewählt, um zunächst größere Mengen an Wasser durch regenerierbare Trockenmittel zu binden und eine Übersättigung der empfindlicheren Trockenmittel zu vermeiden. Spuren von CO₂ wurden durch Kaliumhydroxid und Reste von Alkanen sowie Kohlenmonoxid durch Molekularsieb gebunden. Argon wurde anschließend durch ein mit Titanschwamm (e, ABCR) gefülltes und auf 650 °C erhitztes Kieselglasrohr geleitet, um gasförmige Verunreinigungen durch Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff zu entfernen.

Stickstoff wurde analog Argon vorgereinigt (Säulen a – d), anschließend durch ein mit BTS-Katalysator (f, Fluka) gefülltes Rohr und über einen nach *Kraus et al.* synthetisierten Oberflächen-Chrom(II)-Katalysator auf Silicagel (g) geleitet.^[39,40] Am Glasrechen war ein Quecksilber-Überdruckventil angebracht, um eventuellen Gasüberdruck ableiten zu können.

2.1.3 NH₃-Anlage

Ein wesentlicher Bestandteil dieser Arbeit waren Synthesen mit gasförmigem bzw. flüssigem Ammoniak. Hierfür wurde eine von *Baisch* und *Karau* entwickelte Vollglasanlage verwendet (Abbildung 2-2).

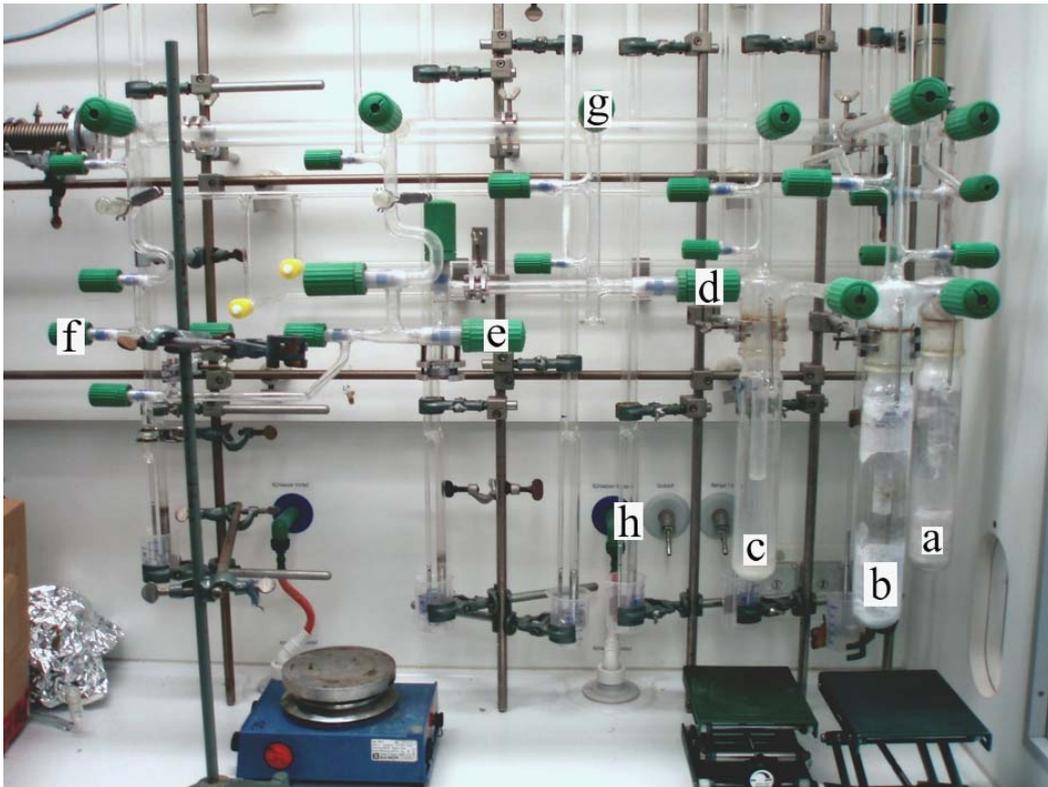


Abbildung 2-2: Vollglasapparatur der Ammoniakschutzgasanlage.^[41]

Sie ermöglichte das simultane Arbeiten mit reinem, wasserfreiem NH_3 und Schutzgasen wie Argon und Stickstoff. Ammoniak (Messer Griesheim, technisch) wurde aus der Druckflasche zunächst über Kaliumhydroxid (VWR, purum), BTS-Katalysator (Fluka) und einen nach *Kraus et al.* synthetisierten Oberflächen-Chrom(II)-Katalysator geleitet.^[39,40] Anschließend wurde NH_3 über Kühlfallen mit Natrium (a) und Kalium (b) kondensiert, um Spuren von Feuchtigkeit und Sauerstoff zu entfernen. Dabei wurde das jeweilige Zielgefäß evakuiert, mit Trockeneis-Aceton-Mischung gekühlt, die Verbindung der beiden Gefäße geöffnet und Ammoniak überkondensiert. Die dritte Kühlfalle (c) diente zur Aufbewahrung von getrocknetem Ammoniak, welches mittels Hahn (d) in den Reaktionskolben überkondensiert werden konnte. Über Hahn (e) konnte NH_3 an der gesamten Schutzgasanlage verwendet werden. Ein Vakuumstrang war mit jedem Abgriff verbunden (g), Argon- bzw. Stickstoff konnte über den Hahn (f) verwendet werden. Ein Quecksilber-Überdruckventil (h), verbunden mit Hahn und Kühlfalle, ermöglichte das Arbeiten unter Vakuum und sicherte gegen eventuell auftretenden Überdruck von NH_3 ab. Hähne mit Ammoniak-beständigen PTFE-Spindeln (Schott) ermöglichten fettfreies Arbeiten.

2.1.4 CO₂-Anlage

Für Umsetzungen unter CO₂ wurde eine von *Baisch* konstruierte Anlage verwendet (Abbildung 2-3). Kohlendioxid (a, Messer-Griesheim, 99.998 %) gelangte über einen mit Paraffin gefüllten Blasenähler und zweimal über granuliertes Phosphorpentoxid (b, Granulopent[®], Roth, $\geq 99\%$) und BTS-Katalysator (c, Fluka) zum Abnahmerechen (d). Dort konnten wahlweise CO₂ oder bereits getrocknetes Argon (e) für die Synthesen eingesetzt werden. Die Anlage war über einen Metallbalgenschlauch an der im benachbarten Abzug stehenden Vakuumpumpe (Leybold, Saugvermögen 16 m³/h, Enddruck 1·10⁻⁴ mbar) angeschlossen (f). Der Glasrechen war mit Quecksilber-Überdruckventilen verbunden, welche den eventuell während einer Reaktion entstehenden Überdruck ablassen konnten. Gereinigtes CO₂ konnte somit direkt für Synthesen in überkritischem CO₂ im Autoklaven (siehe Kap. 2.1.8, hier im Vordergrund) verwendet werden.

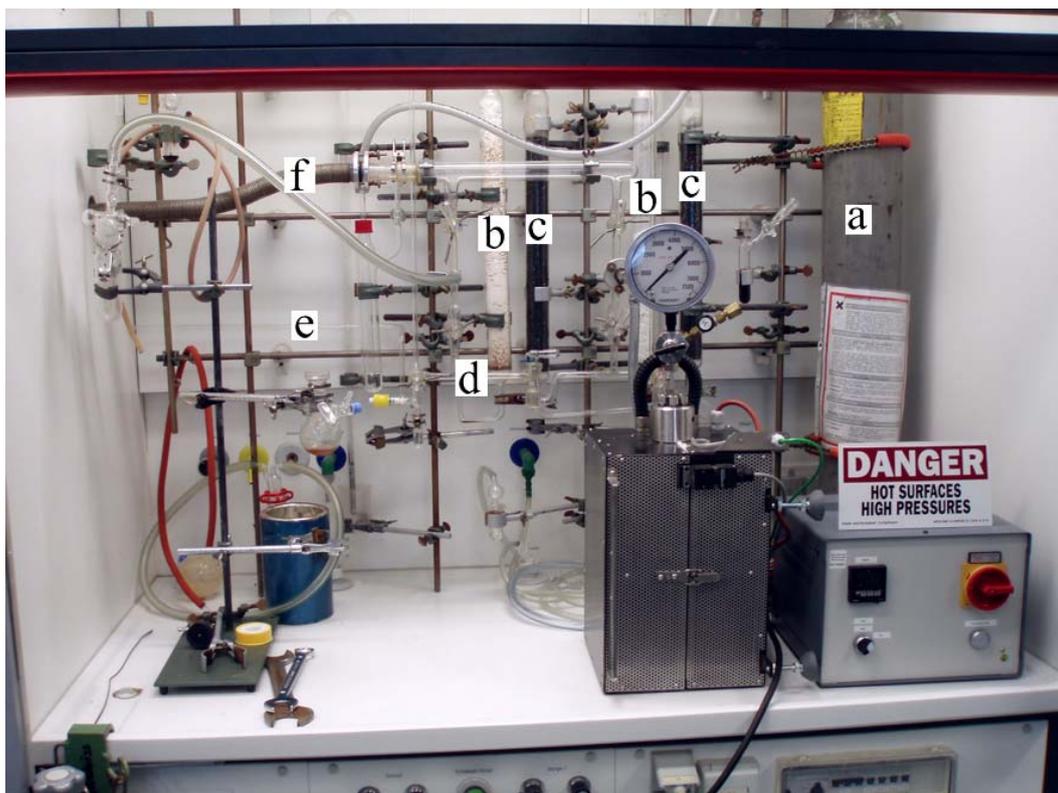


Abbildung 2-3: Vollglasschutzgasanlage für Arbeiten unter CO₂.^[41]

2.1.5 Hochfrequenzöfen

Eine Vielzahl an (Oxo-)Nitridosilicaten benötigt hohe Synthesetemperaturen, welche sehr effizient mittels Hochfrequenzöfen realisiert werden können. Das Prinzip dieser Öfen beruht auf der Induktion von Wirbelströmen innerhalb elektrisch leitender Materialien mit Hilfe hochfrequenter Wechselfelder. Durch den Ohm'schen Widerstand des Tiegelmaterials führt die Bewegung der Elektronen zur Erwärmung des Tiegels. Ein großer Vorteil der Hochfrequenzofentechnik sind neben der Realisierung hoher Temperaturen (bis 2300 °C) die enorm hohen Aufheiz- und Abkühlraten ($\sim 200 \text{ °C} \cdot \text{min}^{-1}$). Diese ermöglichen z. B. ein Abschrecken der Proben und machen somit auch metastabile Phasen zugänglich.

2.1.5.1 Aufbau

Der schematische Aufbau eines Hochfrequenzofens ist in Abbildung 2-4 dargestellt. Er setzt sich aus mehreren Bauteilen zusammen. Zur Erzeugung der Wechselfelder diente ein Hochfrequenzgenerator (b, Typ IG 10/200 HY, Hüttinger), an den der Steuerrechner (a) sowie der Außenschwingkreis (c) mit wassergekühlter Cu-Induktionsspule (g) angeschlossen war.

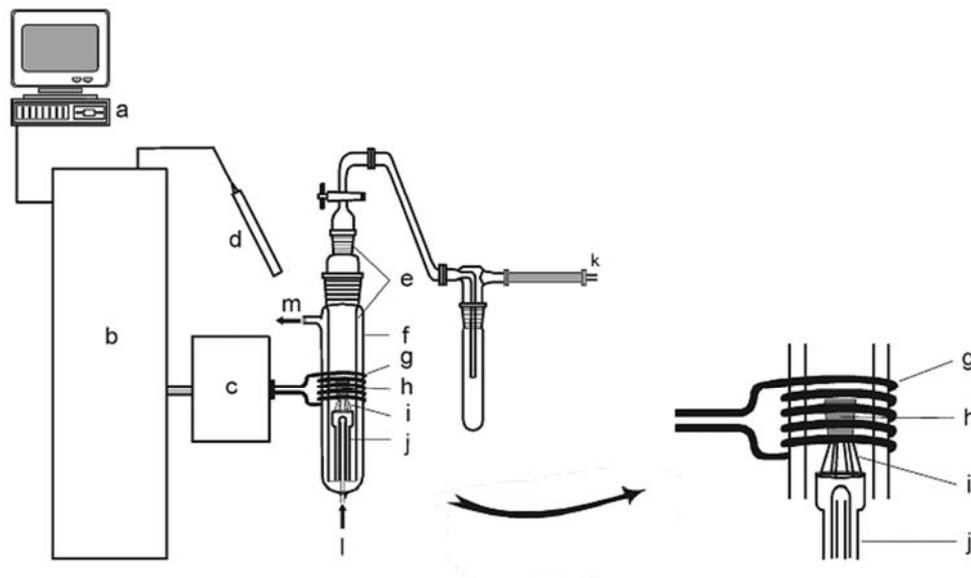


Abbildung 2-4: Schematischer Aufbau des Hochfrequenzofens.^[42] a Steuerrechner, b Hochfrequenzgenerator, c Außenschwingkreis, d Infrarot-Strahlungspyrometer, e Kieselglasreaktor, f Kühlmantel aus Duranglas, g Induktionsspule, h Tiegel, i Tiegelständer, j Kieselglassockel, k Anschluss an Vakuumstrang bzw. Schutzgasanlage, l / m Kühlwasserkreislauf.

Die verwendeten Tiegel bestanden aus Wolfram (Plansee, Reutte), da dieses Metall neben einem sehr hohen Schmelzpunkt (3410 °C) gleichzeitig eine für Nitridosilicate geeignete chemische Inertheit aufweist. Während der Synthesen wurde der Tiegel auf einem Ständer aus

Wolfram platziert, welcher wiederum auf einem gekühlten Kieselglassockel stand (vgl. Abbildung 2-4). Der Wolfram-Tiegel befand sich in einem Kieselglasreaktor (e), der direkt an die Vakuum-Schutzgasanlage angeschlossen war und so das Arbeiten unter Stickstoff oder Evakuieren des Reaktors ermöglichte. Dieser wurde von einem Duranglas-Mantel umgeben und so mit Kühlwasser umspült. Durch den hohen Durchfluss des Kühlwassers blieb die Außenwand des Mantels daher bei niedrigen Temperaturen. Das Temperaturgefälle vom Tiegel bis zum Duranglasmantels konnte somit mehr als 1500 °C auf 10 cm betragen. Die Temperatur des Tiegels wurde mittels eines Zweikanal-Pyrometers des Typs 217RSQ2 mit einem Messbereich von 900 - 2300 °C (Kleiber Infrared GmbH, Saalfeld/Saale) gemessen. Der Vorteil eines Zweikanal-Pyrometers besteht in der Erfassung der Intensitäten zweier Frequenzen des emittierten Spektrums und ermöglicht den Einfluss der Absorption durch den Glasreaktor weitgehend zu eliminieren. Die Anlage war mehrfach gegen einen Ausfall im Kühlwasserkreislauf gesichert.

2.1.5.2 Synthesen im Hochfrequenzofen

Die Wolframtiegel wurden vor Verwendung von Rückständen der vorangegangenen Umsetzungen befreit. Dies geschah mechanisch mittels Diamantschleifstiften (Fa. Wendt, Meerbusch), die an eine Bohrmaschine angeschlossen waren und Waschen mit vollentsalztem Wasser. Zur Entfernung letzter Rückstände wurde anschließend bei 2150 °C im Vakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) ausgeheizt. Für Umsetzungen unter Schutzgas-Atmosphäre wurde der Tiegel in der Glovebox befüllt und unter Argon in den Reaktor des Hochfrequenzofens eingebracht. Der Wolframtiegel wurde mittig innerhalb der Spule positioniert und der Reaktorraum dreimal evakuiert und mit Stickstoff geflutet. Umsetzungen im Wolfram-Tiegel erfolgten stets unter leichtem Stickstoffüberdruck. Da der Wolfram-Deckel lose aufgelegt wurde, handelt es sich um Umsetzungen im offenen System, bei denen eventuell entstehende gasförmige Produkte an die Reaktorwand sublimieren konnten.

Neben Wolfram-Tiegeln wurden auch Tantal-Ampullen verwendet, welche nach analogem Prinzip im HF-Ofen platziert und erhitzt wurden (Abbildung 2-5, rechts). Zum allgemeinen Verfahren der Tantal-Ampullen-Technik sei hier auf das nachfolgende Kapitel 2.1.6 verwiesen.

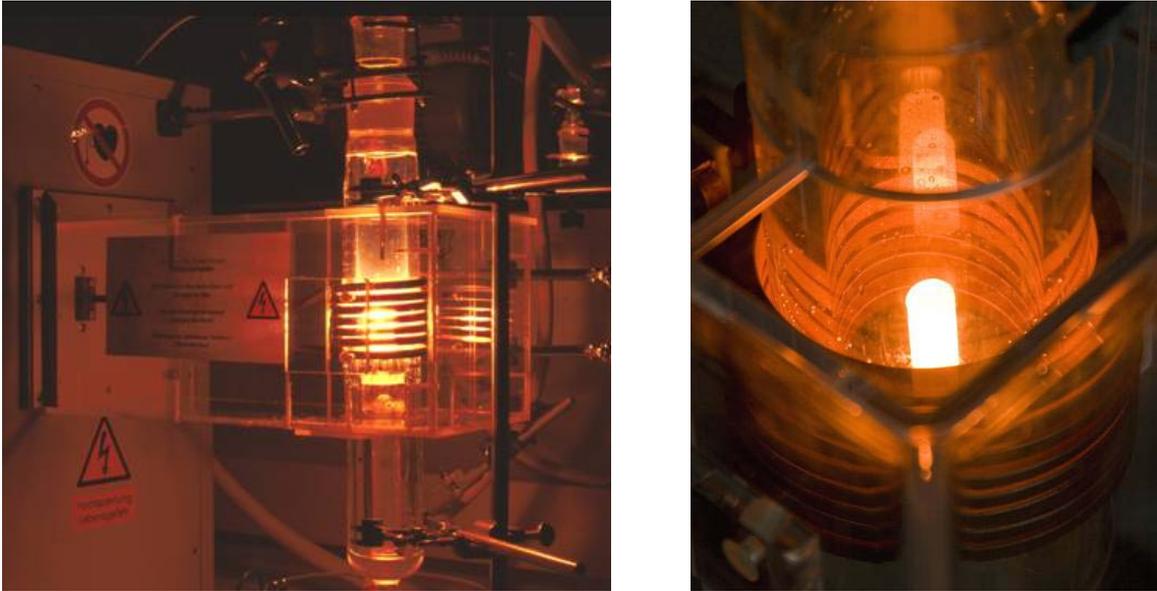


Abbildung 2-5: Links: Reaktor mit Wolframtiegel bei ca. 1400 °C. Rechts: Tantal-Ampulle im HF-Ofen.

2.1.6 Tantal-Ampullen-Technik

Eine Vielzahl von (Oxo-)Nitridosilicaten benötigt zur Synthese sowohl höhere Temperaturen ($\geq 900\text{ °C}$) als auch geschlossene Reaktionsgefäße, um ein Sublimieren von Edukten aus dem Reaktionsgemenge zu verhindern. Gleichzeitig muss die Ampulle inert gegenüber den eingesetzten Edukten neben z.B. Flussmitteln sein. Hierfür wurden Tantal-Ampullen verwendet, da diese verschlossen und bei Bedarf im Hochfrequenzofen eingesetzt werden konnten. Im Gegensatz zu den Wolfram-Tiegeln konnten die Tantal-Ampullen jedoch nicht wieder verwendet werden.

2.1.6.1 Tantal als Ampullenmaterial

Bei der Synthese von Nitridosilicaten wird das Reaktionsgefäß einer hohen Belastung ausgesetzt. Neben einer guten Hochtemperaturbeständigkeit spielt die Wärmezugfestigkeit eine wichtige Rolle, um Belastungen von bis zu 30 bar Gasdruck bei Temperaturen um 1200 °C zu widerstehen. Darüber hinaus ist ein chemisch inertes Verhalten gegenüber eingesetzten Alkali- und Erdalkalischmelzen erforderlich. Tantal zeichnet sich neben seinem hohen Schmelzpunkt (2996 °C) durch alle oben genannten Eigenschaften aus. Besonders das inerte Verhalten gegenüber Alkalimetallschmelzen macht es für Natrium-gekühlte Atomreakortypen interessant. Ferner besitzt es ein hohes Formveränderungs-Vermögen sowie eine hohe Korrosionsbeständigkeit und Rekristallisationstemperatur (1050 °C).^[43] In Bezug auf die oben genannten Systeme zeigt der Werkstoff Kieselglas eindeutige Nachteile.

Zum einen besitzt es eine geringere Wärmezugfähigkeit bei höheren Temperaturen und widersteht somit nur geringerem Gasdruck. Zum anderen würde der Einsatz von Alkali- und Erdalkalischmelzen das Kieselglas angreifen und hätte eine Kontamination mit Sauerstoff zur Folge.

2.1.6.2 Anfertigen und Schweißen von Ampullen

Die Tantal-Ampullen wurden aus Tantal-Rohr (Durchmesser 9 mm, Wandstärke 0.5 mm) und Tantal-Blech (Dicke 0.5 mm) hergestellt. Aus dem Tantal-Blech wurden Scheiben ausgestanzt, welche zu Deckeln weiterverarbeitet und einseitig auf das Tantal-Rohr geschweißt wurden. Abbildung 2-6 zeigt die Schweißapparatur sowie den Schweißvorgang.

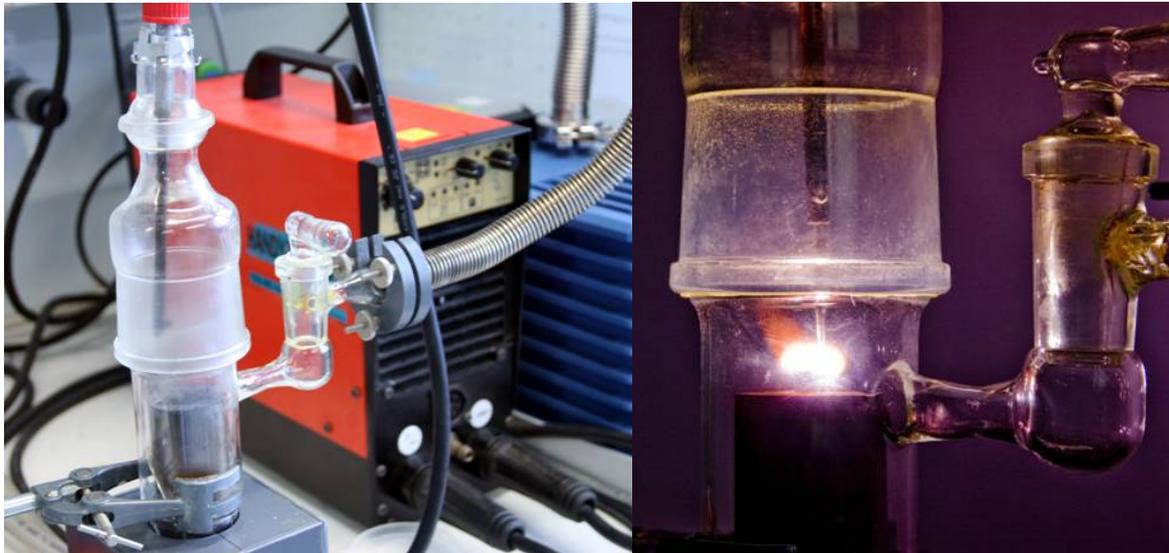


Abbildung 2-6: Links: Schweißapparatur. Rechts: Lichtbogen beim Abschweißen einer Ta-Ampulle.

Für den Schweißvorgang wurde die Ta-Hülse in einer zylindrischen Anode aus Messing befestigt. Diese wurde in ein passgenaues Gegenstück aus Kupfer eingelassen, das sich in einer verschließbaren Glaskuppel befand. Um eine Überhitzung des Materials oder temperaturempfindlicher Substanzen beim Schweißen zu verhindern, wurde die Anode durch eine Wasserkühlung auf tiefer Temperatur gehalten (ca. $< 100\text{ °C}$). In die Glaskuppel wurde mittels Quickfit die Schweißkathode eingelassen, welche aus einer Wolframspitze bestand und an den Stromkreis des Schweißgeräts angeschlossen war (Typ Handy-TIG 210 DC, Fa. Lorch; max. 180 A Schweißstrom). Ein Fußpedal ermöglichte das stufenlose Einstellen des Stromflusses. Der Probenraum konnte evakuiert und mit Argon geflutet werden. Es wurde unter Argon verschweißt, da sich sonst bildendes Tantaloxid oder -nitrid die Ampulle

zerstören würde.^[44] Die so hergestellten Tantal-Gefäße konnten nun mit einem Gemisch aus konzentrierter Fluss- und Salpetersäure geätzt werden, um die Oxidschicht der Oberfläche zu entfernen. Die Ampullen wurden anschließend in der Glovebox befüllt, mit einem weiteren Deckel verschlossen und nach oben erwähnter Prozedur dicht verschweißt. Sie konnten dann analog den Wolframtiegeln im Hochfrequenzofen erhitzt werden (siehe Abbildung 2-5 und Kap. 2.1.5).

Für Umsetzungen bis zu 1000 °C wurden die Ta-Ampullen unter Argon in ein Kieselglasrohr eingebracht und dieses im Hochtemperatur-Rohrofen platziert. Durch den Anschluss eines mit Paraffin gefüllten Blasen Zählers wurde das Rohr vor Überdruck gesichert.

2.1.7 Hochtemperatur-Rohröfen

Für Umsetzungen unter Schutzgas oder im Gasstrom stand eine Vielzahl an Hochtemperatur-Rohröfen zur Verfügung, von denen hier nur die wichtigsten kurz erwähnt werden sollen.

Pyrolysereaktionen wurden überwiegend in Klapprohröfen der Firma Reetz (Typ LK-1100-45-250 und LK-1100-45-500) durchgeführt. Ein Thermoregler (OMIRON, RE.LB.1.P16) erlaubte das Programmieren von mehreren Rampen und Haltephasen bis zu 1050 °C. Besonderer Vorteil dieser Öfen ist die Möglichkeit, sie bei laufendem Betrieb öffnen und einen Blick auf die Synthese werfen zu können. Bei Pyrolysereaktionen war dies besonders hilfreich, um Start und Endpunkt der Reaktion durch optische Kontrolle zu überwachen. Das Reaktionsgemenge befand sich bei diesen Synthesen in einem Korundschiffchen, welches in einem ausgeheizten Kieselglasrohr im Ofen platziert wurde. Das Rohr wurde auf der einen Seite an eine Schutzgasanlage angeschlossen und konnte auf der anderen Seite wahlweise verschlossen oder für Arbeiten im Gasstrom an einen mit Paraffin gefüllten Blasen Zähler angeschlossen werden.

Die Umsetzungen mit Tantal-Ampullen bis zu 1000 °C fanden überwiegend in Rohröfen von Stöhlein Instruments (Fa. JUWE Laborgeräte GmbH, Viersen) mit Eurotherm 808 Controllern statt. Diese wurden darüber hinaus zur Synthese von Siliciumdiimid verwendet.

Synthesen über 1000 °C wurden in einem Hochtemperatur-Rohrofen des Typs „Adam“ (Fa. Linn High Therm GmbH, Hirschbach) durchgeführt. Das Ofenrohr, welches aus Korund besteht, wird ab ca. 1400 °C jedoch für die Umgebungsluft durchlässig, so dass sauerstofffreie Synthesen nur schwer möglich sind. Es konnten daher eher sauerstoff-unempfindliche Synthesen aber auch Umsetzungen in Tantal-Ampullen durchgeführt werden.

2.1.8 Autoklaventechnik

Ein wesentlicher Bestandteil dieser Arbeit waren Synthesen unter hohen Drücken oder in überkritischen Lösemitteln. Hierfür stand ein Laborautoklav der Firma Parr zur Verfügung. Der Druckbehälter bestand aus Edelstahl (Behälter 4740; T316 Edelstahl) mit einem Volumen von 75 mL und einer Schraubkappe aus Hastelloy (C276, Manometerblock 4316 A-Bohrung; Abbildung 2-7). Bei Umsetzungen mit überkritischem Kohlendioxid ($scCO_2$) oder Ammoniak ($scNH_3$) diente ein Teflonring mit Kohlenstoff-Paste als Dichtung der Kappe. Das Reaktionsgemenge befand sich in einer Teflonhülse (Länge: 150 mm, Durchmesser: 10 mm/innen, 13 mm/außen), um Reaktionen mit der Metallwand des Autoklaven zu vermeiden. Da Teflon bei Umsetzungen unter diesen Bedingungen eine gewisse „Depotwirkung“ besitzt, kamen je nach System unterschiedliche Hülsen zum Einsatz. Gerade bei Dotierung mit Europium mussten saubere Teflonhülsen verwendet bzw. spezifisch wieder verwendet werden. Der Autoklav ist bis zu Temperaturen von 600 °C sowie Drücken bis 400 bar konzipiert. Als Schutzmaßnahme diente eine Berstscheibe an der Rückseite des Manometers, um ein Bersten des gesamten Druckbehälters zu verhindern. Speziell angefertigte Standöfen (Fa. Horst GmbH, Lörach), deren Abmessungen auf die Proportionen des Autoklaven ausgerichtet waren, gewährleisteten eine optimale Temperaturübertragung und somit homogene Temperaturverteilung (Abbildung 2-7). Darüber hinaus wurden diese Öfen mit einem demontierbaren Metallkäfig versehen, welcher als zusätzlicher Splitterschutz diente. Die sehr geringe Wärmeabstrahlung dieser Öfen würde sogar einen Einsatz in Gloveboxen ermöglichen.

Die Größe des Autoklaven erlaubte das Einbringen und Befüllen innerhalb der Glovebox. Nach Ausschleusen unter Argon konnte der Autoklav nach Bedarf an die CO_2 - oder NH_3 -Anlage angeschlossen werden (Kapitel 2.1.3 und 2.1.4). Es wurden zweierlei Befüllvorgänge angewandt.

Methode 1: Nachdem der Autoklav an die Anlage angeschlossen war, konnte er mehrmals evakuiert und wieder mit dem Reaktionsgas gefüllt werden, um eine möglichst argonfreie Atmosphäre zu erhalten. Bei geöffnetem Ventil wurde der Druckbehälter anschließend in einem Trockeneis/Aceton-Bad auf -78 °C gekühlt, um das Gas zu kondensieren. Durch die Anlage wurde stetig neues Gas nachgeliefert. Der Befüllungsgrad konnte durch Wiegen des Autoklaven kontrolliert werden. War eine ausreichende Menge vorhanden, wurde das Ventil geschlossen, der Autoklav von der Anlage genommen und langsam auf Raumtemperatur erwärmt.

Methode 2: Da es sich beim Befüllen aufgrund des geringen Drucks innerhalb der Leitungen um einen langwierigen Prozess handelt, wurde der Autoklav bei Umsetzungen mit sauerstoffunempfindlicheren Edukten mittels eines Stahlschlauchs direkt mit der Vorratsflasche verbunden. So konnte der Dampfdruck der Gase CO_2 (57.5 bar) und NH_3 (8.9 bar) bei 20 °C genutzt werden, um den Kondensationsvorgang erheblich zu beschleunigen.^[45] Voraussetzung hierfür war die Verwendung von Stahlschläuchen sowie Gasen mit hohem Reinheitsgrad (CO_2 : 4.8; NH_3 : 5.0). Die Schläuche mussten beim Anschließen mit dem verwendeten Gas gespült werden. Zum Spülen des Druckbehälters wurde dieser unter den Dampfdruck des Gases gesetzt und die Zuleitung an einem T-Stück geöffnet, um Argon zu verdrängen. Der Kondensationsvorgang verlief analog Methode 1.



Abbildung 2-7: Autoklav mit Manometer und Standofen mit Splitterschutzkäfig (links), Komponenten des Autoklaven (rechts).

Nach erfolgreichem Kondensieren und Aufwärmen wurde der Autoklav in die oben genannten Öfen eingebracht und mit Hilfe eines Ofenreglers das gewünschte Temperaturprogramm gefahren. Die Verwendung von Tefloneinsätzen limitierte die Umsetzungstemperaturen auf 150 °C. Nach erfolgter Umsetzung wurde der Autoklav zunächst auf Raumtemperatur abgekühlt und das überschüssige Gas über ein Quecksilber-Überdruckventil abgelassen. Der gesamte Behälter wurde anschließend evakuiert um Gasreste zu entfernen, die nach Einschleusen in der Glovebox stören könnten. In letzterer wurde der Autoklav schließlich geöffnet und das Produkt entnommen.

2.2 Analytische Methoden und Geräte

2.2.1 Röntgenographische Methoden

2.2.1.1 Röntgenbeugung an Pulvern

Pulverdiffraktometrische Messungen dienen in erster Linie zur schnellen Identifizierung und Kontrolle des erhaltenen Produktes. Darüber hinaus konnten die röntgenographische Phasenreinheit einer Substanz oder die Gitterparameter ermittelt werden.

Röntgenbeugungs-Untersuchungen wurden an zwei Pulverdiffraktometern Stadi P (Fa. Stoe, Darmstadt) mit parafokussierender Transmissionsgeometrie (Debye-Scherrer-Geometrie) durchgeführt. Die Proben konnten mittels Cu-K α_1 - (1.5406 Å) oder Mo-K α_1 - (0.7107 Å) Strahlung gemessen werden. Zur Monochromatisierung wurden gebogene Ge(111)-Einkristalle verwendet. Die Detektion der gebeugten Strahlung erfolgte mit einem eindimensional ortsauflösenden Proportionalzähler (linear PSD, STOE, $\Delta 2\theta = 0.01^\circ$), welcher mit Detektorgas (Ar/CH₄-Gemisch bei Cu-K α_1 -Strahlung bzw. Kr/CH₄-Gemisch bei Mo-K α_1 -Strahlung) gefüllt ist. Die verriebenen Proben wurden in einem unter Argon-Atmosphäre befüllten und abgeschmolzenen Kapillarröhrchen der Fa. Hilgenberg (\varnothing 0.2 - 0.4 mm) gemessen. Für Flächenpräparate wurde ein fokussierendes Pulverdiffraktometer Huber G600 (Durchstrahltechnik, Cu-K α_1 -Strahlung) mit Quarzmonochromator und Guinier-Geometrie verwendet.

Röntgenographische in situ-Messungen konnten mittels eines Ofenaufsatzes am Mo-Diffraktometer bis zu Temperaturen von 1000 °C gemessen werden. Eine Präparation der Proben erfolgte mit Kieselglasampullen nach einer von *Rannabauer*^[46] entwickelten und leicht abgewandelten Methode.

2.2.1.2 Einkristalldiffraktometrie

Einkristalle geeigneter Größe und Form wurden unter einem Polarisationsmikroskop meist in der Glovebox ausgesucht und präpariert. Nach Fixieren des Kristalls in einem Markröhrchen (Hilgenberg) wurde dieses in einem verschlossenen Reagenzglas ausgeschleust und an einer kleinen Flamme versiegelt. Luftstabile Einkristalle konnten mit Zweikomponentenkleber direkt auf einem Glasfaden oder einem Micromount (Mitegen, Ithaca, NY, aus 10 μ m Polyimid-Schicht, Größen von 10 - 200 μ m) fixiert werden (Abbildung 2-8).

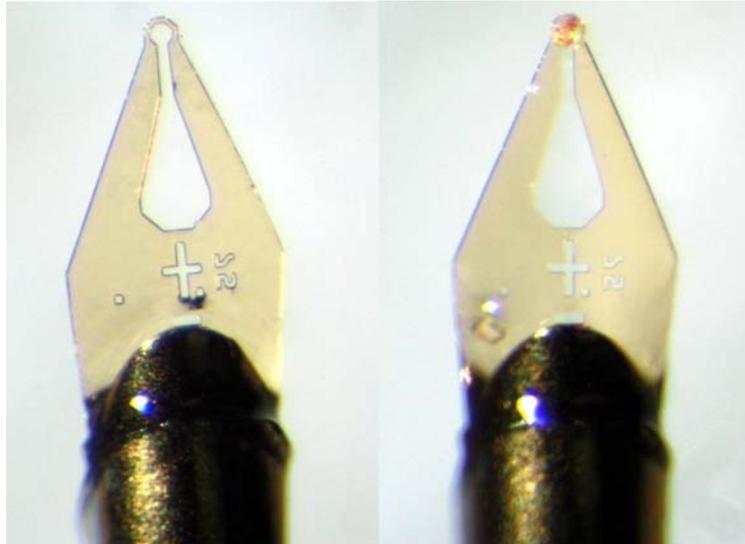


Abbildung 2-8: Micromount (links), Kristall auf Micromountspitze (rechts).

Die so selektierten Kristalle wurden anschließend unter Laue-Bedingungen auf einer Buerger-Präzessionskammer (Buerger-Präzessionskammer 205, Huber Diffraktionstechnik GmbH, Rimsting) mit weißem Mo-Röntgenlicht auf ihre Tauglichkeit getestet. Die Aufnahmen erfolgten mittels Imaging-Plate-Technik,^[47] bei der die Platten mit photosensitivem Material beschichtet waren (BaBrF:Eu^{2+}) und mit einem Scanner (BAS-2500 Bio Imaging Analyser, Fuji Photo Film Corporation) ausgelesen werden konnten. Die Regeneration dieser Platten geschah durch Bestrahlung mit Leuchtstoffröhren.

Anschließend konnten die Einkristalle an Einkristalldiffraktometern gemessen werden. Die Datensammlung erfolgte bei größeren oder streustarken Kristalliten auf IPDS-Diffraktometern (Stoe, Mo- $K\alpha$ -Strahlung) oder bei kleineren Kristallen bis hin zu $10\ \mu\text{m}$ an einem Kappa-CCD-Diffraktometer (Bruker-AXS, Enraf-Nonius, Mo- $K\alpha$ -Strahlung) mit Molybdän-Drehanode.

2.2.1.3 Verwendete Programme

Für die Aufnahme und Auswertung der Pulverdaten stand das Programm WinXPOW (STOE)^[48] zur Verfügung. Ein Abgleich der gemessenen Daten mit der JCPDS-ICDD-Datenbank konnte ebenfalls über dieses Programmpaket durchgeführt werden. Die in diesem Softwarepaket implementierten Programme INDEX und THEO erlaubten das Indizieren bzw. die Simulation von Pulverdiffraktogrammen. Die graphische Aufarbeitung und Darstellung der Diffraktogramme erfolgte mit dem Programm ORIGIN.^[49]

Die Imaging Plates wurden mit dem Programm BASREADER^[50] (Fuji Photo Film Corporation) und TINA^[51] (Raytest) ausgelesen und ausgewertet.

Die Programme X-RED^[52] und X-SHAPE^[53] wurden für die Datenreduktion und Absorptionskorrektur verwendet. Die Datensätze wurden mit dem Programm X-PREP^[54] analysiert um mögliche Raumgruppen zu bestimmen sowie semiempirische Absorptionskorrekturen durchzuführen. Die Programme SHELXS und SHELXL wurden für die anschließende Strukturlösung (Direkte Methoden) und -verfeinerung (F^2 -Methode) verwendet.^[55] Mit dem Programm DIAMOND^[56] wurden schließlich die Strukturbilder in dieser Arbeit ausgehend von dem errechneten Datensatz erstellt.

2.2.3 Schwingungsspektroskopie

Einige Verbindungen (Precursoren, metallorganische Koordinationsverbindungen) in dieser Arbeit wurden schwingungsspektroskopisch charakterisiert. Diese Methode eignet sich besonders gut für molekulare Verbindungen und für amorphe Substanzen. Als schwieriger erweist sich häufig die Aufnahme und Interpretation von Festkörperstrukturen.

Die Proben wurden in einer KBr-Matrix eingebettet an einem Bruker IFS 66v/S FTIR-Spektrometer im Vakuum gemessen (Bruker Analytik GmbH). Hierfür wurden etwa 1 - 3 mg der Substanz mit 300 mg ausgeheiztem KBr in der Glovebox verrieben und zu einer transparenten Tablette gepresst. Der Messbereich erstreckte sich von 400 bis 4000 cm^{-1} . Die graphische Auswertung der Spektren erfolgte zunächst mit OPUS^[57] (Bruker Analytik GmbH) und anschließend mit ORIGIN.

2.2.4 Rasterelektronenmikroskopie und EDX

Die Charakterisierung von Morphologie, Tracht und Habitus der Kristalle erfolgte an einem Rasterelektronenmikroskop (JSM-6500F mit Feldemissionsquelle, Fa. Jeol, Beschleunigungsspannung ≤ 30 kV) mit einer maximalen Auflösung von 1.5 nm. Ein energiedispersiver Röntgendetektor (EDX, Modell 7418, Oxford Instruments) ermöglichte die qualitative und semi-quantitative Analyse der chemischen Zusammensetzung, wobei die Bestimmung von Leichtatomen durch einen tendenziell höheren Fehler zu Überbestimmung führen kann.^[58] Einkristalle oder Pulverproben wurden auf selbstklebende Kohlenstoffplättchen (Plano, Wetlar) aufgebracht und mit Kohlenstoff besputtert (Schichtdicke ca. 0.5 - 1.5 nm), um die Probe leitfähig zu machen (Sputtergerät BAL-TEC MED 020, Fa. BAL-TEC AG, Balzers).

Luftempfindliche Proben wurden in der Glovebox vorbereitet und mit einem Transporter unter Stickstoff-Atmosphäre in das Sputtergerät eingebracht. Nach der Beschichtung gelangte die Probe für den Einschleusprozess für kurze Zeit an Luft. Die Aufnahme der Spektren sowie deren Auswertung geschah mit dem Programmpaket INCA.^[59]

2.2.5 Lumineszenz-Untersuchungen

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Lumineszenz-Faserspektrometer als Leihgabe der Firma Philips aufgebaut und in Betrieb genommen. Es handelt sich hierbei um ein Faserspektrometer (USB4000-FL, Ocean Optics Inc., Dunedin, Florida) mit CCD-Detektor (Toshiba TCD1304AP Linear CCD array), einem Wellenlängenbereich von 300 bis 1000 nm und einer optischen Auflösung von ~ 10.0 nm FWHM (Abbildung 2-9).

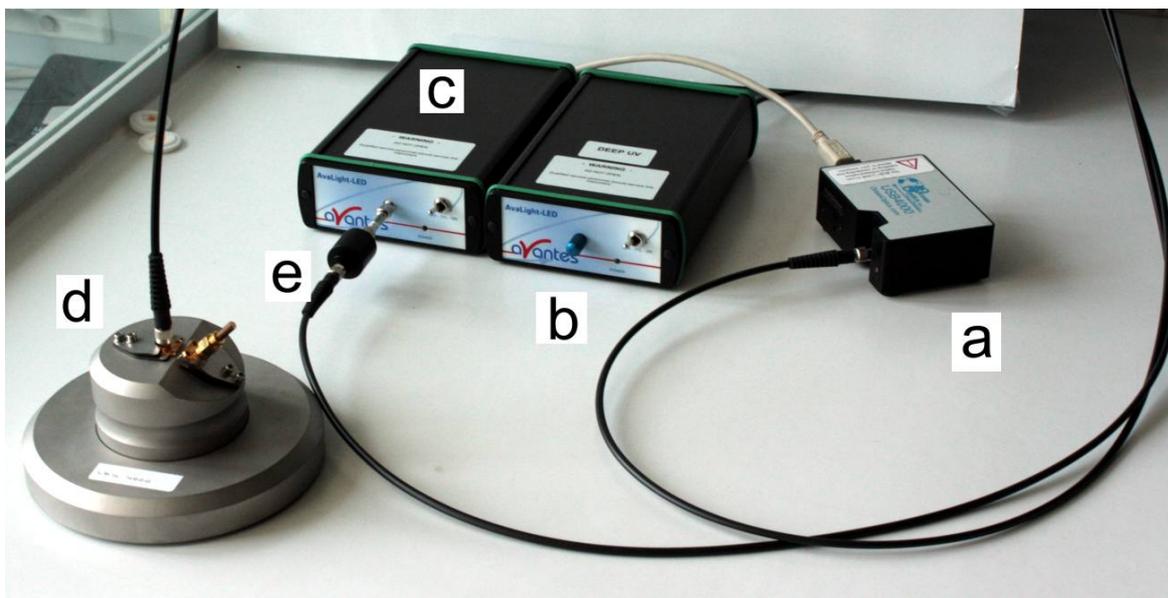


Abbildung 2-9: Aufbau des Faserspektrometers (a); UV-LED mit 385 nm (b); UV-LED mit 450 nm (c); Probenkammer (d), UV-Filter (e).

Das Spektrometer (a) war über ein Y-Faser-Kabel mit der Probenkammer (d) verbunden. Das Licht zur Anregung wurde von zwei UV-LED Lampen erzeugt (385 nm, b; 450 nm, c), die ebenfalls wechselweise an das Y-Faserkabel angeschlossen werden konnten. Dieser Aufbau ermöglichte das Anregen und Messen der Lumineszenz mit einem Faserkabel mit zwei integrierten Lichtleitern. Ein Filter (e) sorgte für ein kleines FWHM des Anregungslichtes um Interferenzen im grünen Emissionsbereich zu minimieren.



Abbildung 2-10: Aufsicht Probenkammer (oben links); Innenansicht Probenkammer (oben rechts); präparierte Proben (unten).

Die Probenpräparation erfolgte durch Aufbringen des Pulvers auf Teflonscheiben (Abbildung 2-10, Ø Anregungslicht auf Probe ca. 6 - 8 mm). Bereits sehr geringe Probenmengen genügen, um ein aussagekräftiges Spektrum zu erhalten. Spektroskopische Daten wie CIE-Farbkoordinaten, Lumenäquivalent und Color Rendering Index (CRI; Kapitel 3.3.1) konnten so bestimmt werden. Die Steuerung des Spektrometers erfolgte mit dem Programm xy-Spectrometer (Philips, Aachen).^[60]

2.2.6 Thermoanalyse

Für die Bestimmung des thermischen und des Zersetzungsverhaltens von Verbindungen stand eine Thermowaage des Typs TG-DTA 92-2400 (Setaram) zur Verfügung, an der kombinierte DTA- (Differenzthermoanalyse) und TG- (Thermogravimetrie)-Messungen durchgeführt werden konnten. Die Messungen fanden im Bereich von 15 bis 1250 °C unter Helium-Atmosphäre statt. Die Proben wurden in einen Korundtiegel ($V = 100 \mu\text{L}$) eingebracht und mit einer lose aufliegenden Korundscheibe bedeckt. Darüber hinaus konnte der Beginn von Umsetzungen mit dieser Methode in situ verfolgt werden. In Kooperation mit dem Arbeitskreis *Schleid* in Stuttgart wurden gekoppelte TG/DTA- und Massenspektroskopie-Untersuchungen durchgeführt.

DSC-Messungen konnten an einem DSC 25 (Mettler-Toledo) in kaltverschweißten Aluminiumtiegeln in einem Temperaturbereich von 20 bis 800 °C durchgeführt werden.

2.2.7 Magnetische Untersuchungen

Die magnetischen Suszeptibilitäten der polykristallinen Proben wurden an einem SQUID Magnetometer (Quantum Design, MPMS-XL5, San Diego) im Temperaturbereich von 1.8 bis 300 K mit magnetischen Flussdichten bis zu 5 T bestimmt. Die Proben wurden in Gelatine-kapseln eingebracht und in einem Strohhalm fixiert. Die magnetischen Parameter wurden mit Hilfe des Curie-Weiss-Gesetzes bestimmt (Gleichung 2-1).

$$\chi = C / (T - \theta) \quad (2-1)$$

Die magnetischen Eigenschaften von Europiumverbindungen werden durch die Besetzung der 4f-Schale des Europiums ($Xe 4f^7 6s^2$) dominiert. Aus magnetischen Messungen sind somit Rückschlüsse auf den elektronischen Zustand des Europiums und damit auf seine Valenz möglich.

2.2.8 ^{151}Eu -Mößbauer-Spektroskopie

Neben magnetischen Messungen eignet sich die Mößbauer-Spektroskopie zur eindeutigen Bestimmung des Valenzzustandes eines Atoms. Voraussetzung ist ein Mößbauer-aktives Element wie z. B. Eisen (^{57}Fe) oder Europium (^{151}Eu). In dieser Arbeit wurde ^{151}Eu -Mößbauer-Spektroskopie an Eu_2SiN_3 betrieben. Die Substanz wurde mit α -Quarz vermengt und in einem Glas-Flakon luftdicht verschmolzen, so dass sich etwa 10 mg Eu/cm^2 befanden. Für die Mößbauer-Spektroskopie-Experimente wurde der 21.53 keV-Übergang von ^{151}Eu mit einer Aktivität von 130 MBq (2 % der Gesamtaktivität einer $^{151}\text{Sm}:\text{EuF}_3$ -Quelle) verwendet. Die Messungen wurden in der üblichen Transmissionsgeometrie mit einem He-Kryostaten durchgeführt. Die Temperatur des Absorbers konnte zwischen 4.2 und 300 K variiert werden, während die Quelle dabei auf Raumtemperatur belassen wurde. Für die Mößbauer-Spektroskopie wurden dieselben Proben wie für die magnetischen Messungen verwendet. Die ^{151}Eu -Mößbauer-Messungen wurden im Arbeitskreis *Pöttgen* in Münster am Institut für Anorganische und Analytische Chemie durchgeführt.

2.2.9 Gitterenergie-Berechnungen

Um Kristallstrukturen hinsichtlich ihrer elektrostatischen Wechselwirkungen und damit ihrer Schlüssigkeit zu verifizieren wurde das Programm MAPLE (Madelung Part of Lattice Energy) verwendet.^[61] Bei diesen Berechnungen werden in erster Linie die elektrostatischen Wechselwirkungen der Ionen in Bezug auf Abstand, Ladung und Koordination betrachtet. Für jedes Ion werden partielle MAPLE-Werte berechnet, welche zu Gesamt-MAPLE-Werten für die entsprechende Verbindung addiert werden können. Diese MAPLE-Werte sind mit hoher Genauigkeit additiv, so dass die Gesamt-MAPLE-Werte der Verbindung mit der Summe der Gesamt-MAPLE-Werte der formalen Edukte verglichen werden können.

3 Lumineszenz - Phosphore - LEDs — Ein Überblick

In den Jahren 1877 - 1879 wurde von *Swan* in England sowie *Edison* in den USA unabhängig voneinander die Glühbirne zur industriellen Anwendbarkeit weiterentwickelt. Seit diesem Zeitpunkt ist die Beleuchtungstechnologie nicht mehr aus dem täglichen Leben wegzudenken. Im 20sten Jahrhundert wurden eine Reihe von effizienteren Beleuchtungsmitteln wie Gasentladungs- oder Halogen-Wolfram-Lampen erfunden, auf den Markt gebracht und kommerzialisiert. Liquid Crystal Displays (LCDs) und Plasma Panel Displays (PDP) wurden die viel versprechendsten Techniken für Flächenbeleuchtung wie in Anzeigetafeln oder Fernsehgeräten. Diese haben den altbekannten Röhrenfernseher (CRT-Gerät) nun endgültig vom Markt gedrängt (Abbildung 3-1), wobei sich der LCD-Fernseher als neuer Standard etablieren könnte und im Vergleich zu den Plasma-Geräten bereits im Verhältnis von etwa 6:1 verkauft wird.^[62]

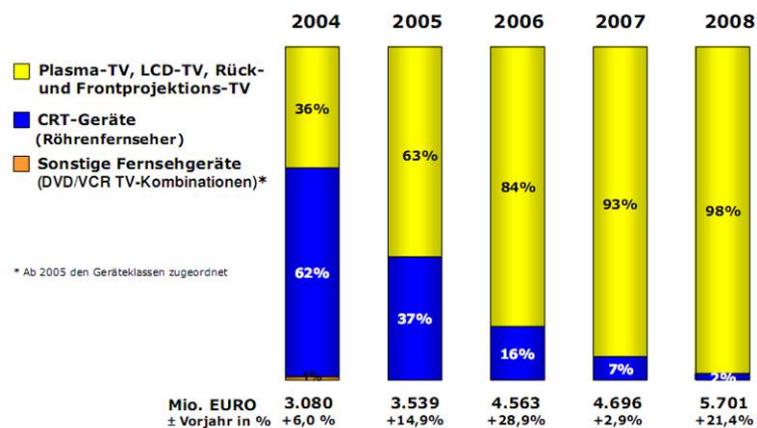


Abbildung 3-1: Umsatz TV-Geräte in Deutschland bis 2008.^[62]

Leuchtdioden (light emitting diodes, LEDs) finden bereits in vielen Bereichen Anwendung und zeichnen sich vor allem durch eine hervorragende Kombination aus Lebensdauer und Effizienz aus. Sie werden allgemein als Leuchtquelle der Zukunft gesehen.

In den folgenden Kapiteln wird auf Kenngrößen für Phosphore, welche sich für den Einsatz in phosphor converted (pc)-LEDs eignen, näher eingegangen. Darüber hinaus werden der Aufbau und die Funktionsweise von LEDs sowie die Erzeugung von weißem Licht mittels pc-LEDs näher beleuchtet. Zunächst gibt das folgende Kapitel einen einleitenden Blick auf das Prinzip und den Mechanismus der Lumineszenz sowie auf die besonderen Eigenschaften einiger Aktivatoren.

3.1 Lumineszenz

Die Emission von Strahlung, die nicht durch Verbrennung oder thermische Einwirkung (Glühen) entsteht, bezeichnet man als Lumineszenz. Sie kann im infraroten, ultravioletten oder sichtbaren Spektralbereich stattfinden und lässt sich bei Gasen, Flüssigkeiten und Festkörpern (im Allgemeinen keine Metalle) nach Energiezufuhr beobachten. Lumineszenz kann durch unterschiedliche Energieprozesse angeregt werden. Unter anderem wird Photolumineszenz durch elektromagnetische (meist ultraviolette) Strahlung, Cathodolumineszenz durch einen Strahl energiereicher Elektronen, Elektrolumineszenz durch elektrische Spannung, Tribolumineszenz durch mechanische Energie (Reibung), Radiolumineszenz durch Röntgenstrahlung und chemische Lumineszenz durch die entstehende Energie einer chemischen Reaktion erzeugt.^[63] Da Elektronen in Molekülen und Atomen diskrete Energiewerte annehmen, kann ein Elektron aus dem Grundzustand durch Absorption eines Lichtquants in den angeregten Zustand (energiereicher Zustand) angehoben werden. Aufgrund der geringen Masse der Elektronen im Vergleich zu den Atomkernen erfolgt ein elektronischer Übergang deutlich schneller im Vergleich zur Kernbewegung (ca. 10^{-15} s gegenüber einer Kernschwingungsperiode von etwa 10^{-13} s). Dies hat zur Folge, dass die Kerne nach einem elektronischen Übergang plötzlich ein anderes auf sie wirkendes Potential spüren und dann diesem Potential zufolge eine neue Bewegung durchführen. Eine Gerade, welche die Anfangs- und Endpunkte der Kerne in der folgenden Abbildung verbindet, muss damit zum Zeitpunkt des Überganges vertikal verlaufen (Franck-Condon-Prinzip; Abbildung 3-2). Der bevorzugte Übergang findet am maximalen Überlapp der Elektronendichtewahrscheinlichkeit der Rotations- und Schwingungszustände statt (Fläche unter der orangefarbenen Kurve). Dennoch verschiebt sich der Potentialtopf des angeregten Zustandes, da sich die Liganden nun auf die veränderte Situation des angeregten Aktivators einstellen.

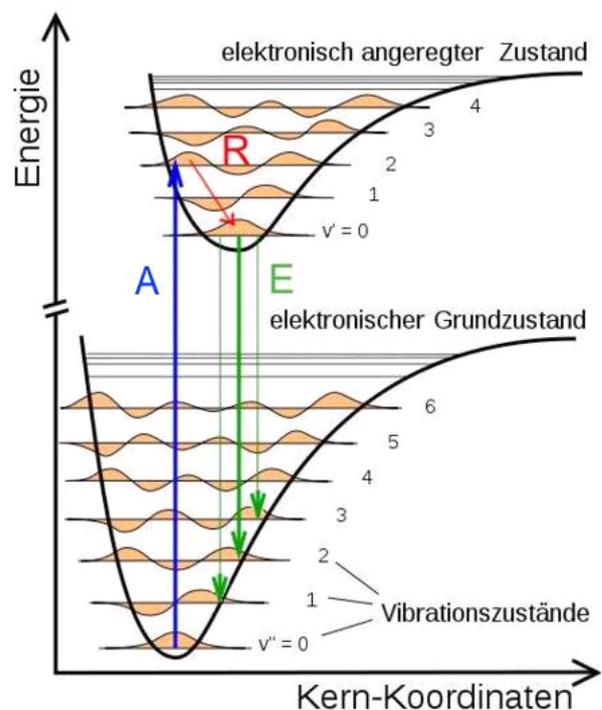


Abbildung 3-2: Diagramm zur Veranschaulichung des Absorptions- und Emissionsvorganges.^[64]

Die Absorption (A) erfolgt in die höheren Vibrationszustände des angeregten Zustandes, woraufhin im Allgemeinen eine strahlungslose Relaxation (R) zu den Vibrationszuständen $v' = 0$ des angeregten Zustandes folgt und es dann zur Emission (E) in den Grundzustand kommt. Während der Relaxation tritt üblicherweise keine Emission auf (zumindest keine starker Intensität), da die Geschwindigkeit der Relaxation um ein Vielfaches höher als die der Emission ist (10^{13} s^{-1} gegenüber 10^8 s^{-1}). Der Übergang des tiefsten (angeregten) Vibrationszustandes $v' = 0$ in den Grundzustand erfolgt unter der Emission von Strahlung. Für diesen Prozess gelten die gleichen Regeln wie für die Absorption. Die Emission besteht jedoch, im Gegensatz zur Absorption, aus einem spontanen Übergang, der unabhängig vom äußeren Strahlungsfeld stattfindet. In Abbildung 3-2 sind Emissionslinien in höhere und niedrigere Vibrationszustände eingezeichnet (dünne grüne Linien). Diese treten neben der „Hauptemission“ aufgrund positiver Überlappung der Wellenfunktionen ebenfalls auf, jedoch mit geringerer Intensität. Betrachtet man nun die so erfolgte Emission, wird deutlich, wodurch eine Linienverbreiterung (für die Absorption gilt das gleiche, wurde hier jedoch der Übersichtlichkeit halber weggelassen) zustande kommt.^[63]

Breite Banden können bei vielen optischen Übergängen von Übergangsmetallen ($d \rightarrow d$ -Übergänge), aber auch bei Übergängen zwischen den 5d- und 4f-Zuständen der Seltenerd-Ionen ($d \rightarrow f$ -Übergänge) beobachtet werden. Die d-Orbitale nehmen hier an den chemischen Bindungen teil, was in breiteren Banden resultiert. Darüber hinaus ist z. B. im Falle des Eu^{2+} -Ions eine Verbreiterung der Banden durch Abflachung des Potentialtopfes des angeregten Zustandes zu beobachten (erhöhte Überlappmöglichkeiten der Elektronendichtewahrscheinlichkeit der Rotations- und Schwingungszustände).^[65] Ferner zeigen s^2 -Ionen („lone pair“ von s-Elektronen) wie Tl^+ , Pb^{2+} oder Sb^{3+} breite Emissionsbanden.

Optische Übergänge mit schmalen Banden können dagegen bei Verbindungen beobachtet werden, die einen sehr ähnlichen Bindungscharakter im Grund- wie im angeregten Zustand aufweisen oder elektronische Konfigurationen besitzen, die praktisch nicht an der chemischen Bindung teilnehmen (z. B. $f \rightarrow f$ -Übergänge in Seltenerd-Ionen).^[9]

Die Verschiebung des Emissionsmaximums in Bezug auf das Absorptionsmaximum ist der so genannte Stokes-Shift. Dieser hängt unter anderem von der Reaktion der Liganden bzw. des Gitters auf die Veränderung des Aktivators im angeregten Zustand (und damit der Lage des Potentialtopfes) sowie der strahlungslosen Relaxation vor der Emission ab. Es gibt eine Reihe von anderen Effekten, die den oben gezeigten „einfachen“ Verlauf von Absorption und Emission beeinflussen können. Hier sollen nur die wichtigsten zum allgemeinen Verständnis genannt werden, da diese speziellen Fälle in Lehrbüchern nachgeschlagen werden können.^[66]

Beim Vorgang der Emission ist die Spinrichtung der Elektronen von Bedeutung. Im Falle des elektronischen Grundzustandes des Eu^{2+} -Ions gilt $[\text{Xe}] 4f^7 5d^0 6s^0$ und somit das Termsymbol ^8S , zusammengesetzt aus $Z = 8$ (Oktett-Zustand). Der Buchstabe S kennzeichnet analog zum Wasserstoffatom die Drehimpulsquantenzahl L ($L = 0, 1, 2, 3 \rightarrow \text{Symbol} = \text{S, P, D, F etc.}$).

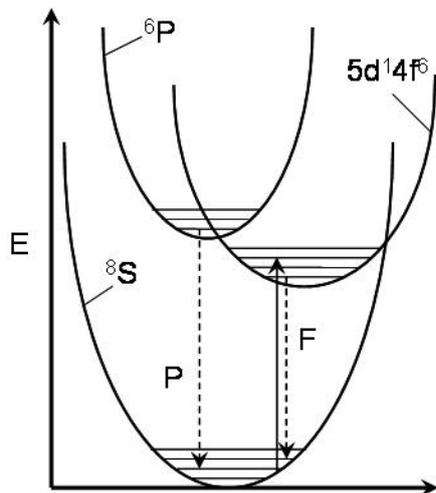


Abbildung 3-3: Symbolisches Termschema des Eu^{2+} -Ions. Absorptionsübergänge (nach oben zeigender Pfeil), Emissionsübergänge (gestrichelte Pfeile); F = Fluoreszenz, P = Phosphoreszenz.^[66]

Die Auswahlregeln bestimmen, ob ein Übergang erlaubt ist (für L-S-Kopplung).^[67] Ist der Übergang mit der Auswahlregel $\Delta S = 0$ zu beobachten, nennt man den Vorgang Fluoreszenz (Abbildung 3-3; F). Bei großer Überlappung der Wellenfunktionen der beiden Potentialtöpfe am Schnittpunkt des angeregten Singulett- und des Triplett-Zustands (^6P) kann ein „intersystem crossing“ der Elektronen unter Spinumkehr stattfinden. Nach strahlungsloser Relaxation springt das Elektron trotz des spinverbotenen Übergangs ($\Delta S \neq 0$) in den Singulett-Grundzustand zurück und emittiert ein Lichtquant. Dieser Vorgang wird als Phosphoreszenz (Abbildung 3-3, P) bezeichnet, da aufgrund der wesentlich langsameren Emissionsrate (ca. $10^{-3} - 100$ s) im Vergleich zur Fluoreszenz ein längeres Nachleuchten zu beobachten ist.^[63]

3.2 Die Seltenerd-Ionen Eu^{2+} , Eu^{3+} und Ce^{3+}

3.2.1 Emissionsfarbbestimmende Faktoren

Viele lumineszierende Ionen zeigen Emission bei verschiedenen Wellenlängen innerhalb unterschiedlicher Wirtsgitter. Bei näherer Betrachtung eröffnet sich dadurch (im gewissen Rahmen) die Möglichkeit der Einstellung von Absorptions- und Emissionsspektren. Dies ist

bei Substanzen interessant, deren elektronische Zustände an der Bindung beteiligt sind, was vor allem für s^2 - und Seltenerd-Ionen mit $d \rightarrow f$ -Übergängen gilt. Da in dieser Arbeit ausschließlich mit Eu^{2+} als Aktivator gearbeitet wurde, wird im Folgenden näher auf dessen Übergänge bzw. auf den Unterschied zum dreiwertigen Europium eingegangen. Abbildung 3-4 zeigt schematisch die $d \rightarrow f$ -Übergänge für Eu^{2+} .

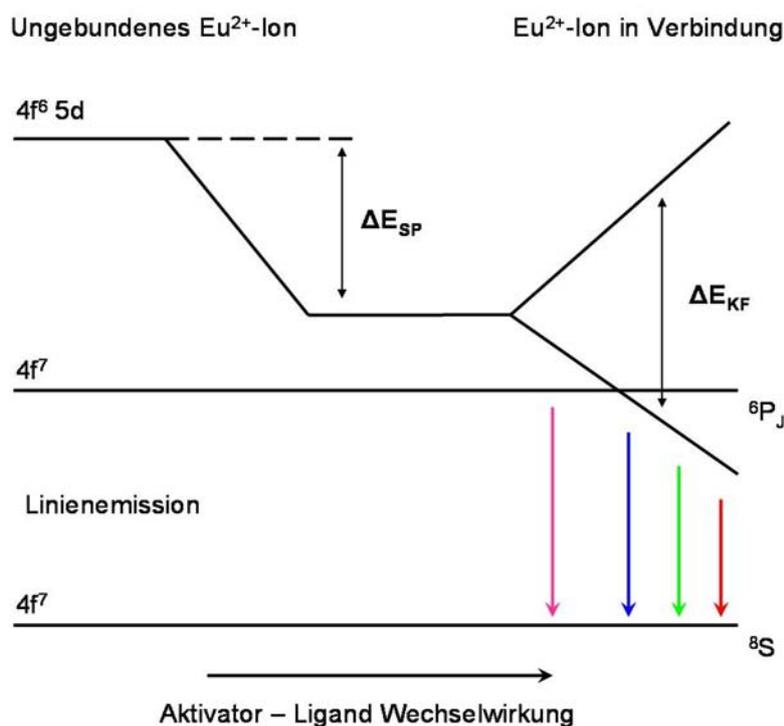


Abbildung 3-4: Schema der Energieaufspaltung und -niveaus der $4f^7$ - und $4f^6 d^1$ -Zustände der Eu^{2+} -Ionen als Funktion der Kovalenz- und Ligandenfeldstärke. Die farbigen Pfeile kennzeichnen unterschiedliche Emissionsfarben.^[9]

Nach erfolgter Absorption wird das Elektron aus dem Grundzustand des Eu^{2+} -Ions ($[\text{Xe}]4f^7$) in den angeregten Zustand ($[\text{Xe}]4f^6 5d$) angehoben. Die Energiedifferenz der d - und f -Elektronen wird durch die Kovalenz der Eu^{2+} -Ligandbindung und des Kristallfeldes beeinflusst. Mit steigender Kovalenz dieser Bindung sinkt die energetische Lage des $4f^6 5d$ -Niveaus und verringert den Energieunterschied der $4f$ - $5d$ -Lagen (ΔE_{SP}). Dabei spielen die Atome in der Koordinationssphäre der Eu^{2+} -Ionen eine wichtige Rolle. So senken z. B. Sauerstoff- oder Stickstoff-Liganden dieses Niveau unterschiedlich stark ab (nephelauxetischer Effekt). Im Falle des Stickstoffs ist dieser Effekt stärker als bei Sauerstoff, was zu einer Vergrößerung von ΔE_{SP} führt. Diese grundlegende Absenkung bezeichnet man als Verschiebung des center of gravity (auch centroid shift) des d -Elektronenlevels.^[9] Wichtig ist nun die zusätzliche Aufspaltung der $5d$ -Orbitale aufgrund von Wechselwirkungen mit den Liganden. Hierbei sind Faktoren wie Symmetrie und Kristallfeldstärke von Bedeutung, die in der Gesamt-Kristallfeldaufspaltung resultieren (ΔE_{KF}).

Beim Übergang in den Grundzustand emittiert das Elektron ein Lichtquant (Fluoreszenz). Je nach Lage des angeregten Zustandes kann Emission vom UV-Teil des sichtbaren Bereiches (hier ist auch Linienemission möglich)^[68] bis hin zum tiefroten Bereich stattfinden.^[9] Dies ermöglicht die Anwendung von Breitband-Emittern im gesamten sichtbaren Farbbereich.

Von besonderem Interesse sind in diesem Zusammenhang die Substanzklassen der (Oxo-)Nitrido- und (Oxo-)Nitridoalumosilicate. Wie bereits erwähnt kann durch den Einsatz von durchgehend nitridischen Materialien die Emission tendenziell zu höheren Wellenlängen in den orangen bis roten Bereich geschoben werden. Der Einsatz von Sauerstoff wirkt dem (durch einen geringeren nephelauxetischen Effekt) entgegen und ermöglicht darüber hinaus Emissionen im gelben bis grünen Spektralbereich. Diese Grundtendenz entspricht der Absenkung des $4f^6 5d$ -Zustandes in Abbildung 3-4 (farbige Pfeile geben die Emissionsfarben an). Durch ihre große Verknüpfungsvielfalt stellen (Oxo-)Nitrido(alumo)silicate mit variierenden Koordinationssphären des Eu^{2+} -Ions und damit verbundenen Unterschieden in der Kristallfeldaufspaltung eine breite Palette an Phosphoren dar. Eine Übersicht einiger (Oxo-)Nitridosilicat-Phosphore gibt Kapitel 6.2.

3.2.2 Eu^{2+} vs. Eu^{3+}

Die verschiedenen Oxidationszustände des Europiums bewirken starke Unterschiede im Lumineszenzverhalten dieser Aktivatoren. Die Anregung kann im Falle des Eu^{2+} -Ions in das $e_g 4f^6 5d^1$ Niveau erfolgen, welches dann strahlungslos in den $t_{2g} 4f^6 5d^1$ Zustand relaxiert (graue Bänder in Abbildung 3-5), von dem aus es emittiert (durchgezogener Pfeil). Wie in Kapitel 3.1 erwähnt ist der Spin der Elektronen beim Übergang wichtig. Im Falle von Eu^{2+} ist dieser Übergang spinerlaubt (Auswahlregel $\Delta S = 0$). Dies hat sehr schnelle Übergänge (im Bereich von ns bis μs) zur Folge. Der starke Anteil der d-Orbitale an der Bindung führt dadurch zur schnellen Breitband-Emission. In speziellen Fällen kann auch eine scharfe Linienemission beobachtet werden. Der gestrichelte Pfeil in Abbildung 3-5 spricht für mögliche $f \rightarrow f$ Übergänge im Eu^{2+} bei der Emission, wie sie z.B. im $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ bei tiefen Temperaturen, ab 110 K, erkannt werden können und bei 35 K dominieren.^[63] Dies gilt vor allem für Verbindungen, die ein schwaches Kristallfeld mit geringem Kovalenzanteil aufweisen, da dann die $4f^6 5d^1$ Zustände energetisch über dem $4f^7$ Zustand liegen.

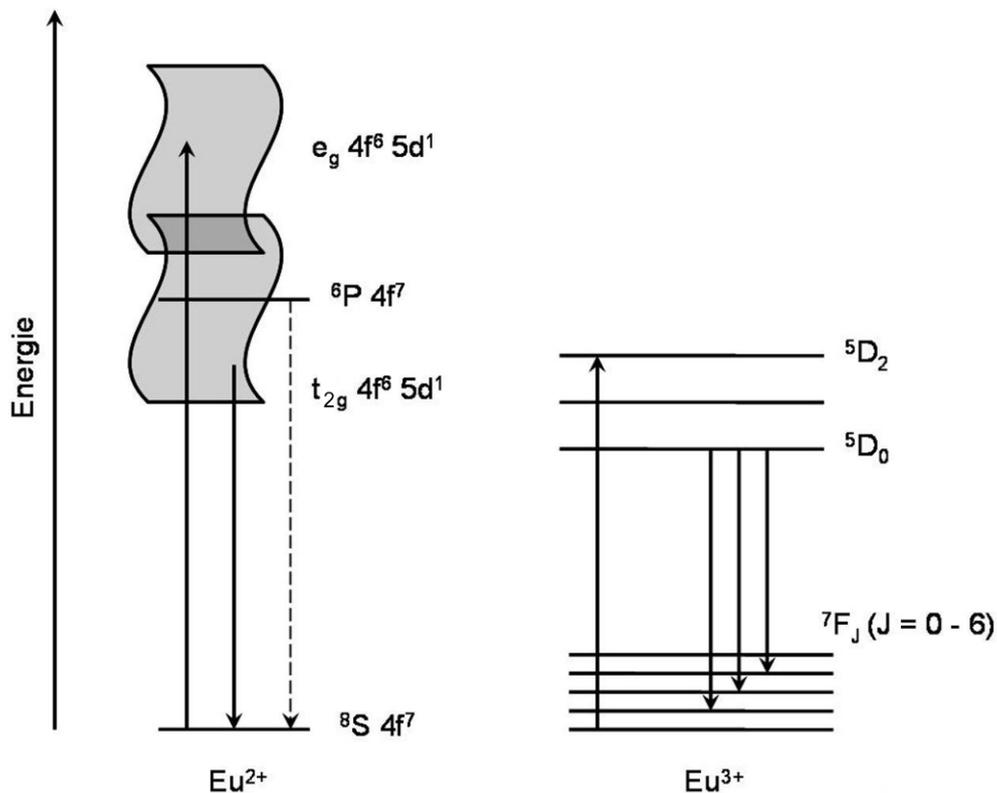


Abbildung 3-5: Schema zum Vergleich der optischen Übergänge im Eu^{2+} (links) und Eu^{3+} (rechts). Die angeregten Niveaus des Eu^{2+} -Ions sind als Bänder dargestellt, da diese je nach Liganden unterschiedliche energetische Lagen besetzen können.

Im Falle von Eu^{3+} erfolgt die Emission meistens von dem angeregten $^5\text{D}_0$ Niveau aus. Da dieses Level nicht durch das Kristallfeld aufgespalten wird ($J=0$), bestimmt die Kristallfeldaufspaltung der $^7\text{F}_J$ Zustände die Emission ($J=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$). Ferner spielen Faktoren wie das Vorhandensein eines Inversionszentrums eine große Rolle, welches die Übergänge deutlich beeinflusst (vgl. hierzu $\text{NaLuO}_2:\text{Eu}^{3+}$ und $\text{NaGdO}_2:\text{Eu}^{3+}$).^[69] Es kann ausschließlich Linienemission beobachtet werden. Aufgrund der abgeschirmten 4f-Elektronen, die wenig an den Bindungen teilhaben, folgt eine sehr geringe Verschiebung der Potentialtöpfe von Grund- und angeregtem Zustand zueinander, was eine schmale Emission zur Folge hat. Wegen des spinverbotenen $f \rightarrow f$ -Übergangs sind schwächere Emissionen mit längeren Abklingzeiten ($\sim 10^{-3}\text{s}$) dominierend. Eu^{3+} -Verbindungen sind nicht als Aktivatoren in Phosphoren für Hochleistungs-LEDs einsetzbar, da die Kombination aus langen Abklingzeiten und schwachen Übergängen sich als ungünstig erwiesen hat. Ferner können bei der Erzeugung von weißem Licht aus Phosphoren mit schmalen Emissionsbreiten nicht alle Farben natürlich dargestellt werden, was schlechte CRI-Werte (siehe Kapitel 3.3.1) für diese LEDs zur Folge hätte.

3.2.3 Ce³⁺

Neben Eu²⁺ zeigen auch Seltenerd-Ionen wie Ce³⁺, Pr³⁺, Nd³⁺ und Er³⁺ d → f-Übergänge, wobei die letzten drei diese nur im UV-Bereich aufweisen (z. B. in LaB₃O₆:Pr³⁺ oder LaF₃:Nd³⁺).^[70,71] Ce³⁺ (4f¹) dagegen zeigt dem Eu²⁺ ähnliche d → f-Breitband-Emission. Das Elektron geht von dem 4f¹ Grundzustand in den 4f⁰ 5d¹ angeregten Zustand über. Da der 5d → 4f-Übergang spinerlaubt ist und keine „spinselection“ vorliegt (nur ein Elektron), handelt es sich um eine sehr schnelle Emission von wenigen Nanosekunden.

Mit längeren Emissionswellenlängen steigt auch die Abklingzeit. Dementsprechend liegt sie bei der 300 nm Emission von CeF₃ bei 20 ns, während die 550 nm Emission von Y₃Al₅O₁₂:Ce³⁺ eine Abklingzeit von 70 ns zur Folge hat.^[63] Die Aufspaltung der 4f 5d-Niveaus ist in Abbildung 3-6 dargestellt. Sie kann z.B. deutlich im YAlO₃:Ce³⁺ erkannt werden.^[72-74]

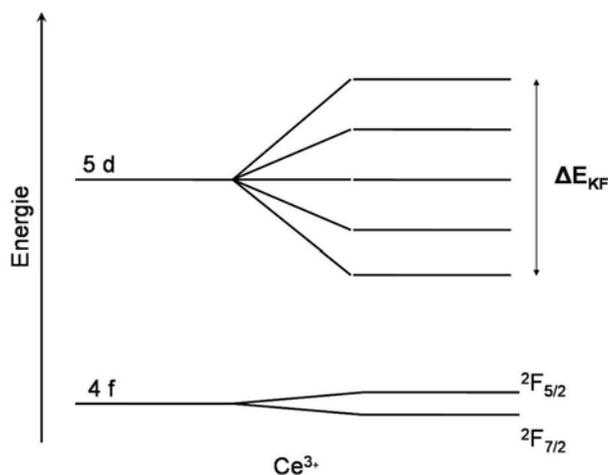


Abbildung 3-6: Energieschema des Ce³⁺-Ions. Links: Niveaus ohne Wechselwirkung, rechts: Wechselwirkung mit dem Kristallfeld (5d-Niveau) und Spin-Bahn-Kopplung des 4f-Niveaus.^[63]

Es zeigt sich eine Aufspaltung durch Spin-Bahn-(J)-Kopplung der 4f-Lage in zwei Niveaus (²F_{5/2} und ²F_{7/2}). Das 5d-Niveau wird analog dem Eu²⁺ durch das Kristallfeld (ΔE_{KF}) aufgespalten (bzw. teilweise energetisch abgesenkt), womit der d → f-Übergang ermöglicht wird. Prominentestes Beispiel für das Einsatzgebiet von Ce³⁺ ist der YAG:Ce-Leuchtstoff (Yttrium-Aluminium-Granat), der sowohl in Lasern als auch in vielen Energiesparlampen und weißen LEDs heutzutage zu finden ist und eine breite Emission im gelben Bereich hat.^[9]

3.3 Phosphore

Dieses Kapitel soll einen Überblick über die Kenngrößen und Kriterien von Phosphoren und einzelnen Komponenten der LED-Bestandteile geben. Einen kleinen Blick über den „Tellerrand“ hinaus bietet Kapitel 3.3.2 und beleuchtet weitere Anwendungsgebiete für Phosphore.

3.3.1 Kenngrößen

Die folgenden Kenngrößen erläutern grundlegende Begriffe, wie sie für Phosphore in LEDs gebräuchlich sind und stellen deren genauere Bedeutung für die Beleuchtungsqualität dar.

Der Dotierungsgrad ergibt sich aus dem Anteil des eingesetzten Aktivators (in Mol-%) bezogen auf den Gesamtmetallgehalt. Die angegebene Dotierung bezieht sich üblicherweise auf das Verhältnis des Eduktgemenges.

Die Quantenausbeute (QE) bezeichnet das Verhältnis (in %) von absorbierten zu wieder emittierten Photonen (Gleichung 3-1). Die QE steht daher für die Wahrscheinlichkeit mit der ein angeregtes Teilchen ein Lichtquant emittiert.

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

Das Lumenäquivalent (LE) einer Lichtquelle ist definiert als Anzahl Lumen pro 1 Watt Photonen und wird nach Gleichung 3-2 berechnet.

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

Bei Tageslicht ist das menschliche Auge im gelb-grünen Bereich (555 nm) ca. 20mal empfindlicher als im roten (~670 nm) oder blauen (~450 nm) Bereich. Das LE ist daher auf die spektrale Augenempfindlichkeit (Abbildung 3-7) des Menschen bezogen, die in Gleichung 3-2 mit $y(\lambda)$ angegeben ist (häufig auch mit $V(\lambda)$ bezeichnet). Diese wird mit der normierten spektralen Energieverteilung des emittierten Lichtes $E(\lambda)$ multipliziert und über den sichtbaren Bereich integriert.

Im Vergleich dazu ist die Augenempfindlichkeit des Menschen bei Dämmerung bzw. in der Nacht deutlich blauverschoben mit einem Maximum im grün-blauen Bereich (507 nm). Daher sind bei Nacht Lichtquellen mit hohem Grün-Blauanteil von Vorteil (z. B. Xe-Lampen für Kfz-Scheinwerfer).

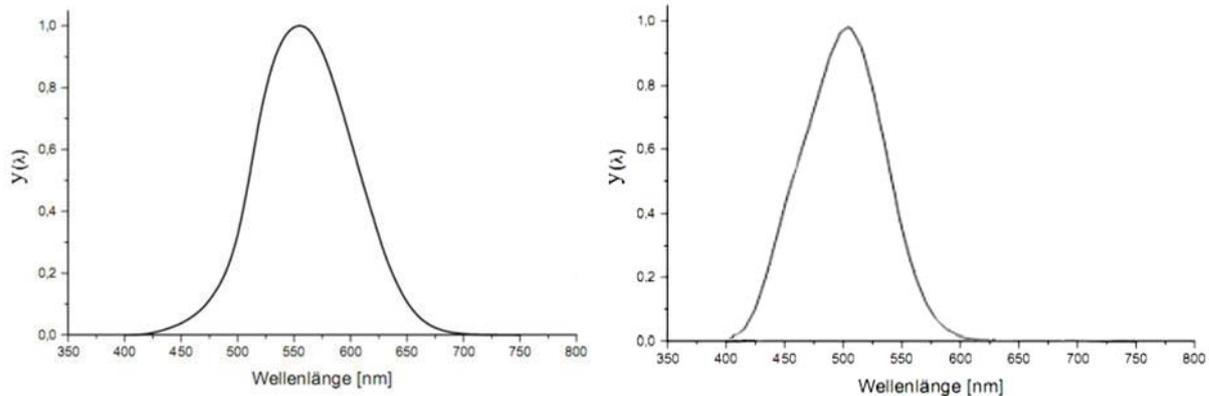


Abbildung 3-7: Normierte Augenempfindlichkeitskurve des Menschen bei Tageslicht (links) und bei Dämmerung- bzw. Nachtsehen (rechts).

Von Thermal Quenching (TQ) der Lumineszenz spricht man bei einem Rückgang der Intensität mit steigender Temperatur. Abbildung 3-8 zeigt schematisch den Vorgang des TQ. Nach Übergang des Elektrons aus dem Grundzustand (g) in den angeregten Zustand (e) kann die Energie aufgrund des Überlappes der beiden Potentialkurven wieder in den Grundzustand zurückfallen. Der Übergang geschieht bei ausreichend hoher Temperatur zwischen zwei ähnlichen Vibrationszuständen beider Parabeln g und e (gebogener Pfeil). Es ist offensichtlich, dass diese Wahrscheinlichkeit bei steigendem Überlapp der Potentialtöpfe ansteigt. Nach dem Übergang gibt das Elektron die restliche Energie in Form von Wärme an das Kristallgitter ab.

Ist der Energieunterschied der Potentialtöpfe (Abbildung 3-8 rechts; ΔE) in etwa fünfmal so groß (oder kleiner) als die höheren Vibrationsfrequenzen der Umgebung, so können hoch-energetische Vibrationen angeregt werden, wobei Energie für den Strahlungsprozess verloren geht. Man spricht hierbei von Multi-Phononen-Quenching bzw. -Emission.^[63]

Steigt der Dotierungsgrad des Aktivators auf einen bestimmten Wert, so kann Concentration Quenching auftreten. Aufgrund der hohen Konzentration an Aktivatoren innerhalb des Phosphors kann die emittierte Energie direkt innerhalb des Materials vom nächsten Aktivator aufgenommen werden (Migration). Auf dem Weg durch den Phosphor steigt die Wahrscheinlichkeit, dass die Energie strahlungslos abgegeben wird (z. B. an Defekten im Kristallgitter oder „Killer- bzw. Quenchingzentren“) und die Quantenausbeute sinkt.

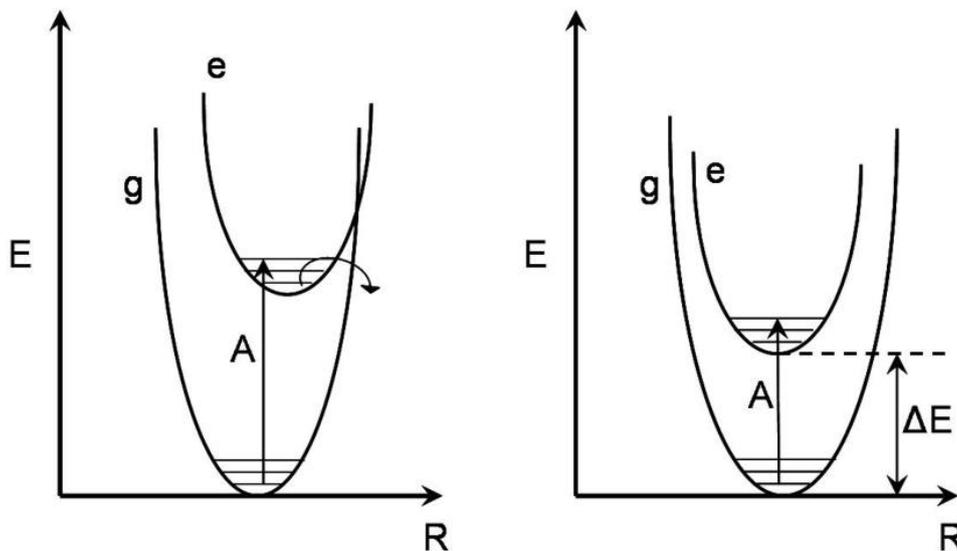


Abbildung 3-8: Schema zu Quenchingprozessen bei Phosphoren. Links: Thermal Quenching; rechts: Multi-Phononen-Quenching.^[63]

Das CIE-Farbdigramm wurde 1931 von der „Commission Internationale de l'Eclairage" (CIE) entwickelt. Das Prinzip beruht auf der Messung von Farben (Wellenlängen) durch deren Vergleich mit einer (additiven) Mischung der drei Elementarfarben. Eine bestimmte Anzahl von normalsichtigen Probanden verglichen, welche Anteile von Rot, Grün oder Blau (Tristimulus Werte) in Licht einer bestimmten Wellenlänge vorhanden sind. Anschließend wurden die Tristimulus-Werte X, Y und Z für die verschiedenen Wellenlängen umgerechnet, um sie in einem zweidimensionalen Diagramm darzustellen. Es wurden neue Variablen x, y und z eingeführt und jeder gemessene Wert (X, Y, Z) durch die Summe aus allen drei geteilt. Durch die Grundbedingung $x + y + z = 1$ können die x- und y-Werte nun in einem zweidimensionalen Diagramm dargestellt werden (Abbildung 3-9).

Mit diesem Modell können die dominante Wellenlänge und Reinheit jeder Farbe bestimmt werden, man kann jedoch keine Aussagen über helligkeitsbezogene Farbeindrücke treffen. Die Farbe Braun kann nicht im Diagramm gefunden werden, da sie sich aus rot-orangen Farbwerten bei geringer Leuchtdichte zusammensetzt. Ferner ist der grüne Bereich gegenüber dem roten oder blauen Bereich überrepräsentiert.

Um dieses und weitere Probleme zu umgehen, wurde 1976 das CIE-L*A*B*-Farbdigramm entwickelt, bei dem solche Faktoren berücksichtigt werden, da diese vor allem beim grafischen Arbeiten mit Scanner, Drucker und Monitor benötigt werden. Es ist eine absolute Farbkennzeichnung möglich, die auch Umrechnungen vom RGB- in den CMYK-Raum ermöglicht.

Für die Farbwerte der gemessenen Phosphore wird in dieser Arbeit der CIE-Normalfarbraum von 1931 angewendet.

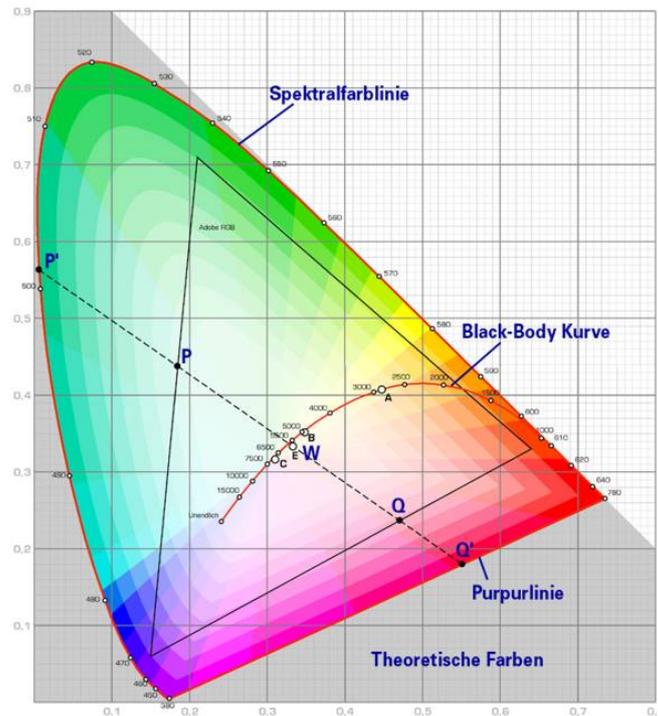


Abbildung 3-9: CIE-Normalfarbraum zur Einordnung der Farbkoordinaten. In der Mitte befindet sich der Weißpunkt (W).^[75]

Der Color Rendering Index (CRI) ist ein Index zur Farbwiedergabe und Charakterisierung, vor allem von weißen Leuchtquellen. Es gibt insgesamt 14 verschiedene Indizes, die z. B. auf Eigenschaften wie spezielle Hautfarben gewichtet werden. Die ersten 8 werden zum General Color Rendering Index (Ra) gemittelt. Der CRI-Wert liegt zwischen 0 und 100 und ist ein Maß für die Farbwiedergabe von beleuchteten Gegenständen (Abbildung 3-10). Der maximale Wert von 100 ist auf einen schwarzen Strahler festgesetzt (Im Bereich von 2000 - 5000 K) und auf Sonnenlicht (über 5000 K), das einen CRI-Wert von 99 - 100 besitzt.



Abbildung 3-10: Unterschiedliche CRI-Werte im Vergleich.^[76]

Je höher der CRI-Wert, desto angenehmer und natürlicher empfindet der Mensch die Farbwiedergabe. Dieser Index stellt ein wichtiges Maß für die Qualität von weißem Licht dar

und verhält sich weitgehend umgekehrt proportional zum LE. Bei letzterem sind schmalere Emissionsbanden für höhere Werte erforderlich, während ersterer durch Breitbandemitter erhöht wird. Hierbei muss für die jeweilige Anwendung ein Kompromiss gefunden werden.^[77]

Der Vergleich von CRI-Werten ist streng genommen nur bei identischen Farbtemperaturen aussagekräftig. Die Correlated Color Temperatur (CCT) wird durch Vergleich mit der Plankschen Schwarzkörperstrahlung ermittelt. So verschiebt sich der Farbpunkt des Strahlers mit steigender Temperatur vom IR- in den sichtbaren Bereich. Hierbei sind Farbtemperaturen wie kaltweißes Licht (≥ 6500 K) oder warmweißes Licht (≤ 4500 K) möglich. Der Verlauf des Plankschen Schwarzkörperstrahlers ist in Abbildung 3-9 eingezeichnet.

Der „Verschleiß“ der Bauteile einer LED muss ebenfalls in Betracht gezogen werden. Bei der Degradation kann sich der enthaltene Phosphor abbauen und so der Farbpunkt verschieben. Die Degradation steigt mit zunehmender Umgebungstemperatur (Betriebstemperatur bis zu 150 °C) und Stromstärke der LED deutlich an. Das Epoxymaterial der LED-Linsenkuppe trübt sich im Laufe der Zeit ein und führt zur Verringerung der Lichtintensität. Hydrolyseinstabile Phosphore können im Laufe der Zeit chemisch angegriffen werden und an Leuchtkraft verlieren.

3.3.2 Anwendungsgebiete

Neben dem Einsatz in phosphor converted (pc)-LEDs (Kapitel 3.4) gibt es für Seltenerd-dotierte Phosphore eine Reihe von anderen Einsatzmöglichkeiten, die im Folgenden kurz erwähnt werden sollen.

In Fluoreszenzlampen werden gängigerweise Seltenerd-Ionen als Aktivatoren eingesetzt. Phosphore, die im blauen Bereich emittieren (z.B. $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ oder $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}$) werden mit grünen Phosphoren ($\text{GdMgB}_5\text{O}_{10}:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ oder $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$) und roten Phosphoren ($\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$) zu weißen Fluoreszenzlampen kombiniert.^[78] Auch der gelbe YAG:Ce-Phosphor ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$) findet hier Einsatz.

Im Bereich der Röntgendetektoren finden blaue Phosphore wie $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$ (LSO) oder $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$ (LPS) Anwendung, die für die Positron Emission Tomography (PET) geeignet sind. Rote Phosphore wie $(\text{Y},\text{Gd})_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ oder grüne Phosphore ($\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Pr}^{3+}$; GOS) werden in der Computertomographie (CT) eingesetzt.^[9,79,80]

Im Informationszeitalter sind Displays wichtige Utensilien des täglichen Lebens. Dieser Bereich wird gegenwärtig weitgehend durch LCD- und PDP-Geräte abgedeckt. In letzteren werden Phosphore eingesetzt, die Vakuum-UV-Photonen, erzeugt durch Xe/Ne-Entladung (147 - 190 nm), in sichtbares Licht konvertieren. Heutzutage wird $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ als grüner Phosphor in den Plasmageräten eingesetzt und durch rote ($\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ und $(\text{Y,Gd})(\text{V,P})\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$) und blaue Komponenten ($\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ und $\text{Y}(\text{V,P})\text{O}_4$) ergänzt. PDP-Panels emittieren Licht und brauchen je nach benötigter Farbwiedergabe mehr oder weniger Strom. LCDs dagegen werden durchgängig mittels Hintergrundbeleuchtung bestrahlt und Farben sowie Hell-Dunkel-Zustände durch die Ausrichtung der Liquid-Crystals in den Pixel-Zellen gebildet. Daher benötigen diese Systeme gleich bleibende Energiemengen. Die Diskussion um den höheren Verbrauch eines der beiden Systeme wird seit längerem geführt. Tests zeigen jedoch, dass der Verbrauch von der Helligkeit des Bildes (PDP brauchen dann mehr Strom) abhängt und unterm Strich sich der Verbrauch beider Systeme nivelliert.

Ein großes Forschungsgebiet für großflächige Beleuchtung sind organic light emitting diodes (OLEDs). Diese bestehen aus ein oder mehreren halbleitenden organischen dünnen Filmen, die zwischen zwei Elektroden angebracht sind, von denen eine transparent sein muss. Durch Kombination von blauen OLEDs mit orange-roten Perylen-basierten und anorganischen Farbstoffen ($\text{Y}(\text{Gd})\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$), kann weißes Licht mit einem CRI von 88 bei einem CCT von 5000 K erzeugt werden (Down-conversion).^[9]

Vorteil sind die extrem dünnen Displays bei dieser Methode, die jedoch mit Quantenausbeuten zu kämpfen haben. So hat Sony kürzlich den ersten OLED-Fernseher (XEL-1) mit einer Displaytiefe von 3 mm und einer tausendfach schnelleren Reaktionszeit, verglichen mit LCDs, auf den Markt gebracht.^[81] Als Nachteil gilt hier jedoch bislang die schlechte Auflösung (unter DVD-Qualität).

3.4 LEDs

3.4.1 Weiße und farbige LEDs

Beleuchtung spielt eine zentrale Rolle im heutigen Leben. Gerade im Informationszeitalter sind effektive Beleuchtungsapplikationen wie Reklametafeln, Warnlichter oder Displays nicht mehr wegzudenken. *Holonyak Jr.* erfand im Jahre 1962 bei General Electric die erste (rote) LED. Im Laufe der 70er Jahre wurde das sichtbare Spektrum um grüne, gelbe und orangefarbene LEDs erweitert und diese vermehrt in Taschenrechnern oder Digitaluhren

eingesetzt. Dennoch waren sie für Beleuchtungsanwendungen zum einen wegen ihrer geringen Intensität und zum anderen aufgrund des Mangels an blauen Halbleiter-LEDs uninteressant. Mit der Entwicklung des Verfahrens zur p-Dotierung und somit der blauen GaN- bzw. InGaN-LED durch *Nakamura* im Jahre 1993 konnten diese Probleme beseitigt werden.^[10] Abbildung 3-11 zeigt den Aufbau einer modernen LED. Der Halbleiterchip selber stellt nur ein verhältnismäßig kleines Bauteil der LED dar.

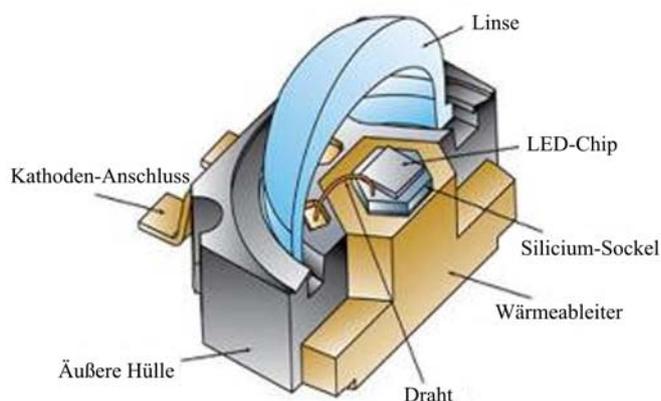
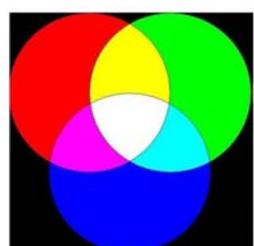


Abbildung 3-11: LUXEON®K2 Power LED.^[82]

Mit dem Vorhandensein von stabilen blauen und UV-LEDs konnte nun weißes Licht aus diesen Primär-LEDs gewonnen werden. Die Kombination von blau mit gelb-orangefarbenem Licht produziert bereits weißes Licht. Dieses besitzt jedoch einen niedrigen CRI, da der Rotanteil fehlt. Kombiniert man nun rote, grüne und blaue LEDs, können höhere CRI-Werte erzielt werden (Abbildung 3-12).



↓
Weißes Licht durch additive Farbmischung

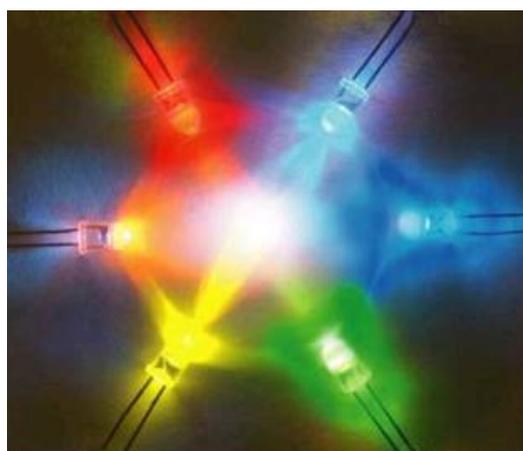


Abbildung 3-12: Schema zur Erzeugung von weißem Licht mittels additiver Farbmischung.^[83]

Der Brechungsindex der verwendeten Halbleitermaterialien ist größer eins, was zur Reflexion innerhalb des Materials führt. Durch spezielles Formen des Halbleiterchips (in eine

umgedrehte, gekappte Pyramide, Abbildung 3-13) konnten Reflexionen deutlich minimiert werden. Darüber hinaus wird unter dem LED-Chip ein reflektierendes Material angebracht, um Licht gezielt nach oben zu dirigieren.^[84]

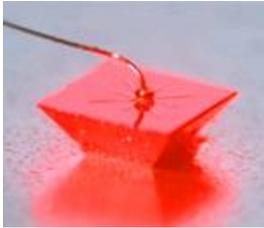


Abbildung 3-13: AllInGaP-LED, als umgedrehte, gekappte Pyramide geformt.^[9]

Als Nachteil erweist sich das TQ-Verhalten der Primär-LEDs (Abbildung 3-14). Für blaue bzw. UV-LEDs stellte sich InGaN als effizientes Material heraus. Im Bereich des grünen oder orange-gelben Farbspektrums ist jedoch ein deutlicher Effizienzverlust zu erkennen („Yellow Gap“). Dies liegt an dem zunehmenden Auftreten von Gitterdefekten mit steigendem Indium-Gehalt (im Falle des $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$). Als Substratmaterial für das Wachstum wird meistens Al_2O_3 verwendet, das jedoch einen „Mismatch“ von etwa 15 % aufweist. Die Werte in Abbildung 3-15 wurden bei Raumtemperatur gemessen. Bezieht man jedoch die Arbeitstemperatur einer LED mit ein (bis zu 150 °C), so besitzen diese Ausbeuten nur noch einen geringen Teil ihres ursprünglichen Wertes.

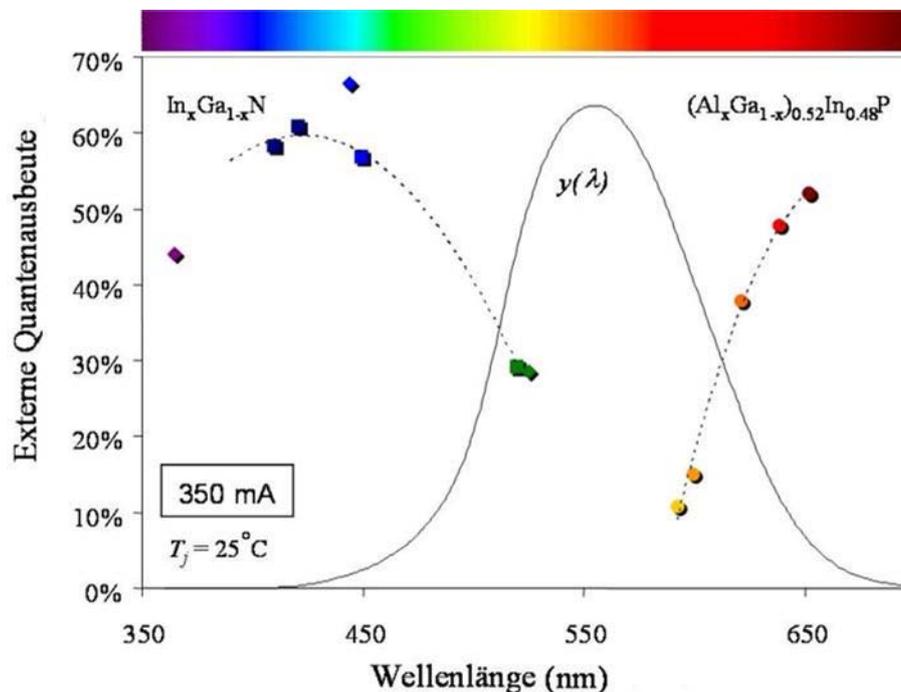


Abbildung 3-14: Effizienz von Primär-LEDs als Funktion der Wellenlänge bei RT. $y(\lambda)$ gibt die Augempfindlichkeitskurve des Menschen an.^[84]

3.4.2 Phosphor-converted LEDs (pc-LEDs)

Wie bereits erwähnt kann weißes Licht durch die Kombination von verschiedenfarbigen LEDs erzeugt werden. Diese RGB-LEDs ermöglichen genaue und dennoch flexible Farbmischungen, haben jedoch Schwächen auf Seiten der Haltbarkeit bzw. Effizienz. Heutzutage ist der gängige Weg zur Erzeugung von weißem Licht die Kombination aus InGaN-Halbleitern (Emission im blauen Bereich) und Phosphoren, die auf diesen Halbleitern als dünner Film aufgebracht werden. Dabei handelt es sich um 1-pc-LEDs, da ein lichtkonvertierender Phosphor auf dem Chip sitzt. Dies geschieht z. B. in der Kombination (In,Ga)N-Halbleiter und YAG:Ce³⁺-Phosphor. Letzterer nimmt das blaue Licht teilweise auf und konvertiert es in gelbes Licht. So erzeugt die LED zunächst kaltweißes Licht (CCT = 5000 - 7000 K) mittels Kombination aus blauem und gelbem Licht. Will man nun warmweißes Licht erzeugen, so verwendet man heutzutage (Y,Gd)₃Al₅O₁₂:Ce³⁺ (einen codotierten YAG:Ce³⁺-Phosphor) mit stärkerer Phosphor-Schichtdicke, die maßgeblichen Einfluss auf den CCT-Wert hat (vgl. auch Kapitel 6.5.6.1). Dies zeigt jedoch Auswirkungen auf den CRI-Wert, da die Verbindung dieser Phosphore keinen warmweißen Farbpunkt an der Planckschen Schwarzkörperkurve aufweist (fehlender Rotanteil) und die Bewegung in Richtung warmweißes Licht zu unnatürlicher Farbwiedergabe führt (Abbildung 3-15).^[9]

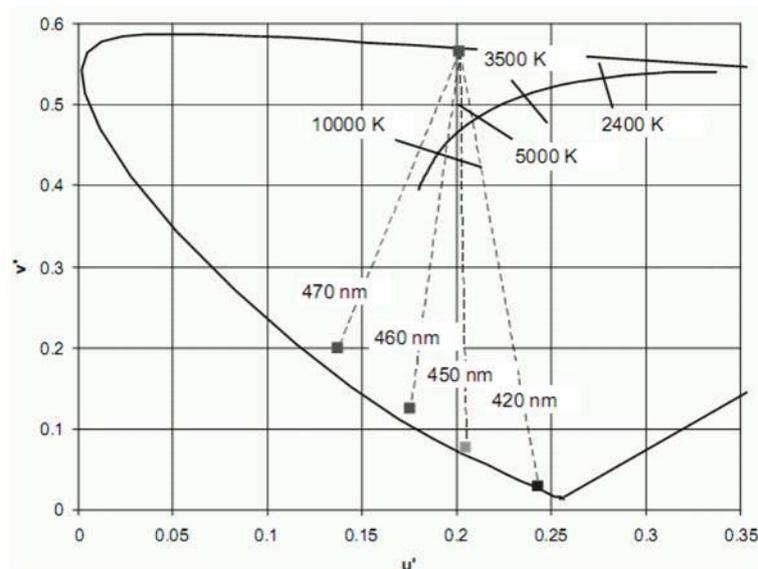


Abbildung 3-15: CIE-Diagramm der Kombination von blauen LEDs mit gelbem YAG:Ce³⁺. Nur Farbpunkte entlang der gestrichelten Linien (verschiedene blaue LEDs) können realisiert werden (je nach Dicke des Phosphors).^[85]

Um warmweißes Licht hoher Qualität (hohe CRI-Werte) zu erzeugen, ist daher eine Rotkomponente im Falle des YAG:Ce³⁺ nötig.

Die Verwendung einer blauen Primär-LED mit zwei Phosphoren (2-pc-LED) deckt einen weitaus größeren Bereich des sichtbaren Lichtes ab. So eignet sich z. B. die Kombination von InGaN mit grünen ($\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$) und orange-roten ($\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$) Phosphoren, um warmweißes Licht hoher Qualität zu erzeugen (Abbildung 3-16).^[32] Warmweißes Licht mit einem CRI-Wert um die 85 in Verbindung mit stabilen Phosphoren (Nitridosilicaten) stellt eine vielversprechende Kombination dar.

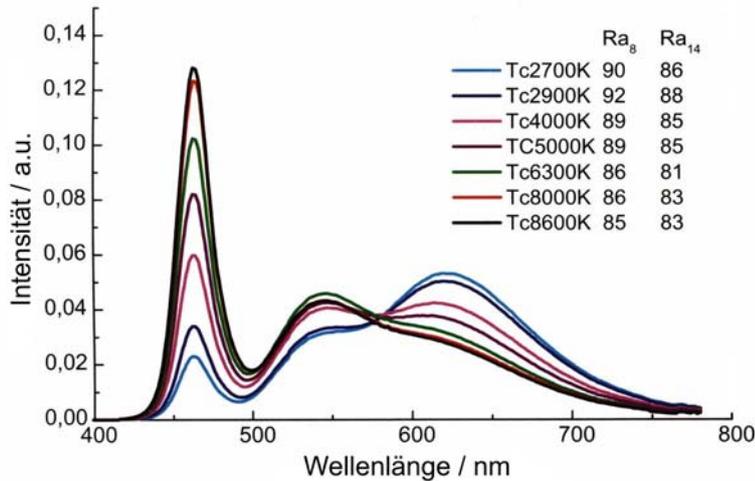


Abbildung 3-16: Emissionsspektren und CRI-Werte von weißen pc-LEDs mit $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ und $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$.^[9]

Durch den Einsatz von $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$, einem Tief-Rotemitter kann der CRI-Wert sogar noch weiter erhöht werden.^[9]

Auch die Verwendung von UV-emittierenden LEDs in Kombination mit blauen, grünen und roten Phosphoren ist ein Weg zur Erzeugung von warmweißem Licht (3-pc-LED). Ein Überblick über vielversprechende Phosphore ist in Kapitel 6.2 gegeben.

Betrachtet man die Leistungsstärke heutiger LEDs, so ist eine deutliche Steigerung in Richtung der Halogenlampen bzw. darüber hinweg zu beobachten. Dies belegt bereits der Einsatz in Frontscheinwerfern in der Automobilindustrie, wie am oberen rechten Ende der Abbildung 3-17 zu erkennen ist. TFFC („Thin Film Flip Chip“) bezieht sich dabei auf ein spezielles Verfahren zur Herstellung von LED-Chips, bei denen das Substrat vollständig abgehoben wird (vgl. Kapitel 6.5.6.2).^[86]

Weiterhin besitzen moderne, leistungsstarke, weiße LEDs eine sehr lange Lebensdauer, die heute von den Herstellern mit bis zu 45.000 Stunden (Philips MASTER LED) garantiert wird. Glühlampen halten typischerweise 2.000 Stunden, die besten Halogenlampen in etwa 3.000 - 4000 Stunden (MASTERClassic Baureihe).^[87]

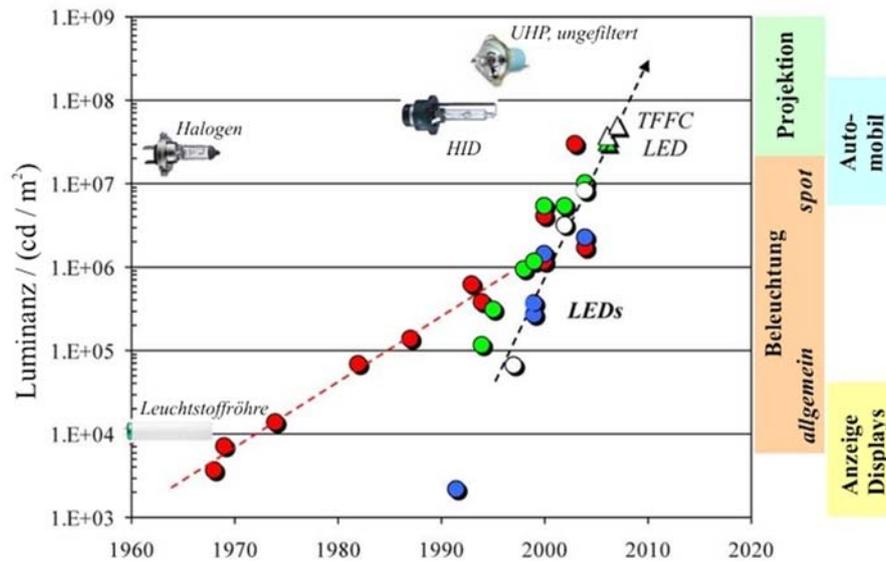


Abbildung 3-17: Leuchtdichteentwicklung von LEDs im Vergleich zu konventionellen Leuchtmitteln. Benötigte Leuchtdichten für spezielle Anwendungen sind rechts dargestellt.^[84]

Bereits heute sind LEDs langfristig eine günstigere Investition im Vergleich zu herkömmlichen Leuchtmitteln. Die relativ hohen Stückpreise verhindern jedoch in normalen Haushalten das Umschwenken auf diese Lichttechnologie. Daher ist es ein großes Anliegen der Industrie, Preise zu senken und LEDs somit für den häuslichen Gebrauch attraktiver zu machen. Ferner sind LEDs sehr robust, gerade etwa in Autos halten sie Erschütterungen hervorragend stand. In Kombination mit ihrem deutlich geringeren Energieverbrauch und ihrer guten Lichtausbeute stellen sie die Beleuchtungsquelle der Zukunft dar.

4 Lanthanoid-dioxy-monocarbodiimide

4.1 Molekulare Precursoren

Bei festkörperchemischen Reaktionen handelt es sich im Allgemeinen um fest-fest Reaktionen, bei denen Parameter wie Diffusionsgeschwindigkeit und Partikelgröße eine wichtige Rolle spielen. Dies verlangt eine gute Durchmischung der Edukte sowie häufig hohe Reaktionstemperaturen von über 1500 °C, so z. B. bei der Synthese von Nitridosilicaten wie $M_2Si_5N_8$ oder $MSi_2O_2N_2$ mit $M = Ca, Sr, Ba, Eu$.^[21,88-92] Eine erfolgreiche Methode um die Reaktivität zu erhöhen und Synthesetemperaturen zu senken ist die Verwendung von Flussmitteln wie Salzschnmelzen (z. B. $LiCl/KCl$; vgl. Kapitel 4.5.2).^[93,94] Diese erhöhen die Diffusion der Edukte innerhalb der Salzschnmelze und somit meist die Reaktivität der Reaktionspartner. Gleichzeitig können bei eutektischen Gemengen tiefere Schmelztemperaturen erreicht werden. Ein Nachteil dieser Methode ist die mögliche Einbringung von Verunreinigungen durch den Flux selbst. Das Entfernen (meist Auswaschen oder Sublimieren) des Flussmittels kann bei luftempfindlichen oder thermisch labilen Proben ebenfalls Probleme bereiten. Gerade im Bereich der Metallnitride und ternären Nitride hat daher die Verwendung von Metallschnmelzen wie flüssigem Natrium oder Lithium eine breite Anwendung gefunden (vgl. Kapitel 7.1).^[95,96]

Um hohe Synthesetemperaturen zu umgehen bzw. die Synthese neuer oder schwer zugänglicher Festkörperverbindungen zu ermöglichen, werden häufig molekulare Vorläuferverbindungen, so genannte Precursoren, eingesetzt.^[97-100] Neben der möglichen Synthese von neuen Materialien bieten diese Precursoren Zugang zu tieferen Reaktionstemperaturen und damit verbundenen Möglichkeiten zur Modifizierung von Materialeigenschaften bereits bekannter Verbindungen (vgl. Kapitel 6.3). Hierbei gilt folgende Faustregel: Je instabiler bzw. empfindlicher ein Precursor, desto höher ist im Allgemeinen seine Reaktivität. Besonders geeignet sind Verbindungen, die sich bei thermischer Behandlung in situ in ein Edukt der zu synthetisierenden Verbindung zersetzen. Durch diesen Schritt wird das Edukt in einer sehr reaktiven Form erzeugt und kann somit direkt umgesetzt werden. Ferner sollten diese Vorläuferverbindungen z. B. bei Nitridosilicat-Synthesen keine Verunreinigungen wie Sauerstoff oder Halogenide mit sich bringen. Precursoren, deren Zersetzung ausschließlich zur Bildung gasförmiger Nebenprodukte führt, sind daher besonders geeignet. Eine genaue

Untersuchung des thermischen Verhaltens dieser Verbindungen ist somit unerlässlich (vgl. Kapitel 5.2).

Die Synthese und Charakterisierung von derartigen Precursoren nimmt eine wichtige Stellung in dieser Arbeit ein. Vor allem die Verwendung von überkritischen Lösemitteln zur Synthese von neuen bzw. schwer zugänglichen molekularen Vorläuferverbindungen stellt einen zentralen Aspekt dar. Besonderes Augenmerk wurde ferner auf deren Reaktionsverhalten und Einsatz in festkörperchemischen Umsetzungen zur Synthese neuer bzw. optimierter Materialien gelegt.

4.2 Lanthanoid-dioxy-monocarbodiimide

Das System der O/C/N-haltigen Lanthanoid-Verbindungen bestand bis 2006 ausschließlich aus Lanthanoid-dioxy-monocarbodiimiden ($\text{Ln}_2\text{O}_2\text{CN}_2$; $\text{Ln} = \text{La} - \text{Gd}$).^[101,102] Diese Verbindungen kristallisieren in zwei Strukturtypen, wobei $\text{La}_2\text{O}_2\text{CN}_2$ tetragonale Symmetrie besitzt und Lanthan von vier Sauerstoffatomen und vier Stickstoffatomen koordiniert wird. Die entsprechenden Verbindungen mit kleineren Seltenerdmetallen kristallisieren dagegen trigonal wobei die Ionen von vier Sauerstoff- und drei Stickstoffatomen umgeben sind. Diese Verbindungsklasse wurden 1995 von *Hashimoto et al.* entdeckt und auf Grund ihrer strukturellen Verwandtschaft zu anerkannten Leuchtstoffen (Lumineszenzmaterialien) in den letzten Jahre intensiv untersucht.^[103-106] Die Untersuchungen fanden zunächst an Eu-dotiertem $\text{La}_2\text{O}_2\text{CN}_2$ statt, da das Vorliegen von $[\text{La}_2\text{O}_2]^{2+}$ -Schichten von besonderem Interesse war.^[107] Im Jahre 2006 gelang es mit Hilfe einer Sol-Gel-Synthese optische Untersuchungen an Eu-dotiertem $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{CN}_2$ durchzuführen.^[108] Über kleinere Seltenerd-Metalle wie z.B. Y oder Dy - Lu in dieser Verbindungsklasse gab es bis vor kurzem keine Berichte. Erst Untersuchungen der Metathese-Reaktion von Lithiumcyanamid mit Lanthanoidchloriden bzw. Lanthanoidoxychloriden ergaben weitere Einblicke in das System Ln/C/N sowie Ln/O/C/N. *Meyer et al.* synthetisierten auf diesem Wege $\text{Y}_2\text{O}_2\text{CN}_2$ sowie $\text{La}_2\text{O}(\text{CN}_2)_2$, eine neue Strukturvariante im System La/O/C/N.^[109,110] Die reinen Lanthanoidcarbodiimide $\text{Ln}_2(\text{CN}_2)_3$ konnten ebenfalls auf diesem Wege zum ersten Mal erhalten werden.^[111,112] Die Reaktionen wurden meist in Gegenwart von geeigneten Flussmitteln (z.B. LiCl/KCl) durchgeführt und erweiterten das Spektrum auf halogenidhaltige Verbindungen (z.B. LaCN_2Cl , $\text{La}_2(\text{CN}_2)\text{NCl}$).^[93,94] Die Darstellung unter Verwendung von geschlossenen Ampullen ist allerdings oft mit der Problematik der Phasenreinheit behaftet und der daraus resultierenden Schwierigkeit, ausreichende Probenmengen für Fluoreszenzmessungen zu erhalten. Durch die

Verwendung von Single-Source-Precursoren ist man zum einen in der Lage, diese Probleme zu umgehen. Zum anderen eröffnet sich die Möglichkeit der Synthese von metastabilen Phasen, die mit klassischen Festkörpermethode nicht zugänglich sind.^[32,97,98,100,113-115] Aktuelle Ergebnisse auf dem Gebiet der Nebengruppencarbondiimide (CoCN_2 , NiCN_2 und CuCN_2)^[116] verdeutlichen das wachsende Interesse an diesen nitrido- und oxonitrido-basierten Materialien.

4.3 Vorarbeiten

Ergebnisse auf diesem Gebiet wurden im Rahmen eines Schwerpunktprogramms der deutschen Forschungsgemeinschaft (SPP 1166) erhalten. Das Projekt wurde in unserer Arbeitsgruppe von *Baisch* im Jahre 2003 gestartet und seit 2004 von der DFG gefördert. Anschließend wurde das Projekt im weiteren Verlauf in Zusammenarbeit mit *Pagano*^[117] bearbeitet.

Eigene Vorarbeiten wurden bereits während der Bachelor- und Masterarbeit durchgeführt. Diese sollen hier nur als Einleitung kurze Erwähnung finden, um die Weiterentwicklung, Weiterförderung und den Abschluss dieses Projektes zu verdeutlichen. Ziel war die Darstellung neuer O/C/N- und C/N-haltiger Festkörper ausgehend von ebenfalls zu entwickelnden hochreaktiven lanthanoidhaltigen molekularen Vorläuferverbindungen. Letztere sollten gut zugänglich, phasenrein zu synthetisieren und vollständig charakterisierbar sein. Als geeignete Verbindungen erwiesen sich Cp_3Ln -Komplexe (Cp = Cyclopentadienyl), da durch deren weitere Umsetzung mit Ammoniak und anschließende Pyrolyse gut charakterisierbare molekulare Precursoren synthetisiert werden konnten (Gleichungen 4-1 und 4-2).^[41,118]



Die Synthese dieser, zwar in der Literatur erwähnten, jedoch bis zu Beginn des Projektes wenig charakterisierten Ammin- und Amido-Cyclopentadienyl-Komplexe bildete somit einen Schwerpunkt unserer Precursorforschung.^[119-125] So konnte erfolgreich eine Reihe hochreaktiver Organometallverbindungen der Zusammensetzung Cp_3LnNH_3 und $[\text{Cp}_2\text{LnNH}_2]_2$ (Ln = Sm, Gd, Dy, Ho, Er, Yb) dargestellt werden.^[41,126] Umfangreiche röntgenographische Untersuchungen an Einkristallen und Pulvern wurden erstmals an diesen Verbindungen durchgeführt und zeigten interessante Strukturvarianten. Sowohl Ammin- (Ln = Gd, Dy, Ho, Er) als

auch Amidokomplexe ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}$) kristallisieren, je nach Wahl des Lanthanoids, in unterschiedlichen Raumgruppen.^[126]

In der laufenden Förderperiode wurden Ln-N-Precursoren intensiv auf ihre Reaktion mit unterschiedlichen Reaktionsgasen untersucht. Um eine Carboxylierung des N-haltigen Liganden zu verhindern, wurde versucht, CO_2 direkt in die N-H-Bindung von Aminen zu insertieren. Darüber hinaus konnten Umlagerungen, wie sie bei der Carboxylierung von $\text{Ln}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ beobachtet worden sind, durch die Verwendung von Cp-Ln-Komplexen vermieden werden.^[127] Als besonders geeignet erwiesen sich dabei Metallocen-Komplexe, da diese elektronenreichen Organometall-Verbindungen unsubstituierte Carbamato-Liganden stabilisieren sollten. Insbesondere wurden verschiedene Möglichkeiten zur Fixierung von CO_2 in Ammin- und Amido-Komplexen (Cp_3LnNH_3 und $[\text{Cp}_2\text{LnNH}_2]_2$) erforscht. Hierzu wurden Reaktionen im Gasstrom durchgeführt, Carboxylierungsprodukte als röntgenamorphe Festkörper erhalten und mittels Elementaranalyse, Thermoanalytik und IR-Spektroskopie charakterisiert.^[41]

4.4 Umsetzungen in überkritischem CO_2 ($sc\text{CO}_2$)

4.4.1 Einleitung

Überkritische Lösemittel finden seit geraumer Zeit breite Anwendung für Lösemittel-extraktionen in der analytischen Chemie. In der aktuellen Forschung werden sie als neuartige Reaktionsmedien eingesetzt und finden darüber hinaus Verwendung in der chemischen Industrie.^[128-130] Am so genannten kritischen Punkt gehen die Phasen flüssig und gasförmig in ein „überkritisches Fluid“ über. Überkritische Gase zeigen daher flüssigkeitsähnliche Dichten und haben somit das Lösungsvermögen einer Flüssigkeit, während sie gleichzeitig gasähnliche Viskositäten aufweisen.^[130] Dies ist von Vorteil, da relativ geringe Änderungen der Temperatur und des Druckes signifikante Veränderungen der Viskosität und Dichte zur Folge haben und eine Reihe an neuen Reaktionsbedingungen einfach zugänglich ist.^[131] Obwohl eine Vielzahl an überkritischen Lösemitteln bekannt ist, wird überkritisches CO_2 ($sc\text{CO}_2$) am häufigsten verwendet (Abbildung 4-1).

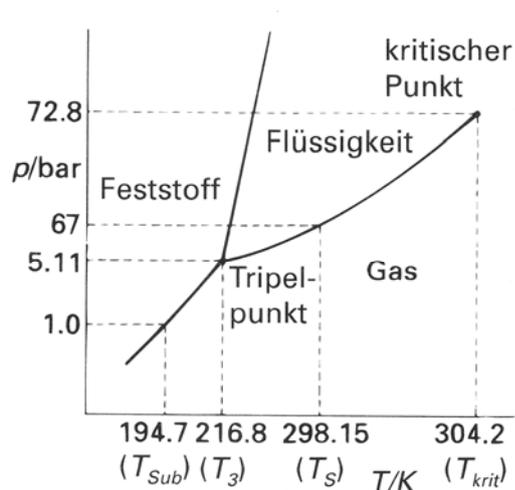
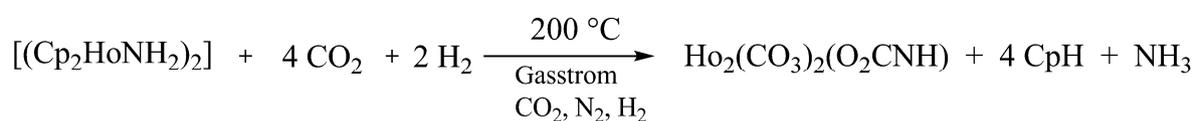


Abbildung 4-1: Zustandsdiagramm von Kohlendioxid.^[132]

Zum einen wird CO_2 bereits bei 31.0°C und 73.8 bar überkritisch und stellt somit ein vergleichsweise mildes Medium für Umsetzungen dar, was vor allem für thermolabile Verbindungen von großem Vorteil ist.^[133] Zum anderen ist CO_2 nicht entzündbar und, da es in vielen industriellen Prozessen als Nebenprodukt anfällt, billig und gut verfügbar.

In chemischen Reaktionen besitzt scCO_2 die Eigenschaften eines aprotischen Lösemittels. Aktuelle Untersuchungen zeigen, dass im Bezug auf das mikroskopische Löseverhalten CO_2 sowohl als schwache Lewis-Säure als auch als Lewis-Base fungieren könnte. Es besitzt darüber hinaus sowohl polare als auch unpolare Eigenschaften.^[134]

Über die Bildung von Carbamaten an organischen Molekülen bei der Reaktion von Aminen in scCO_2 wurde von *Danheiser* berichtet.^[131] Daher erschien diese Art der Umsetzung als geeignet, um durch Reaktion der Stickstoff-Funktion der Cp_3LnNH_3 (Ln-NH_3) sowie $[(\text{Cp}_2\text{LnNH}_2)_2]$ (Ln-NH_2)-Komplexe eine Insertion in die Ln-N Bindung zu erhalten. Erste Untersuchungen des Reaktionsverhaltens wurden an Ho-NH_2 zunächst im CO_2/N_2 -Strom durchgeführt (Gleichung 4-3).^[118]



(Gl. 4-3)

Diese Umsetzung verdeutlicht den sehr hohen Sauerstoffeinbau pro Metallatom bei 200°C . Dies ist auf die inhomogenen Reaktionsbedingungen bei heterogenen Fest-Gas-Umsetzungen zurückzuführen.

4.4.2 Umsetzungen von $[(Cp_2ErNH_2)_2]$ in $scCO_2$

Um homogenere Carboxylierungs-Bedingungen und niedrigere Synthesetemperaturen zu ermöglichen, wurden Umsetzungen von $[(Cp_2ErNH_2)_2]$ in überkritischem CO_2 durchgeführt. Diese wurden in Bezug auf unterschiedliche CO_2 -Insertionsprodukte in Abhängigkeit der Synthesetemperatur hin genauer untersucht.

Für die Umsetzungen mit $scCO_2$ wurde ein Autoklav der Firma Parr verwendet (Versuchsaufbau siehe Kapitel 2.1.8). Es wurden ca. 40 - 60 g CO_2 in den Behälter bei $-78\text{ }^\circ C$ einkondensiert. Anschließend wurde der Haupthahn des Autoklaven verschlossen, die Gaszufuhr beendet und der Druckbehälter unter strenger Überwachung auf Raumtemperatur erwärmt, wobei ein Innendruck von $< 300\text{ bar}$ aufrechterhalten wurde. Blieb der Druck konstant, wurde anschließend langsam auf die gewünschte Temperatur erhitzt.

Er-NH₂ wurde bei Temperaturen von 50 und 150 °C umgesetzt. Die IR-Spektren der erhaltenen Carboxylierungsprodukte sowie von Ammoniumcarbamat^[118] sind in Abbildung 4-2 dargestellt.

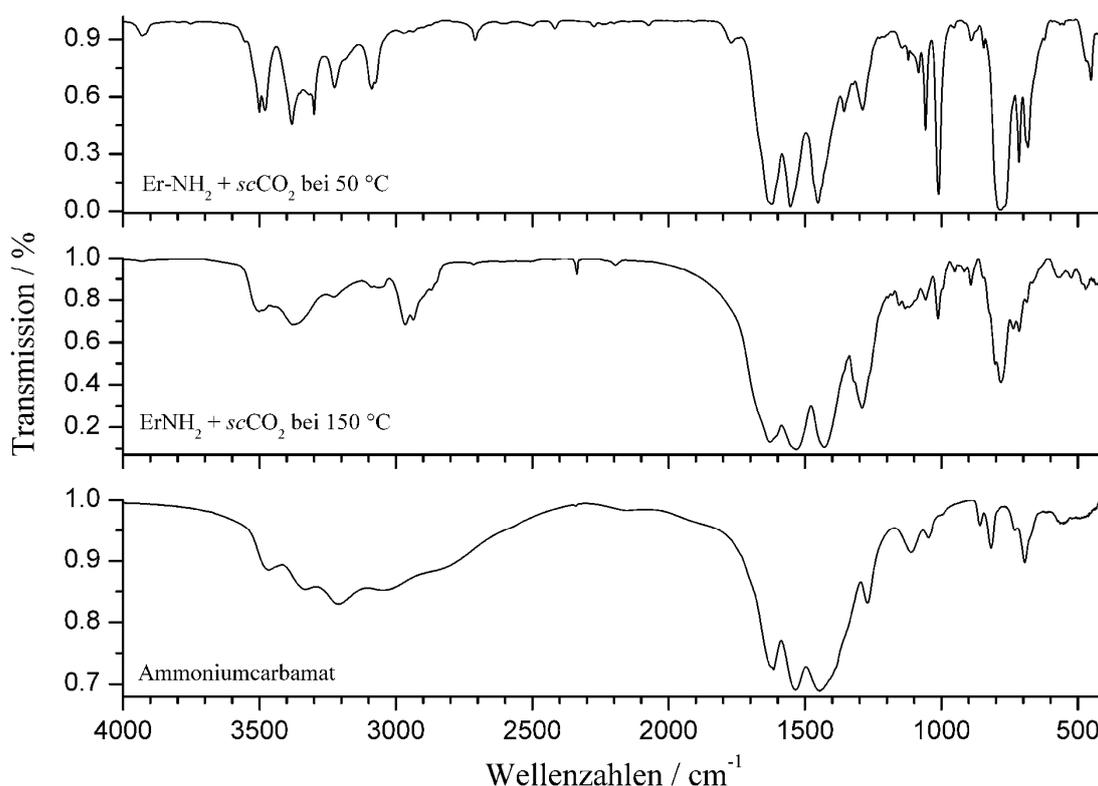
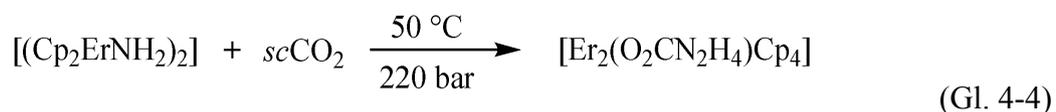


Abbildung 4-2: IR-Spektren der Carboxylierungsprodukte von Er-NH₂ nach Reaktion mit überkritischem CO_2 (oben: $T=50\text{ }^\circ C$, $p=220\text{ bar}$; mitte: $T=150\text{ }^\circ C$, $p=220\text{ bar}$), unten: IR-Spektrum von Ammoniumcarbamat.

Das Carboxylierungsprodukt der Umsetzung bei 50 °C zeigt die typischen Schwingungen der Cp-Ringe bei 3088, 3070, 1357, 1010, 783 und 773 cm^{-1} .^[122,135] Diese lassen auf den Erhalt

der Cp-Liganden schließen, was auf die milden Reaktionsbedingungen zurückzuführen ist und den Unterschied zu heterogenen Fest-Gas-Umsetzungen verdeutlicht. Das Schwingungsspektrum des Carboxylierungsprodukts bei 150 °C zeigt eine deutliche Verminderung der Cp-Schwingungsbanden bei 1013 und 782 cm⁻¹. Der Einbau von CO₂ in die Er-Cp-Bindung führt zu einer Vergrößerung des Er-C-Abstandes und damit zur Abnahme der out of plane- und in plane wagging-Schwingungen bei 1013 und 782 cm⁻¹. Eine analoge Insertion von CO₂ in eine Ln-C Bindung konnte von *Evans* et al. beobachtet werden.^[136] Die Verbreiterung der C-H- und N-H-Banden im Bereich zwischen 3400 and 2900 cm⁻¹ könnte auf verbrückende Liganden zurückzuführen sein und ist ein Hinweis auf die Bildung eines polymeren Produktes. Ein Vergleich der drei IR-Spektren zeigt deutliche Analogien der starken Absorptionen im Bereich von 1650 und 1400 cm⁻¹. Diese stammen von C=O- und C=N-Gruppen und lassen auf Grund ihrer nahezu identischen Bandenform auf die Bildung von Carbamat-Verbindungen schließen.^[137]

Elementaranalysen der Carboxylierungsprodukte zeigen den Einbau von CO₂ in die Lanthanoid-Precursoren und belegen bei einer Synthesetemperatur von 50 °C den Einbau von einem Äquivalent CO₂ pro Amido-Dimer. Die resultierende Formel kann ausgehend von dem molaren Verhältnis Er/O/C/N/H = 2/2/21/2/24 mit [Er₂(O₂CN₂H₄)Cp₄] beschrieben werden (Gleichung 4-4).



Carboxylierungen bei 150 °C zeigen mit 5 Äquivalenten CO₂ pro Amido-Dimer einen erhöhten CO₂-Einbau und ergeben (mit dem molaren Verhältnis Er/O/C/N/H = 2/10/25/2/24) die mögliche Summenformel [Er₂{(O₂CNH₂)₂}(CO₂)₃Cp₄].

Diese Untersuchungen machen die Abhängigkeit des CO₂-Einbaus von der Temperatur bei gleich bleibendem Druck deutlich. Die Insertion eines CO₂-Moleküls bei 50 °C führt zu Precursoren, bei denen das Lanthanoid trotz Koordination von Sauerstoff seine Reaktivität beibehält. Die Carboxylierungen bei 150 °C zeigen dagegen den vollständigen Einbau von CO₂ bei gleichzeitiger Absättigung des Metalls.

Vergleicht man diese Umsetzungen mit den oben beschriebenen heterogenen Fest-Gas-Carboxylierungen (Gleichung 4-3), die zur Bildung von Carbonato-Komplexen führen, so ist eine deutliche Analogie zur Carboxylierung bei 150 °C zu erkennen. Die Variation der Aggregatzustände des eingesetzten CO₂ (gasförmig, überkritisch) ermöglicht somit die

Steuerung des Einbaus von CO₂ in die Ln-N Bindung und die selektive Bildung von Lanthanoid-Carbamat-Verbindungen.^[138]

4.5 Abbau zu Lanthanoid-dioxy-monocarbodiimiden

4.5.1 Thermisches Verhalten von [Er₂(O₂CN₂H₄)Cp₄]

Das Pyrolyseverhalten des Monocarboxylierungs-Produktes [Er₂(O₂CN₂H₄)Cp₄] wurde mittels gekoppelter TG/DTA und Massenspektroskopie in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe *Schleid* (Institut für Anorganische Chemie, Stuttgart) untersucht, um gasförmige Abbauprodukte näher bestimmen zu können. Die Messungen wurden unter Heliumatmosphäre durchgeführt, wobei nach erfolgter Pyrolyse ein amorphes Zersetzungsprodukt erhalten wurde. Im Gegensatz dazu ergaben Pyrolysen im NH₃-Strom ein kristallines Produkt, ein Hinweis auf die Notwendigkeit einer reduzierenden Atmosphäre während des Abbaus der Carbamat-Precursoren. Dennoch konnten wichtige Informationen über deren Zersetzung gewonnen werden. Im gesamten Bereich von 50 bis 500 °C wurde die kontinuierliche Abgabe von CO₂ als Pyrolyseprodukt beobachtet. Ein starkes Signal des Ionenflusses bei einem Onset von 122 °C und einem Peak bei 147 °C konnte dem Abbau und Verlust der Cp-Ringe zugeordnet werden. Somit entsteht nach einem schnellen und kompletten Abbau der Cp-Ringe ein Rückstand, der kontinuierlich CO₂ abgibt, sofern die Zersetzung unter einer nicht reduzierenden Atmosphäre stattfindet.

DSC-Messungen (Heizrate 5 °C·min⁻¹) an [Er₂(O₂CN₂H₄)Cp₄] in kaltverschweißten Aluminiumbehältern zeigen zwei schwache Signale bei 166 und 200 °C sowie ein breites endothermes Signal bei 233 °C (Abbildung 4-3). Letzteres kann dem Verlust der Cp-Ringe zugeordnet werden. Analog den DTA/TG Messungen kann auch hier ein schneller und kompletter Abbau beobachtet werden. Die höhere Abbautemperatur resultiert aus den unterschiedlichen Druckverhältnissen des geschlossenen Aluminiumtiegels im Vergleich zum offenen System der TG-Messung.

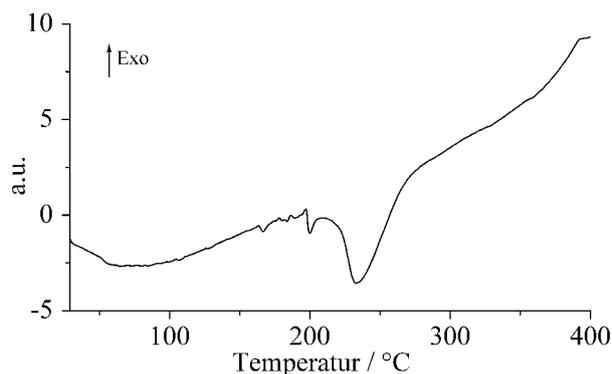


Abbildung 4-3: DSC-Messung von [Er₂(O₂CN₂H₄)Cp₄] von RT - 400 °C. Das starke endotherme Signal bei 233 °C kann dem Verlust der Cp-Ringe zugeordnet werden.

4.5.2 Pyrolyse zu $\text{Er}_2\text{O}_2\text{CN}_2$

Wie in Kapitel 4.5.1 erwähnt bildet sich aus $[\text{Er}_2(\text{O}_2\text{CN}_2\text{H}_4)\text{Cp}_4]$ unter Inertgas-Atmosphäre ein amorphes Pyrolyseprodukt. Um einen vollständigen Abbau der Cp-Ringe zu gewährleisten und ein kristallines Reaktionsprodukt zu erhalten, wurde im NH_3 -Strom erhitzt. NH_3 wurde an einer speziellen Anlage (Kapitel 2.1.3) zuvor über Natrium und Kalium kondensiert, um Wasserspuren zu entfernen. Nach Pyrolyse bei $250\text{ }^\circ\text{C}$ ist ein deutlicher Masseverlust des Eduktes zu verzeichnen, der im Einklang mit durchgeführten DSC-Messungen liegt. Das bei dieser Temperatur erhaltene Zwischenprodukt konnte daraufhin bei einer Temperatur von $700\text{ }^\circ\text{C}$ zu Erbium-dioxy-monocarbodiimid weiter abgebaut werden. Erst der Einsatz eines LiCl/KCl-Fluxes, ermöglichte analog zu den Untersuchungen an Lanthanoid-Carbodiimiden,^[93,110,111] die Bildung von bislang unbekanntem, phasenreinen $\text{Er}_2\text{O}_2\text{CN}_2$ in guter Kristallinität. Hierbei wurde zunächst der Komplex bei $250\text{ }^\circ\text{C}$ umgesetzt, um die vollständige Abspaltung der Cp-Ringe zu gewährleisten, das Zwischenprodukt anschließend mit LiCl/KCl-Flux vermischt und bei $700\text{ }^\circ\text{C}$ umgesetzt. REM-Aufnahmen des (nach Auswaschen des Flussmittels) grau-lilafarbenen Produktes zeigen die Bildung von hexagonalen Plättchen. (Abbildung 4-4).

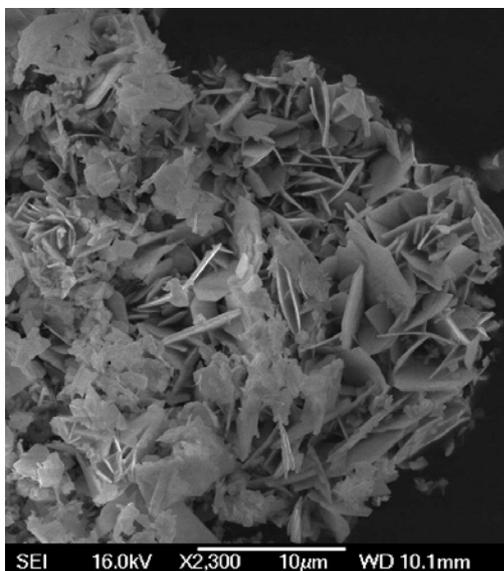


Abbildung 4-4: REM-Aufnahme von $\text{Er}_2\text{O}_2\text{CN}_2$.

4.5.3 Rietveld-Verfeinerung und Struktur von $\text{Er}_2\text{O}_2\text{CN}_2$

$\text{Er}_2\text{O}_2\text{CN}_2$ kristallisiert isotyp zu $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{CN}_2$ ($\text{Ln} = \text{Ce} - \text{Gd}$) in der trigonalen Raumgruppe $P\bar{3}m1$. Die Kristallstruktur konnte mittels Pulverdiffraktometrie und Rietveld-Methoden isotyp zu $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{CN}_2$ verfeinert werden.^[102] Abbildung 4-5 zeigt das Diagramm der Rietveld-

Verfeinerung, Details sind in den Tabellen 4-1 und 4-2 zusammengefasst. Aufgrund der Massendifferenz zwischen Erbium und der Carbodiimid-Einheit konnte keine verlässliche Aussage über die C-N Bindung getroffen werden. Daher wurde der Bindungsabstand auf 122 pm festgesetzt.

Tabelle 4-1: Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung von $\text{Er}_2\text{O}_2\text{CN}_2$.

| | |
|--|--|
| Summenformel | $\text{Er}_2\text{O}_2\text{CN}_2$ |
| Molmasse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ | 406.54 |
| Kristallsystem | trigonal |
| Raumgruppe | $P\bar{3}m1$ (Nr. 164) |
| Gitterparameter / pm | $a = 367.440(5)$, $c = 813.371(17)$ |
| Zellvolumen / 10^6 pm^3 | 95.104(3) |
| Formeleinheiten Z pro Zelle | 1 |
| röntgenographische Dichte ρ / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ | 7.10 |
| Diffraktometer | STOE STADI P |
| Strahlung / pm, Monochr. | $\text{Cu-K}\alpha_1$ ($\lambda = 154.06$), Quarz |
| Messtemperatur / K | 293(2) |
| Messbereich / ° | 3 - 35.02 |
| Anzahl Datenpunkte | 6412 |
| Anzahl beobachteter Reflexe | 21 |
| Parameter | 7 |
| Programm | GSAS ^[139] |
| Gütefaktoren | $R_p = 0.0382$, $R_p = 0.0531$ (background) $wR_p = 0.0588$, $wR_p = 0.1293$ (background) $R_F^2 = 0.0879$ $\chi^2 = 3.188$ |

Tabelle 4-2: Verfeinerte Ortsparameter (Er, O) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{iso} (in Å^2) von $\text{Er}_2\text{O}_2\text{CN}_2$. Die isotropen Auslenkungsparameter von O, C, N wurden auf demselben Wert gehalten, jedoch isotrop verfeinert; Standardabweichungen in Klammern.

| Atom | Wyckoff-Position | x | y | z | U_{iso} |
|------|------------------|-----|-----|------------|------------------|
| Er | $2d$ | 1/3 | 2/3 | 0.1765(2) | 0.0380(6) |
| O | $2d$ | 1/3 | 2/3 | 0.8842(11) | 0.025 |
| C | $1b$ | 0 | 0 | 1/2 | 0.025 |
| N | $2c$ | 0 | 0 | 0.3503 | 0.025 |

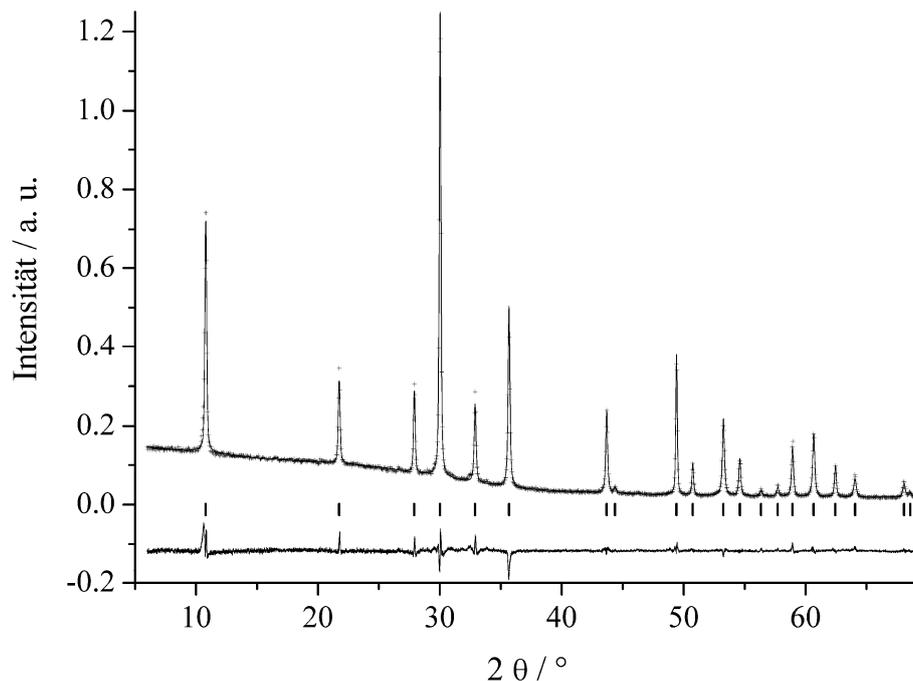


Abbildung 4-5: Rietveld-Verfeinerung von $\text{Er}_2\text{O}_2\text{CN}_2$. Beobachtetes (Kreuze) und berechnetes (Linien) Pulverdiffraktogramm sowie Differenzprofil sind mit den erlaubten Reflexpositionen für $\text{Er}_2\text{O}_2\text{CN}_2$ angegeben.

Abbildung 4-6 zeigt die Kristallstruktur von $\text{Er}_2\text{O}_2\text{CN}_2$. Die Struktur der $\text{Er}_2\text{O}_2^{2+}$ -Schichten ist ähnlich zu denen in trigonalem oder hexagonalem $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{CO}_3$),^[102] wobei die Er-Atome etwas nach außen über die Sauerstoffebene der $\text{Er}_2\text{O}_2^{2+}$ -Schichten hinausstehen. Die $\text{Er}_2\text{O}_2^{2+}$ -Schichten liegen senkrecht zur c -Achse, während die CN_2^{2-} -Ionen parallel zur c -Achse verlaufen. Die Sauerstoffatome sind tetraedrisch von Er^{3+} -Ionen umgeben, letztere 7-fach von vier Sauerstoff- und drei Stickstoffatomen koordiniert.

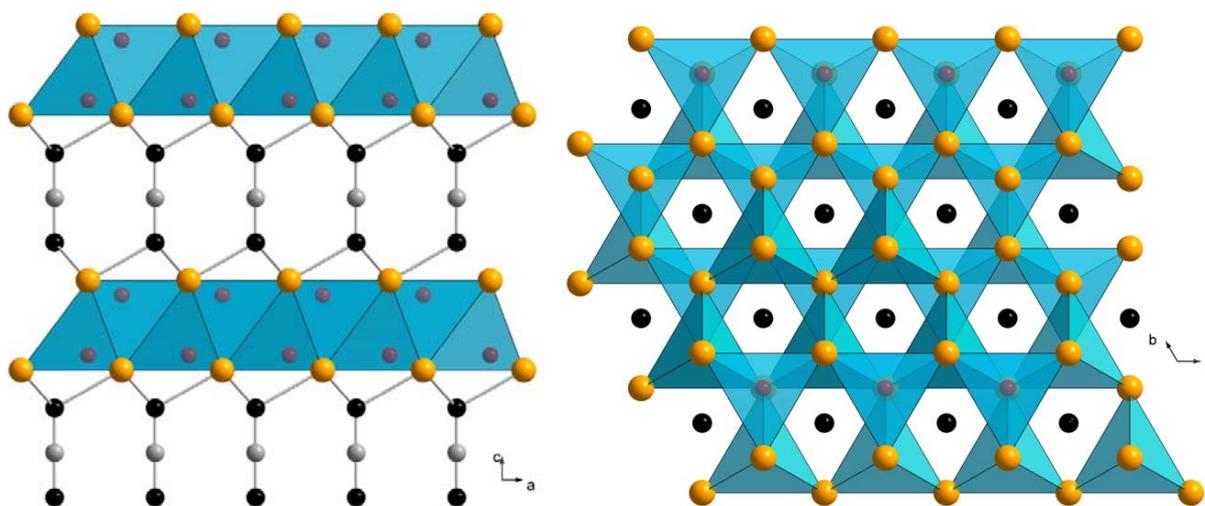


Abbildung 4-6: Kristallstruktur von $\text{Er}_2\text{O}_2\text{CN}_2$. Links: Blick entlang der b -Achse, die $\text{Er}_2\text{O}_2^{2+}$ -Schichten stehen senkrecht zur c -Achse, während CN_2^{2-} -Ionen parallel zur c -Achse verlaufen. OEr_4 -Tetraeder (blau); Er orange, O rot, C grau, N schwarz. Rechts: Blick auf $\text{Er}_2\text{O}_2^{2+}$ -Schichten entlang der CN_2^{2-} -Kanäle.

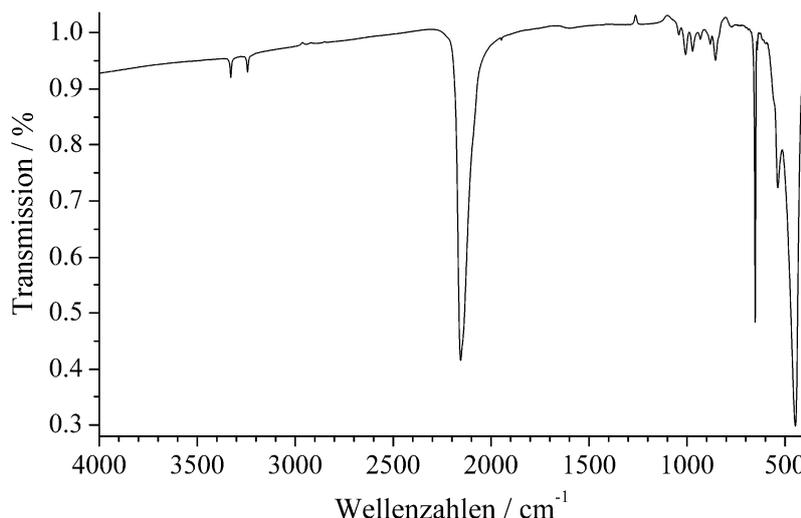
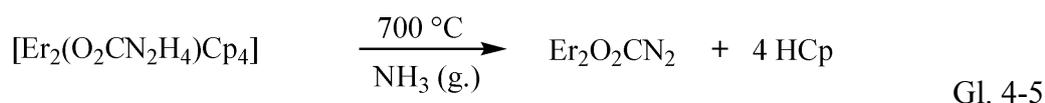


Abbildung 4-7: IR-Spektrum von $\text{Er}_2\text{O}_2\text{CN}_2$.

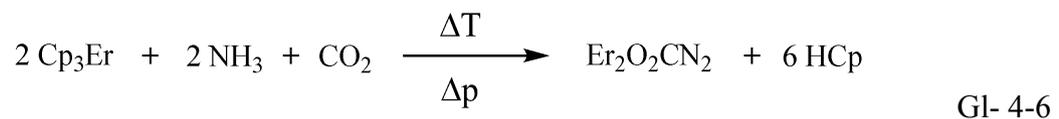
Schwingungsspektroskopische Untersuchungen von $\text{Er}_2\text{O}_2\text{CN}_2$ zeigen die typischen Absorptionsbanden für Carbodiimide bei $\nu_{\text{as}} = 2157$ und $\nu_{\text{s}} = 652 \text{ cm}^{-1}$ (Abbildung 4-7). Vergleicht man diese Banden mit denen der frühen Lanthanoid-dioxy-monocarbodiimide,^[102] so fällt ein Anstieg der Schwingungsfrequenz der ν_{as} -Schwingungsbande bei kleineren Kationen auf. Dieser Effekt konnte ebenfalls bei den Erdalkali-Carbodiimiden beobachtet werden und ist auf die reziproke Beziehung der Polarisierung des Stickstoffatoms und der Größe der Kationen zurückzuführen. Diese Polarisierung vermindert die Abstoßung der freien Elektronenpaare des Stickstoffs und schwächt somit die antibindenden Wechselwirkungen. Eine Stabilisierung der C-N Bindung ist daher zu erwarten.^[138,140,141]

Elementaranalysen, durchgeführt im Mikroanalytischen Labor Pascher in Remagen, zeigen das Vorliegen eines phasenreinen Produktes mit dem molaren Verhältnis $\text{Er}/\text{O}/\text{C}/\text{N} = 2/2/1/2$. Es ist somit gelungen, die Cp-Ringe vollends abzuspalten und das System dadurch zur stärkeren Vernetzung zu zwingen. Der gezielte Einbau von einem CO_2 -Molekül pro Er-Amido-Dimer führt darüber hinaus zu einer Vororganisation am Metallzentrum, welche die Voraussetzung für die Umsetzung zu $\text{Er}_2\text{O}_2\text{CN}_2$ schafft (Gleichung 4-5). Man kann daher bei $[\text{Er}_2(\text{O}_2\text{CN}_2\text{H}_4)\text{Cp}_4]$ von einem single-source-Precursor für das entsprechende Dioxy-monocarbodiimid sprechen.



Diese Ergebnisse untermauern die Bedeutung der hier verwendeten Lanthanoid-Cyclopentadienyl-Komplexe als Precursoren in der Festkörpersynthese, da diese Lanthanoid-

Verbindungen trotz Abschirmung durch Cp-Liganden genügend Platz am Metall besitzen, um dort gezielt Umsetzungen durchzuführen. Berücksichtigt man die eingangs erwähnten Vorarbeiten der laufenden Förderperiode, die umfangreiche Charakterisierung dieser Selten-Erd-Cp-Komplexe, so kann ausgehend von Cp_3Er folgende Gesamtgleichung formuliert werden (Gleichung 4-6).



Der gesamte Reaktionsweg läuft hierbei über vier Stufen ab, wobei keine weiteren Reaktionspartner außer NH_3 und CO_2 nötig sind. Die Ausbeute von $\text{Er}_2\text{O}_2\text{CN}_2$ nach vier Reaktionsschritten (Gl. 4-1, 4-2, 4-4, 4-5) beträgt 25.6 %. Die Triebkraft kann eindeutig der Oxophilie der Lanthanoid-Ionen zugeordnet werden.

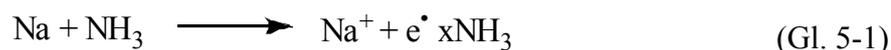
Die jeweils gut charakterisierten Zwischenstufen der Ammoniakat-Addukte sowie Amido-Dimere können darüber hinaus mittels Sublimation hochrein erhalten werden. Die Gesamtgleichung macht ferner deutlich, dass CO_2 , gezielt insertiert, in weiteren Festkörperumsetzungen eingesetzt und so als C/O-Donor im fest vororganisierten molaren Verhältnis von 1:2 in single-source-Precursoren nutzbar gemacht werden kann. Entscheidend ist die Wahl der Aggregatzustände der eingesetzten Reaktionsgase. Wird CO_2 gasförmig oder bei zu hohen Temperaturen eingesetzt, so addiert sich übermäßig viel davon an den Komplex. Dies hat zur Folge, dass bei dem folgenden Abbauschritt der Sauerstoffüberschuss am Lanthanoid zu den entsprechenden Oxiden führt.

Die gewonnenen Synthese-Erfahrungen mit überkritischen Medien wurden im Folgenden auf das Reaktionsmedium Ammoniak übertragen, um weitere single-source-Precursoren, einsetzbar in festkörperchemischen Reaktionen, darzustellen. Der Fokus wurde dabei auf die Synthese und Umsetzung von molekularen Vorläufern für reaktives Nitridmaterial bzw. für Nitridosilicate gelegt.

5 Molekulare Nitrid-Precursoren

5.1 Flüssiges ($\text{NH}_3(\text{l.})$) und überkritisches Ammoniak (scNH_3)

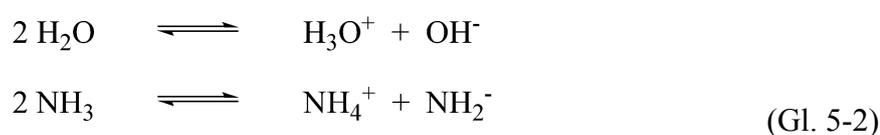
Die ersten Synthesen in flüssigem NH_3 wurden bereits 1863 von *Weyl* durchgeführt.^[142] Die Entdeckung der blauen Lösungen der Alkalimetalle in flüssigem NH_3 brachte intensive Untersuchungen im System Metall-Ammoniak mit sich. So lösen sich sowohl Alkali- und Erdalkalimetalle als auch manche Lanthanoide (Yb, Eu) bereits unter Normaldruck in flüssigem Ammoniak.^[143-146] Die Bildung von solvatisierten Elektronen und Farbzentren ist dabei für die charakteristische blaue Farbe verantwortlich (Gleichung 5-1).^[147] Da für verschiedene Metalle gleiche Absorptionsspektren vorliegen, belegt dies die Absorption ausschließlich durch die gelösten Elektronen.



Reaktionen in Ammoniak können prinzipiell drei Klassen zugeordnet werden:

- (1) Ammonolyse, eine Substitutionsreaktion ähnlich der Hydrolyse bei Wasser
- (2) Additionsreaktion "Ammonierung" analog der Hydrierung
- (3) Redox-Reaktionen, bei denen Ammoniak als dreibasige Säure fungiert.

Da NH_3 analog zu H_2O Wasserstoffbrückenbindungen ausbildet, besitzt es einen Schmelz- (-77.7°C) und Siedepunkt (-33.5°C), der nicht weit unter 0°C liegt. Viele physikalische Eigenschaften wie Dissoziation und der Verlauf der Dielektrizitätskonstanten ähneln sich in H_2O und NH_3 , was die Zuordnung von letzterem zu den nicht-wässrigen, ionisierenden, wasserähnlichen Lösungsmitteln erlaubt.^[142,148] Dies hat die Ausbildung von Säuren und Basen zur Folge. OH^- -Ionen in Wasser entsprechen NH_2^- -Ionen in Ammoniak, analog ist NH_4^+ das Pendant zu H_3O^+ in Wasser (Gleichung 5-2).



Im Vergleich zu Wasser (vgl. Tabelle 5-1) ist Ammoniak weniger polar und weniger protisch, dennoch sind einige anorganische Verbindungen darin löslich. So ist es zum Beispiel möglich, in ammoniakhaltigen Lösemitteln Komponenten zu lösen, die in Wasser nicht stabil sind.^[145]

Tabelle 5-1: Vergleich von Ammoniak und Wasser.^[149]

| Eigenschaft | Ammoniak | Wasser |
|------------------------------|------------------------------|-------------------------------|
| Siedepunkt / °C | -33.4 | 100 |
| Schmelzpunkt / °C | -77.7 | 0 |
| kritische Temperatur / °C | 132.5 | 374.3 |
| kritischer Druck / bar | 113 | 221 |
| Dichte / g/ml | 0.68 (-33 °C) | 0.96 (100 °C) |
| Dielektrizitäts-Konstante | 22 (-33 °C) | 80 (0 °C) |
| Dipolmoment, Debye Einheiten | 1.46 | 1.84 |
| Base | NH ₂ ⁻ | OH ⁻ |
| Säure | NH ₄ ⁺ | H ₃ O ⁺ |

Das Phasendiagramm von Wasser weist eine Anomalie in der Schmelzdruckkurve (negative Steigung) auf, die bei Ammoniak nicht zu beobachten ist. Ammoniak lässt sich bei 8 - 9 bar verflüssigen und besitzt einen Tripelpunkt bei -77.71 °C und 60.77 bar. Der kritische Punkt liegt mit 132.5 °C und 112.8 bar deutlich tiefer als bei Wasser ($T_c = 374.3$ °C und $p_c = 221$ bar). Im überkritischen Bereich weist Ammoniak vergleichbare physikalische Eigenschaften wie überkritisches Wasser auf.^[150] Dennoch ist der Umgang im Vergleich etwas schwieriger, da Ammoniak bei gleicher Füllmenge und Temperatur deutlich höhere Drücke als Wasser ausbildet.^[145]

Wie *Bochniak* et al. gezeigt haben, lassen sich Selektivität und Ausbeuten in überkritischen Fluiden drastisch erhöhen.^[151] Ferner ermöglichen Ammoniak-basierte Lösemittel die Synthese einer Vielzahl an Wasser-instabilen Verbindungen.^[145] Darüber hinaus konnte bewiesen werden, dass sich die dynamische Viskosität in überkritischen Fluiden gegenüber dem normalen Aggregatzustand stark erniedrigt und diffusionskontrollierte Reaktionen somit deutlich schneller ablaufen.^[148]

Grundlegende Pionierarbeiten der ammonothermalen Synthese wurden in den 60er Jahren von *Jacobs* in Dortmund durchgeführt. Die Gruppe stellte z. B. verschiedene Erdalkaliamide aus überkritischem und flüssigem Ammoniak dar.^[152-154] Bis vor kurzem wurde in Deutschland

kaum noch systematische Forschung auf diesem Gebiet betrieben. Die Züchtung von GaN-Einkristallen mittels ammonothermalen Methoden analog der hydrothermalen Züchtung von Al_2O_3 -Kristallen^[155] hat das Interesse an dieser Synthesemethode wieder entfacht.^[145,156-158]

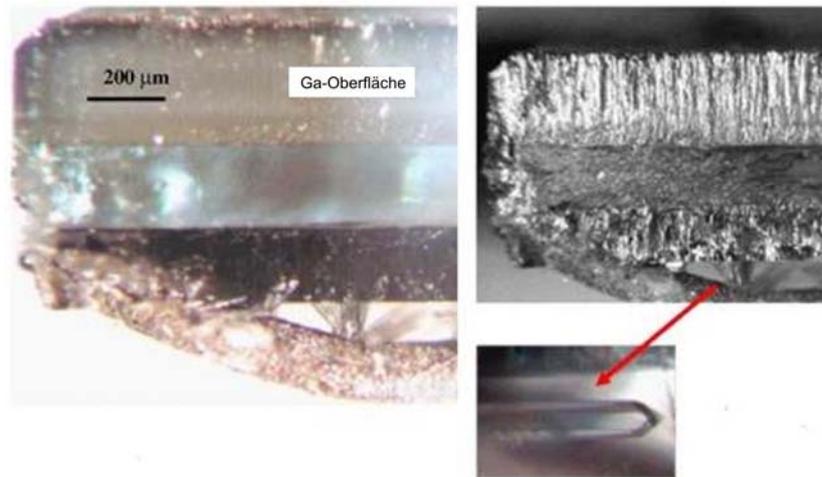


Abbildung 5-1: Ammonothermal gewachsener GaN-Einkristall unter der Verwendung von polykristallinem GaN als „Nährstoff“ und GaN aus HVPT (hydride vapor phase epitaxy) als Impfkristall.^[145]

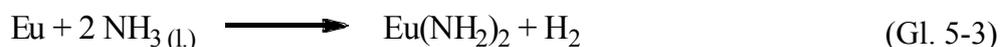
Dennoch ist die Synthese von Bulk-Kristalliten mit hoher Qualität und einer Größe von einigen Millimetern bislang eine große Herausforderung (Abbildung 5-1). Es können zwar Kristalle mit guter Materialqualität gezüchtet werden, jedoch mit geringen Wachstumsraten von $10 \mu\text{m}/\text{Tag}$.^[156] Ferner sind größere Mengen an hochqualitativen GaN-Einkristallen als Substrat für homoepitaxiales Wachstum nötig. Dies macht den Bedarf an Forschung innerhalb dieses Systems und den evtl. involvierten Komponenten wie Metallamiden als Mineralisatoren deutlich.

5.2 Metallamide

Wie eingangs erwähnt, bieten Precursoren eine Reihe von Vorteilen und Möglichkeiten in der Festkörperchemie. Im Laufe dieser Arbeit wurde die Synthese und Verwendung von Metallamiden untersucht, erstmals für festkörperchemische Umsetzungen im Bereich der Nitridosilicate verwendet und etabliert. Hierfür waren große Anforderungen an die möglichst vollständige und phasenreine Synthese dieser Precursoren gestellt. Metallamide eignen sich für den Einsatz im System der Nitridosilicate besonders gut, da sie sich thermisch vollständig zu reaktiven Nitridmaterialien zersetzen lassen.

5.2.1 Synthese von Metallamiden

Die Löslichkeit von Erdalkalimetallen und Seltenerdmetallen wie Europium und Ytterbium in Ammoniak ist gut erforscht. So entsteht bei der Oxidation der elektropositiven Metalle neben Wasserstoff zunächst das zweiwertige Kation.^[146,159] Das Diamid des Europiums wurde mit dieser Methode 1956 erstmals von *Warf* und *Korst* in flüssigem Ammoniak hergestellt (Gleichung 5-3).^[160,161]



$\text{Eu}(\text{NH}_2)_2$ liegt in einer tiefblauen Lösung aus solvatisierten Elektronen vor und kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $I4_1/amd$. Über die Reaktion der Alkalimetalle in flüssigem Ammoniak zu den entsprechenden Diamiden wurden in den 60er Jahren eingehend von *Juza* et al. berichtet.^[162] In den folgenden Jahren untersuchte die Gruppe um *Juza* eine Reihe von weiteren Metallen wie La, Gd, Sc^[163] und Y^[164] in Bezug auf ihre Reaktivität mit Ammoniak und die Struktur der gebildeten Amide. Die Erdalkaliamide dagegen wurden erst einige Zeit später systematisch charakterisiert.^[165]

Die Synthese der Metallamide in flüssigem Ammoniak (im Folgenden analog zu *Senker* et al. Flüssig-Route genannt)^[165] wurde für die Erdalkalimetalle Sr, Ba und das Seltenerdmetall Europium näher untersucht und soll in den folgenden Kapiteln mit der Synthese in überkritischem Ammoniak ($sc\text{NH}_3$ -Route) verglichen werden.

5.2.1.1 Synthese von $\text{Eu}(\text{NH}_2)_2$ in $\text{NH}_3(l)$ und $sc\text{NH}_3$

Metallamide sind sehr luft- und hydrolyseempfindlich und müssen daher unter strengen Schutzgasbedingungen gehandhabt werden. Daher erfolgte die Einwaage der Edukte sowie die Präparation der Produkte stets in der Glovebox.

1.6 g (10.5 mmol) Eu-Metall wurden in einem Schlenkrohr vorgelegt und etwa 20 mL Ammoniak bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ (Trockeneis/Aceton-Kühlung) aufkondensiert. Die blaue Lösung wurde bei $-52\text{ }^\circ\text{C}$ für 5 d gerührt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und Abdampfen des überschüssigen Ammoniaks konnte ein braunes Pulver erhalten werden.

Die Umsetzung mit überkritischem Ammoniak wurde in einem Parr Autoklaven wie in Kapitel 2.1.8 beschrieben durchgeführt. Bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ wurde 15 min NH_3 in den Behälter einkondensiert. Nach erfolgter Kondensation wurde der Haupthahn des Autoklaven verschlossen, die Gaszufuhr beendet und der Autoklav auf Raumtemperatur erwärmt. Ein leichter Druckanstieg auf etwa 7 bar (100 psi) konnte beobachtet werden. Anschließend wurde langsam auf $150\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt und bei einem Druck von 300 bar (~ 4350 psi) 5 d umgesetzt. Nach erfolgter Reaktion wurde der Autoklav an eine Vollglasschutzgasanlage angeschlossen, überschüssiges Ammoniak über ein Quecksilber-Überdruckventil abgelassen, der Behälter evakuiert und mit Argon geflutet. Es konnte ein leuchtend orangefarbenes Pulver erhalten werden (Abbildung 5-2).

Beide Pulver wurden mittels schwingungsspektroskopischer sowie röntgenographischer Methoden untersucht (Abbildungen 5-3 und 5-4).



Abbildung 5-2: $\text{Eu}(\text{NH}_2)_2$: dargestellt in $\text{NH}_3(l)$ ($-52\text{ }^\circ\text{C}$, 5 d, links); dargestellt aus $sc\text{NH}_3$ ($150\text{ }^\circ\text{C}$, 300 bar, 5 d, rechts).

Die Pulverdiffraktogramme zeigen die vollständigere Umsetzung des Eu-Metalls zu Eu-Diamid bei der Umsetzung in überkritischem Ammoniak. Geringe Oxid-Verunreinigungen des eingesetzten Europiummetalls können jedoch auch hier erkannt werden, ein Hinweis auf die Hydrolyseempfindlichkeit dieser Amide. Dennoch sind im Gegensatz zur Flüssig-Route weder EuH_2 noch Reste von nicht umgesetztem Europium zu erkennen, was neben der Farbe, für eine weitaus vollständigere Reaktion spricht.^[166]

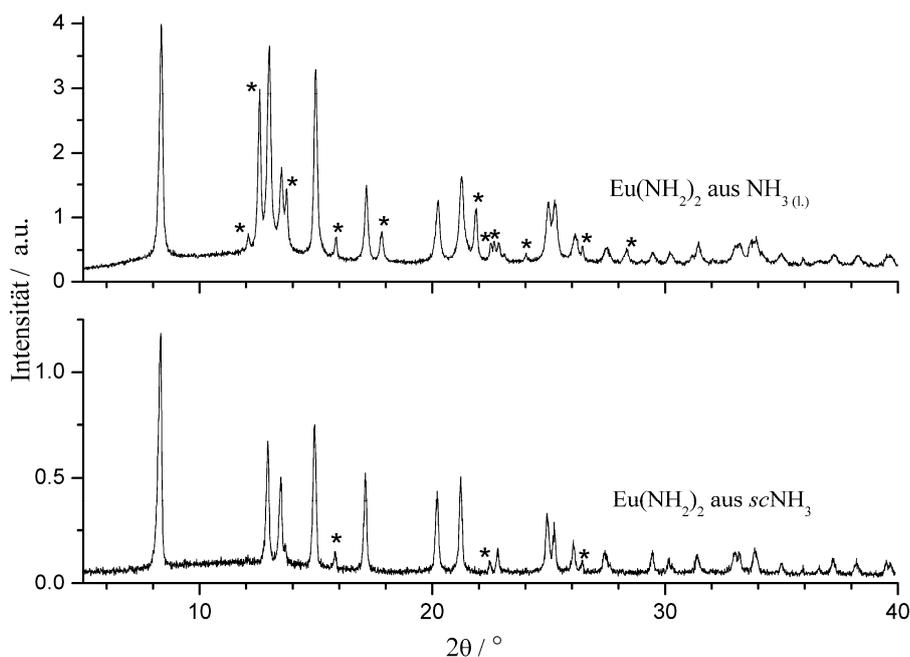


Abbildung 5-3: Pulverdiffraktogramm von $\text{Eu}(\text{NH}_2)_2$; oben: dargestellt aus $\text{NH}_3(l)$ (-52 °C , 5 d); unten: dargestellt aus $sc\text{NH}_3$ (150 °C , 300 bar, 5 d). Die Sternchen (*) kennzeichnen Europiumoxid, Europiummetall und EuH_2 .

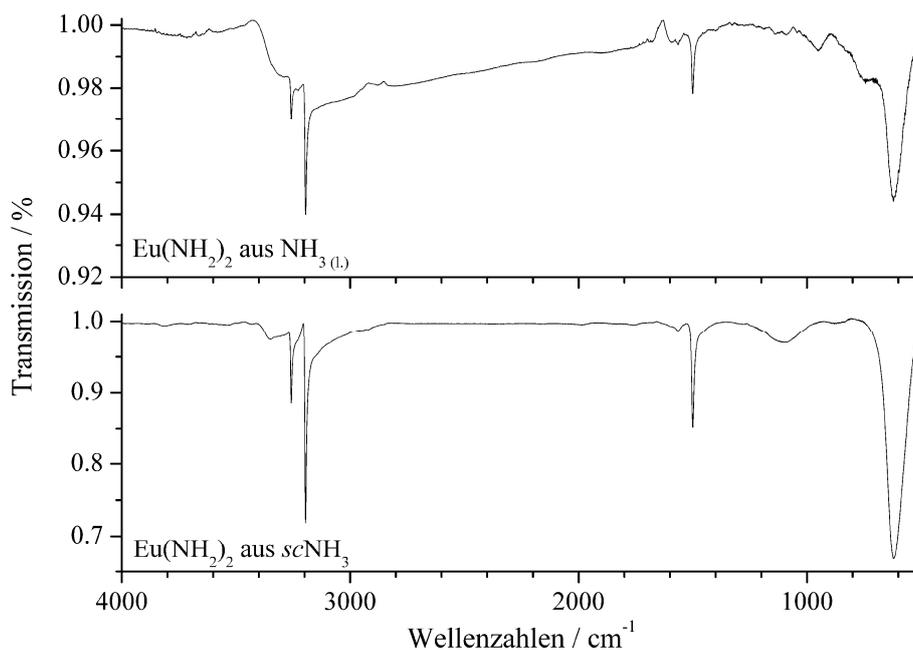


Abbildung 5-4: IR-Spektren von $\text{Eu}(\text{NH}_2)_2$; oben: dargestellt aus $\text{NH}_3(l)$ (-52 °C , 5 d); unten: dargestellt aus $sc\text{NH}_3$ (150 °C , 300 bar, 5 d).

Die vollständige Umsetzung des Eu-Metalls in überkritischem Ammoniak unterstreichen die schwingungsspektroskopischen Untersuchungen, bei denen ein wesentlich geringerer Untergrund im Falle des $\text{Eu}(\text{NH}_2)_2$ der $sc\text{NH}_3$ -Route zu erkennen ist. Die Schwingungen der N-H-Gruppen können in beiden Spektren erkannt werden (N-H-Streckschwingung bei 3258 und 3195 cm^{-1} ; N-H-Deformationsschwingung bei 1500 cm^{-1}) und belegen somit die Bildung der Amide.^[167] Ferner machen die Intensitäten der Banden (die Skala der beiden IR-

Messungen variiert sehr stark) den vollständigeren Umsatz der $scNH_3$ -Umsetzung deutlich. Die Synthese mittels $scNH_3$ -Route bringt einige Vorteile mit sich. So ist neben einer vollständigeren und schnelleren Umsetzung auch bessere Kontrolle gegeben, da kein offener bzw. an ein Überdruckventil angeschlossener Aufbau gewählt werden muss. Darüber hinaus kann die Ansatzgröße durch die Verwendung des Autoklaven deutlich erhöht werden. Synthesen im Bereich von 5-10 g Metall als Edukt sind realisierbar, da das Metall während der Ammonolyse durchreagiert und schließlich als Pulver vorliegt. Analoge Synthesestrategien werden z. B. im Bereich der Hydrierung von Metallen angewendet.^[168]

5.2.1.2 Synthese von Erdalkaliamiden

Die Umsetzungen von Erdalkalimetallen in flüssigem und überkritischem Ammoniak wurden analog der Umsetzung mit dem Seltenerdmetall Europium durchgeführt. Unter Normaldruck verläuft die Reaktion eines Erdalkalimetalls mit flüssigem NH_3 jedoch sehr langsam. Bei gleichen Umsatzzeiten mittels Flüssig-Route in Ammoniak konnte im Falle von Barium eine unvollständigere Reaktion festgestellt werden. Zwischenzeitliches Verreiben und erneutes Einkondensieren zeigte selbst nach Reaktionszeiten über 10 d keine vollständige Umsetzung zum Amid. Darüber hinaus fallen die Amide meist mikrokristallin oder amorph an.^[145] Die langen Umsatzzeiten können durch Verwendung von $scNH_3$ (300 bar; 150 °C) auf einige Tage gesenkt werden. Leichter löslich in flüssigem NH_3 ist Strontium.^[162] Das Amid des Strontiums kristallisiert analog zum Europiumdiamid^[166] isotyp in der Anatas-Struktur,^[159] das Bariumamid dagegen kristallisiert monoklin.^[162,169] Bei den Erdalkaliamiden handelt es sich um farblose Pulver. Pulverdiffraktogramm sowie Schwingungsspektrum des erhaltenen $Sr(NH_2)_2$ sind in Abbildung 5-5 dargestellt.

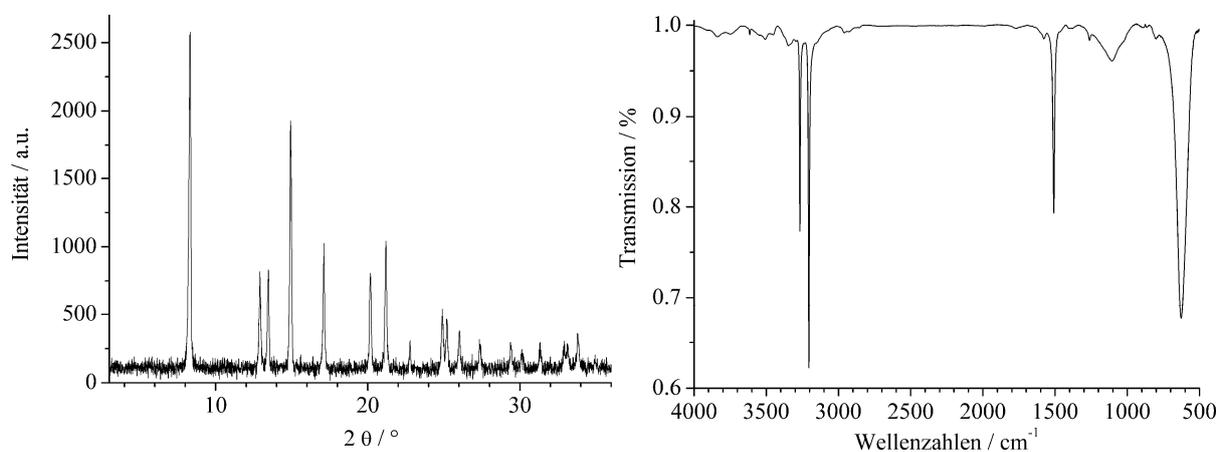


Abbildung 5-5: Links: Pulverdiffraktogramm (Mo $K\alpha_1$; abgezogener Untergrund) von $Sr(NH_2)_2$; rechts: IR-Spektrum von $Sr(NH_2)_2$.

Das Pulverdiffraktogramm zeigt die vollständige Umsetzung des Strontiummetalls und die Bildung von röntgenreinem $\text{Sr}(\text{NH}_2)_2$. Es konnten keine Verunreinigungen von Strontiummetall oder -oxid gefunden werden, was auf die geringere Oxophilie im Vergleich zu den Seltenerdmetallen zurückzuführen ist. Das IR-Spektrum bestätigt die Bildung des Amides, erkennbar an den N-H-Banden bei 3267 und 3205 cm^{-1} (N-H-Streckschwingung) und 1509 cm^{-1} (N-H-Deformationsschwingung).^[167] Analoge Synthesebeobachtungen konnten ebenfalls im Falle von Magnesium, Calcium und Barium gemacht werden. Abbildung 5-6 zeigt stellvertretend das IR-Spektrum von $\text{Ba}(\text{NH}_2)_2$. Hier können analog zu $\text{Sr}(\text{NH}_2)_2$ N-H-Streck- und Deformationsschwingungen erkannt werden (3245 und 3198 cm^{-1} bzw. 1545 und 1516 cm^{-1}).

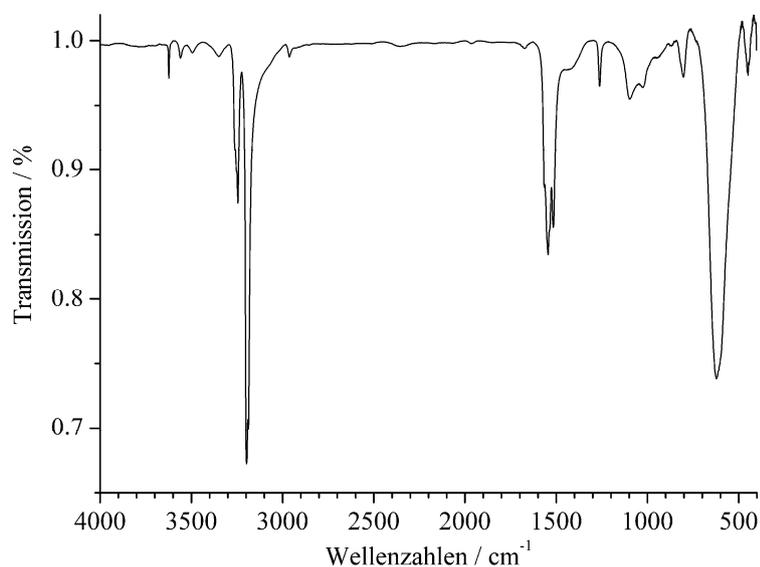


Abbildung 5-6: IR-Spektrum von $\text{Ba}(\text{NH}_2)_2$.

Im Bereich der Erdalkaliamide zeigt sich sehr deutlich, dass diese am effizientesten mittels $sc\text{NH}_3$ -Route synthetisiert werden können. So kann bei 300 bar und 150 °C nach 4 - 5 d bereits eine vollständige Umsetzung ohne metallische Reste erreicht werden. Ausnahme bildet Magnesium, welches nach 4 d verrieben und weitere 4 d in $sc\text{NH}_3$ umgesetzt wurde.

5.2.1.3 Synthese von gemischten Metallamiden

Die bereits erwähnte analoge Synthese der Alkali- und Seltenerd-Metallamide wurde in folgenden Umsetzungen verwendet, um gemischte Amide mit fest definierten Zusammensetzungen zu synthetisieren. Ziel war hierbei die Darstellung reaktiver Precursoren mit zwei oder drei verschiedenen Metall-Kationen, die ein analoges Reaktionsverhalten zu den einfachen Metallamiden aufweisen und im Gramm-Maßstab zugänglich sind. Man kann bei

dieser lösungsbasierten Precursor-Route von einem ammonothermalen Gegenstück zu bekannten Sol-Gel Prozessen sprechen, da sie eine einheitliche Lösung der Edukte ermöglicht und anschließend das „vermischte“ Produkt ausfällt.^[170] Bei der Synthese der gemischten Metallamide wurden die Metalle im molaren Verhältnis Ba : Sr = 3 : 1 und mit 1 % Eu dotiert eingesetzt und analog obiger Synthesevorschrift bei 300 bar und 150 °C nach der $scNH_3$ -Route umgesetzt.

Das Schwingungsspektrum (Abbildung 5-7) zeigt die charakteristischen Schwingungen der N-H-Gruppen im Bereich von 3185 bis 3265 cm^{-1} (Streckschwingung) und 1509 bis 1566 cm^{-1} (Deformationsschwingung). Vergleicht man die Schwingungen mit denen der reinen Amide des Strontiums und Bariums (Abbildung 5-5 und 5-6), so können neben den einzelnen Banden von Strontiumamid bei 3199, 3265 und 1509 cm^{-1} die Banden von Bariumamid im Spektrum gefunden werden.

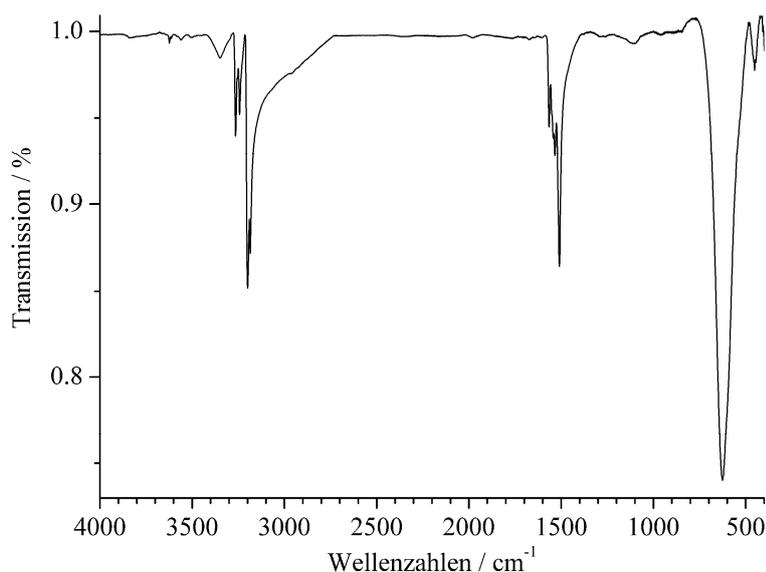


Abbildung 5-7: IR-Spektrum von $Sr_{0.25}Ba_{0.75}(NH_2)_2$.

Das Lösen in überkritischem Ammoniak ermöglicht eine einheitliche Vermengung der Metallamide. Auch ein gleich bleibender Dotierungsgrad des Europiums ist dadurch erreichbar. Dies zeigt sich bereits an der gelben Farbe des erhaltenen Pulvers, die sich aus den farblosen Amiden des Strontiums und Bariums sowie dem orangefarbenen $Eu(NH_2)_2$ zusammensetzt. Diese Precursoren eignen sich sehr gut für die Synthese von Mischkristallreihen (vgl. Kapitel 6.5), da zum einen von einer vollständigen Durchmischung der Metalle ausgegangen werden kann und zum anderen im Gramm-Maßstab eingewogen und der Wägefehler reduziert werden kann.

5.2.2 Thermisches Verhalten der Metallamide

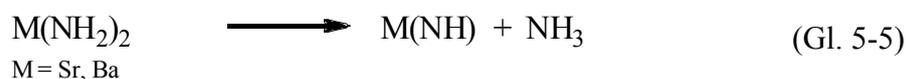
Das thermische Verhalten von Metallamiden und deren Abbau zu entsprechenden Nitriden oder Imiden wurde näher untersucht. Im Bereich der Lanthanoide stellen die Amide von Eu und Yb beliebte Precursoren für die Synthese von Lanthanoid-Nitridmaterial dar. Durch Zersetzung bildet sich nanokristallines Nitridmaterial, das unerwartet hohe katalytische Aktivität für Hydrierungen zeigt.^[171]

Um die Reaktivität und Eignung dieser Materialien für Festkörpersynthetische Anwendungen einzuschätzen, wurde der Fokus auf den Startpunkt des Abbaus sowie der Bildung möglicher Zwischenprodukte gelegt. Hierfür wurden die in überkritischem Ammoniak synthetisierten Metallamide (M = Eu, Sr, Ba) mittels röntgenographischer in situ-Methoden sowie DTA/TG-Messungen untersucht. Bei ersterer Methode kann die Substanz erhitzt und in regelmäßigen Intervallen ein Pulverdiffraktogramm gemessen werden. Dies ermöglicht das Erkennen von Phasenumwandlungen und der Identifizierung der gebildeten Produkte sofern es sich um kristalline Materialien handelt.

Abbildung 5-8 zeigt röntgenographische in situ-Messungen von $M(\text{NH}_2)_2$ mit $M = \text{Eu, Sr, Ba}$, aufgenommen in 50 °C-Schritten mit Heizraten von $3 \text{ °C} \cdot \text{min}^{-1}$. Die Reflexe von Europiumamid sind im Bereich von RT bis 205 °C deutlich zu erkennen. Oberhalb dieser Temperatur ist die Bildung von neuen Reflexen bei 14.1 und $16.3^\circ 2\theta$ zu erkennen, welche von EuN (pdf [15-887]) stammen. Mit steigender Temperatur nehmen diese Reflexe an Intensität zu und belegen damit die vollständige Zersetzung des Amides zum Nitrid. Mit dieser Methode konnte kein Europiumimid als Zwischenphase beim Abbau entdeckt werden, was für eine direkte Zersetzung zum Amid spricht. Über analoge Betrachtungen wurde von *Immamura et al.* berichtet.^[172] Der Abbau kann daher folgendermaßen formuliert werden (Gleichung 5-4).



Die Amide von Strontium bzw. Barium zeigen Zersetzung zu den entsprechenden Metallimiden. So kann der Beginn des Abbaus bei Barium bereits bei 300 - 350 °C und eine vollständige Zersetzung zum Bariumimid bei etwa 450 °C beobachtet werden. Im Falle von Strontiumamid liegt die Zersetzungstemperatur zum Imid bei 550 °C. Es kann folgende Reaktionsgleichung aufgestellt werden (Gl. 5-5).



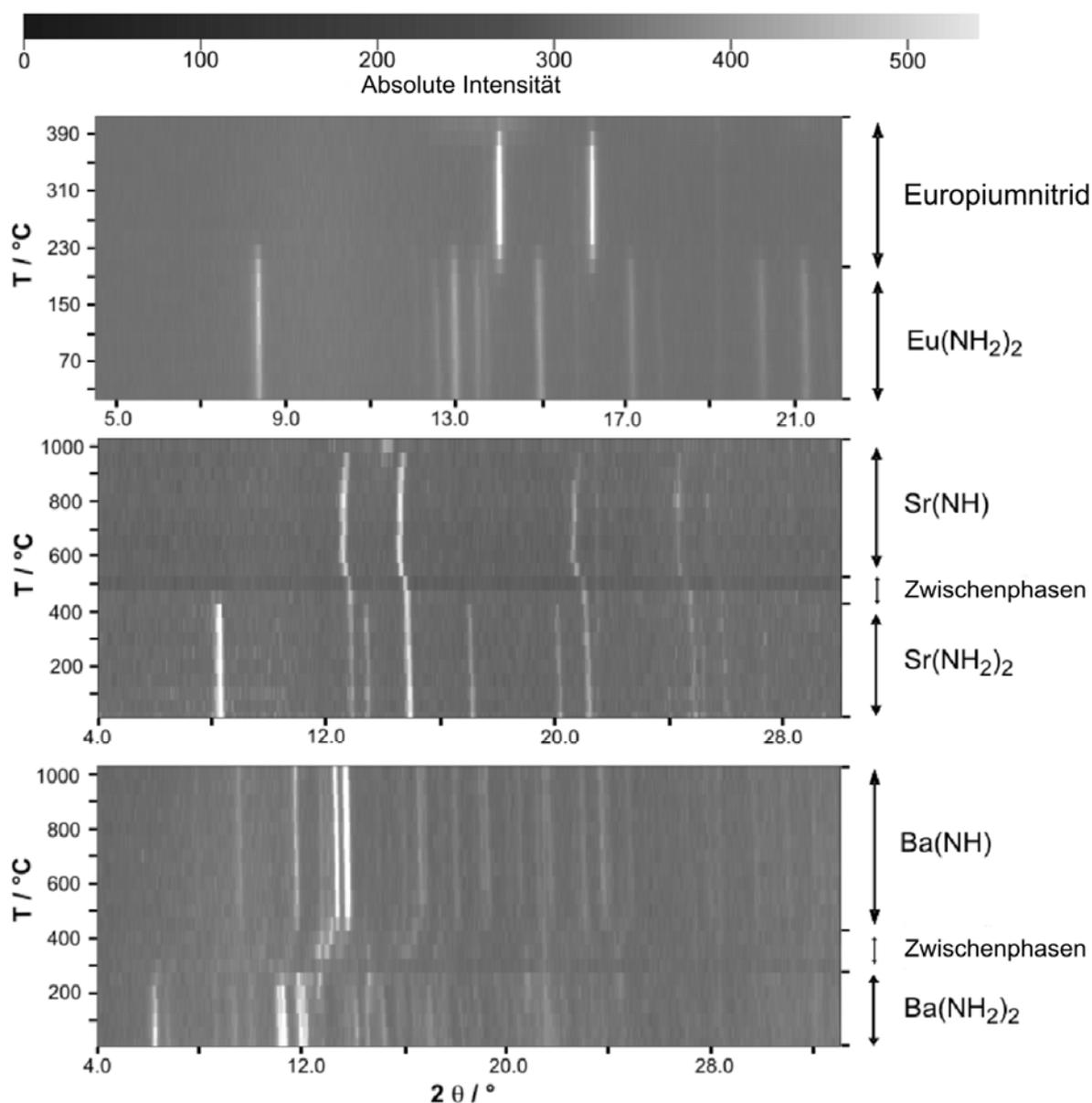


Abbildung 5-8: Röntgenographische in situ-Untersuchung (Mo-K α_1) von $M(\text{NH}_2)_2$ mit $M = \text{Eu}, \text{Sr}, \text{Ba}$.

Vergleicht man diese Daten mit der DTA/TG-Messung (Heizrate $5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) von $\text{Sr}(\text{NH}_2)_2$ (Abbildung 5-9), so fällt der Beginn der Zersetzung bei deutlich tieferen Temperaturen auf. Es ist ein breites und starkes endothermes Signal mit dem Beginn bei etwa $350 \text{ }^\circ\text{C}$ und einem Maximum bei $390 \text{ }^\circ\text{C}$ zu erkennen. Gekoppelt mit einem gleichzeitigen Masseverlust kann hier der Abbau von Strontiumamid zu Strontiumimid beobachtet werden.

Die tiefere Zersetzungstemperatur im Vergleich zu den röntgenographischen in situ-Untersuchungen ($550 \text{ }^\circ\text{C}$) ist mit den unterschiedlichen Versuchsaufbauten und analytischen Methoden zu erklären. So ist das „Abdampfen“ der entstehenden Gase im offenen Tiegel des DTA/TG-Geräts weitaus ungehinderter als in den speziell für die röntgenographischen Messungen vorgenommenen Modifikationen der Kapillare.^[46]

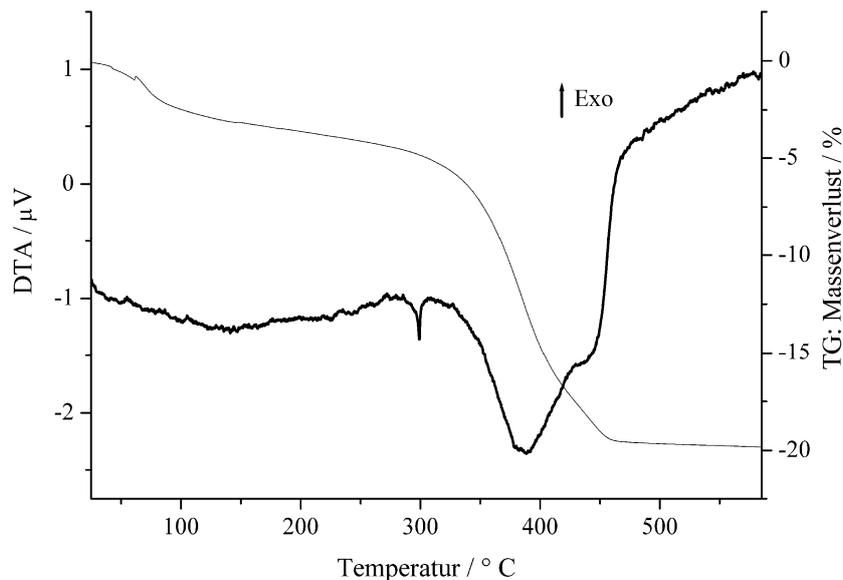


Abbildung 5-9: DTA- (fette Linie) und TG- (dünne Linie) Messung von $\text{Sr}(\text{NH}_2)_2$.

Ferner müssen sich im Falle letzterer Methode ausreichend große Kristallite bilden um detektiert werden zu können, was etwas höhere Temperaturen benötigt. Darüber hinaus spielen die Heizraten eine große Rolle zur genauen Bestimmung des Zersetzungspunktes.

Betrachtet man nun das thermische Verhalten des gemischten Amid-Precursors $\text{Sr}_{0.25}\text{Ba}_{0.75}(\text{NH}_2)_2$, so fallen bei DTA/TG-Messungen (Heizrate $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$) 4 endotherme Signale auf (Abbildung 5-10).

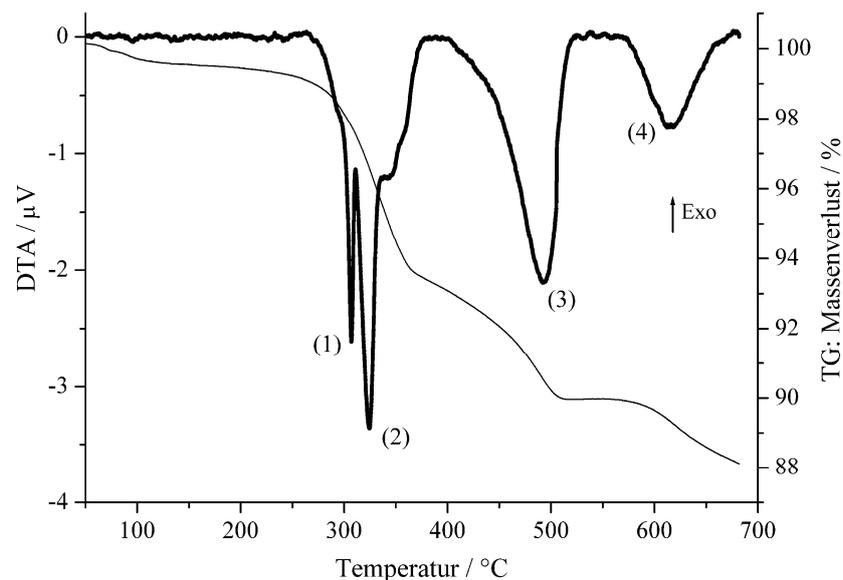


Abbildung 5-10: DTA- (fette Linie) und TG- (dünne Linie) Messung von $\text{Sr}_{0.25}\text{Ba}_{0.75}(\text{NH}_2)_2$.

Die Signale 1 und 2 im Bereich von 290 bis 310 °C können dem Abbau des Bariumamides zum Imid zugeordnet werden. Der Anteil an Europium innerhalb dieses Gemenges ist sehr niedrig, weshalb das endotherme Signal von $\text{Eu}(\text{NH}_2)_2$ sehr schwach ist bzw. von den beiden

Signalen des $\text{Ba}(\text{NH}_2)_2$ überdeckt wird. Bei etwa 440 °C (Signal 3) kann der Beginn des Abbaus des Strontiumamides zu dem entsprechenden Imid beobachtet werden.^[173,174] Auffällig ist die höhere Temperatur im Vergleich zur Zersetzung des reinen Strontiumamides (Abbildung 5-9). Vermutlich erschwert die entstehende Ammoniakatmosphäre des Abbaus der anderen Metallamide die Zersetzung des Strontiumamides. Bei höheren Temperaturen im Bereich um 590 °C kann ein breites, endothermes Signal beobachtet werden (Signal 4), welches auf die weitere Zersetzung des Bariumimides zu Bariumnitridmaterial schließen lässt. Der Abbau des Strontiumamides zum entsprechenden Nitridmaterial konnte hier nicht detektiert werden, in Kapitel 6.5.2 kann er in Abbildung 6-26 jedoch in Bereich um 700 °C gefunden werden.

Es kann daher von einem vollständigen Abbau des gemischten Amid-Precursors bei Temperaturen knapp oberhalb 700 °C ausgegangen werden. Es bildet sich reaktives Nitridgemenge, das bei verhältnismäßig tiefen Temperaturen in situ entstanden ist. Bei dem gebildeten Nitridmaterial muss es sich um amorphe Verbindungen handeln, da diese nicht in der röntgenographischen Messung gefunden werden können.

Dieses Zersetzungsverhalten der Metallamide prädestiniert sie zur Verwendung als molekulare Precursoren für die Synthese von Nitridosilicaten, da eine hohe Reaktivität des in situ gebildeten Nitridmaterials gegenüber Silicium sehr wahrscheinlich ist.

Anwendung fand $\text{Eu}(\text{NH}_2)_2$ bereits während der Anfertigung dieser Arbeit als Precursor für die Synthese von Europiumazid. So konnte *Karau* zeigen, dass $\text{Eu}(\text{N}_3)_2$ ausgehend von $\text{Eu}(\text{NH}_2)_2$ in flüssigem Ammoniak mit Ammoniumazid in 14 d synthetisiert werden kann.^[175] Ferner finden die Metallamid-Precursoren bereits Anwendung in der Synthese von Sr/Ba-Nitridogallaten bzw. -germanaten.^[176]

6 Synthese von Nitridosilicaten

6.1 Einleitung und Zielsetzung

Leuchtdioden finden heutzutage in vielen Bereichen Anwendung wie z. B. als LCD-Display-Beleuchtung, als Scheinwerfer in Kraftfahrzeugen, im medizinischen Bereich oder in der Infrastruktur in Ampeln und Straßenbeleuchtungen.^[9,63,177] Eine steigende Bedeutung wird ihnen auch im privaten Bereich zuteil, der Beleuchtung von Wohnräumen (Abbildung 6-1).^[178] Hierfür müssen Weißlicht-LEDs jedoch einige Anforderungen in Bezug auf Farbtemperatur, -wiedergabe und -stabilität erfüllen.

So wird weißes Licht mit höheren Farbtemperaturen (ca. 6500 K) als „kalt“ empfunden (kaltweißes Licht). Warmweißes Licht einer 100 W Glühbirne, welche in diesem Jahr in Deutschland vom Markt genommen wurde, hat dagegen eine Farbtemperatur im Bereich um 2800 K. Die Farbtemperatur von Tageslicht am Nachmittag liegt zum Vergleich bei 5500 K, schwankt jedoch mit der Uhrzeit im Bereich



Abbildung 6-1: LED-Beleuchtung im Hotel Gran Meliá Palacio de Isora, Teneriffa.

zwischen 4300 und 6500 K. In Sachen Wohnungsbeleuchtung werden daher in der Regel niedrigere Farbtemperaturen (warmweißes Licht) bevorzugt, da es für den Betrachter angenehmer und weniger steril empfunden wird.^[9]

Gängige Weißlicht-LEDs wie z. B. die Kombination einer (In,Ga)N-LED mit einem YAG:Ce³⁺-Phosphor zeigen jedoch bei niedrigen Farbtemperaturen schlechte CRI-Werte, (d. h. Farben angeleuchteter Objekte wirken verfälscht) und sind daher für die Erzeugung von warmweißem Licht weniger geeignet. Andere Phosphor-Verbindungen wie Silicate und Sulfide weisen dagegen hohes Thermal Quenching oder schlechte chemische und thermische Stabilität auf. (Ca,Sr,Ba)₂SiO₄:Eu²⁺^[179] kombiniert mit Ca_{1-x}Sr_xS:Eu²⁺^[180] und einer blauen Basis-LED ergibt z. B. eine Weißlicht-LED, jedoch mit Schwächen im Bereich der Farbstabilität, da Hydrolyse zur Zersetzung des Phosphors bei den Betriebstemperaturen führen kann.^[9,58] Im Bereich der Straßenbeleuchtung und insbesondere in Ampeln ist die Beständigkeit des Farbpunktes von entscheidender Bedeutung (Abbildung 6-2).^[181] So gelten strenge Farbbereiche in denen sich z. B. orangefarbenes Licht einer Ampel bewegen darf.

Tritt nun mit fortschreitender Leuchtdauer oder bei Erreichen der Betriebstemperatur der LED (hier ca. 80 °C) eine Änderung des Farbpunktes ein (spektraler Shift), so hätte dies zur Folge, dass die Lage der Emissionsbande deutlich vom orangen in den roten Spektralbereich verschoben wird. Aktuelle Hochleistungs-LEDs können das Array aus Abbildung 6-2 bereits auf den Einsatz von lediglich zwei bis drei LEDs bei gleicher Lichtstärke reduzieren.^[168]



Abbildung 6-2: LED-Array in einer Ampel.

Das Material muss daher, trotz der höheren Belastungen für die einzelnen LEDs, gleich bleibende Farbstabilität aufweisen. Diese Beispiele zeigen die Notwendigkeit eines erhöhten Forschungsbedarfes auf dem Gebiet der LED-Entwicklung und Optimierung, um das volle Potential der LED-Technik auszuschöpfen. Insbesondere im Bereich der Phosphorentwicklung ist weitere Grundlagenforschung notwendig, um die steigenden Ansprüche an die Phosphormaterialien zu erfüllen. So zeigen sich z. B. Nitridosilicate und Oxo-Nitridosilicate aufgrund ihrer besonderen thermischen und chemischen Stabilität als besonders geeignete Verbindungsklassen. In den letzten Jahren konnten hier einige vielversprechende Materialien entwickelt werden, die bereits sehr erfolgreich Anwendung in kommerziell erhältlichen LEDs finden.

Ein wichtiger Teil dieser Arbeit befasst sich daher mit der Synthese und vor allem der Optimierung von Nitridosilicaten als Wirtsgitter für den Einbau von Eu^{2+} und deren Eignung als Phosphore. Im Mittelpunkt dieser Arbeit steht hierbei die Synthese der Verbindungsklasse $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ mit $\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$, also der so genannten 2-5-8-Phasen. Diese sollen durch die Verwendung von neuen Precursoren verbessert und modifiziert werden, um direkten Einfluss auf die Kristallform und Lumineszenz-Eigenschaften auszuüben. So ist eine sphärische Form der Kristallite von Vorteil bei Anwendungen in LEDs, da diese eine isotrope Lichtauskopplung ermöglichen und damit die Effizienz der LED erhöhen. Verwendung finden die 2-5-8-Phasen unter anderem in 2-pc LEDs für die Erzeugung von warmweißem Licht. Dies geschieht z. B. in Kombination mit $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ ^[21,22,32] und einer blau emittierenden (In,Ga)N-Halbleiter-LED. Diese Phosphor-Kombination erzielt einen deutlich verbesserten CRI im Vergleich zu dem YAG:Ce-System (vgl. Abbildung 3-16).^[58,67]

Im folgenden Kapitel soll ein kurzer Einblick zu (Oxo-)Nitrido(alumo)silicaten und deren Verwendung als Phosphore gegeben werden.

6.2 Nitridosilicate und Oxo-Nitridosilicate als Leuchtstoffe

In den letzten Jahren sind neben reinen Nitridosilicat-Verbindungen eine Vielzahl an SiON-, SiAlN- und SiAlON-Verbindungen synthetisiert worden, die bei Dotierung mit Eu^{2+} Lumineszenz zeigen und vielversprechende Kandidaten für den Einsatz in pc-LEDs darstellen.^[17,27,29,32,182-184] Einen zentralen Punkt bei Phosphoren nimmt die Koordinationssphäre des Metallkations ein, dessen Lage durch ein Eu^{2+} -Ion ersetzt wird. In diesem Falle erfolgt Fluoreszenz durch den elektronischen Übergang vom $4f^6 5d$ -Niveau des Eu^{2+} -Ions in den Grundzustand $4f^7$, wobei die Ligandensphäre aus N- und O-Atomen direkten Einfluss auf die Wellenlänge der Emission hat (siehe Kapitel 3.2.1). Durch den nephelauxetischen Effekt werden Absorptions- und Emissionsbanden dieser nitridischen Phosphore deutlich rotverschoben und erlauben so eine Anregung im blauen Bereich. Dies wird zusätzlich durch die Breitbandabsorption von Europium ermöglicht und prädestiniert diese Verbindungen für die Anwendung in 2-pc-LEDs in Kombination mit blau emittierenden (In, Ga)N-Halbleiter-LEDs ($\lambda_{\text{exc}} = 440 - 470 \text{ nm}$). Tabelle 6-1 zeigt einen Überblick über die wichtigsten LED-Phosphore. Ein prominenter Vertreter dieser nitridischen Wirtsgitter ist das Aluminonitridosilicat CaAlSiN_3 , das mit Europium dotiert tiefrote Lumineszenz zeigt und für den Einsatz in pc-LEDs verwendet werden kann.^[33,34]

Tabelle 6-1: Überblick der optischen Eigenschaften der wichtigsten LED-Phosphore.^[9,185]

| Zusammensetzung | Emissionsfarbe | Emissionsmaximum / nm | LE / (lm/W _{opt.}) |
|--|----------------|-----------------------|------------------------------|
| $(\text{Ba,Sr})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ | grün | 525 | 530 |
| $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ | grün | 530 | 465 |
| $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ | grün | 540 | 530 |
| $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ | grün | 534 | 575 |
| $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ | gelb | 540 | 450 |
| $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ | gelb | 560 | 410 |
| $\text{CaSi}_2\text{N}_2\text{O}_2:\text{Eu}^{2+}$ | gelb | 565 | 485 |
| $(\text{Y,Gd})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ | gelb | 570 | 400 |
| $\text{SrLi}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ | gelb/orange | 580 | 415 |
| $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ | rot | 610 | 270 |
| $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ | rot | 620 | 240 |
| $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ | rot | 650 | 150 |
| $\text{CaS}:\text{Eu}^{2+}$ | rot | 650 | 85 |

Besonderes Augenmerk im Bereich der LED-Phosphore sei auf die silicatischen Verbindungen $M_2Si_5N_8$ und $MSi_2O_2N_2$ mit $M = Ca, Sr, Ba$ gelegt.^[21,89-91] Erste Untersuchungen bezüglich ihrer optischen Eigenschaften wurden von *Höppe* und *Stadler* durchgeführt.^[58,67] Diese Substanzklassen sind phasenrein synthetisierbar, chemisch stabil und thermisch bis etwa 1300 °C belastbar. Ferner erfüllen sie die bereits erwähnten optischen Anforderungen mit einem guten Thermal Quenching-Verhalten in Verbindung mit hohen Quantenausbeuten. Des Weiteren erfüllen sie mit niedrigen FWHM-Werten (full width half maximum) die Voraussetzungen für hohe Lumenäquivalent-Werte. Die Breitbandabsorption des Eu^{2+} erlaubt neben der Anregung mit blauem Licht auch Anregungen mit verschiedenen Pump-Quellen (Abbildung 6-3).

Insbesondere die Mischkristallreihen $Sr_{2-x}Ba_xSi_5N_8:Eu^{2+}$ und $Sr_{1-x}Ba_xSi_2O_2N_2:Eu^{2+}$ sind von Interesse, da sie ein Durchstimmen der Farbpunkte der Phosphore erlauben, womit die Farbtemperatur des erzeugten weißen Lichtes eingestellt werden kann.^[19,32]

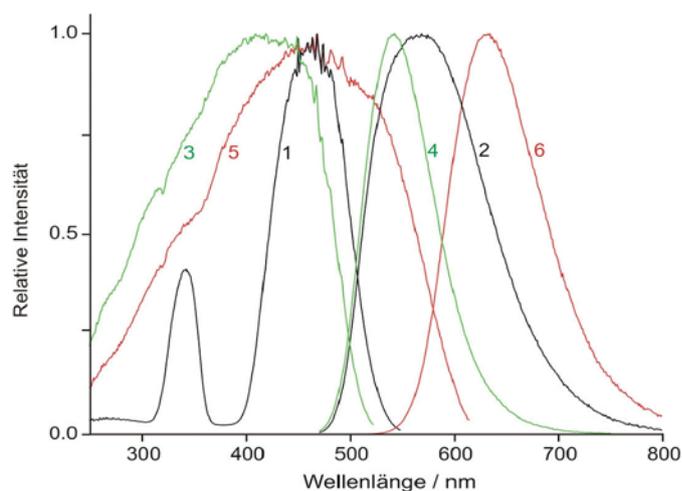


Abbildung 6-3: Anregungs- (exc) und Emissionsspektren (em) der Phosphore YAG:Ce³⁺ (1: exc, 2: em), SrSi₂O₂N₂:Eu²⁺ (3: exc, 4: em) und Sr₂Si₅N₈:Eu²⁺ (5: exc, 6: em).^[32,58]

Die 2-5-8-Phasen mit Eu, Sr, Ba kristallisieren isotyp in der nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppe $Pmn2_1$.^[88,89] Die Struktur, hier am Beispiel von $Eu_2Si_5N_8$ beschrieben, basiert auf einem dreidimensionalen Netzwerk aus allseitig eckenverknüpften SiN_4 -Tetraedern in dessen Hohlräumen sich die Eu^{2+} -Ionen befinden.

Abbildung 6-4 zeigt den Blick entlang der b -Achse auf die dazu senkrecht stehenden gewellten Schichten aus kondensierten SiN_4 -Dreierlingen. Diese Schichten sind entlang der b -Achse über SiN_4 -Tetraeder miteinander verknüpft und bilden somit Röhren aus Vierer- bzw. Sechserlingen entlang a (Abbildung 6-4, rechts). Die Stickstoffatome verknüpfen entweder zwei oder drei Si-Atome gemäß der Formel $\left[(Si_5^{[4]}N_4^{[2]}N_4^{[3]})^{4-} \right]_3$.

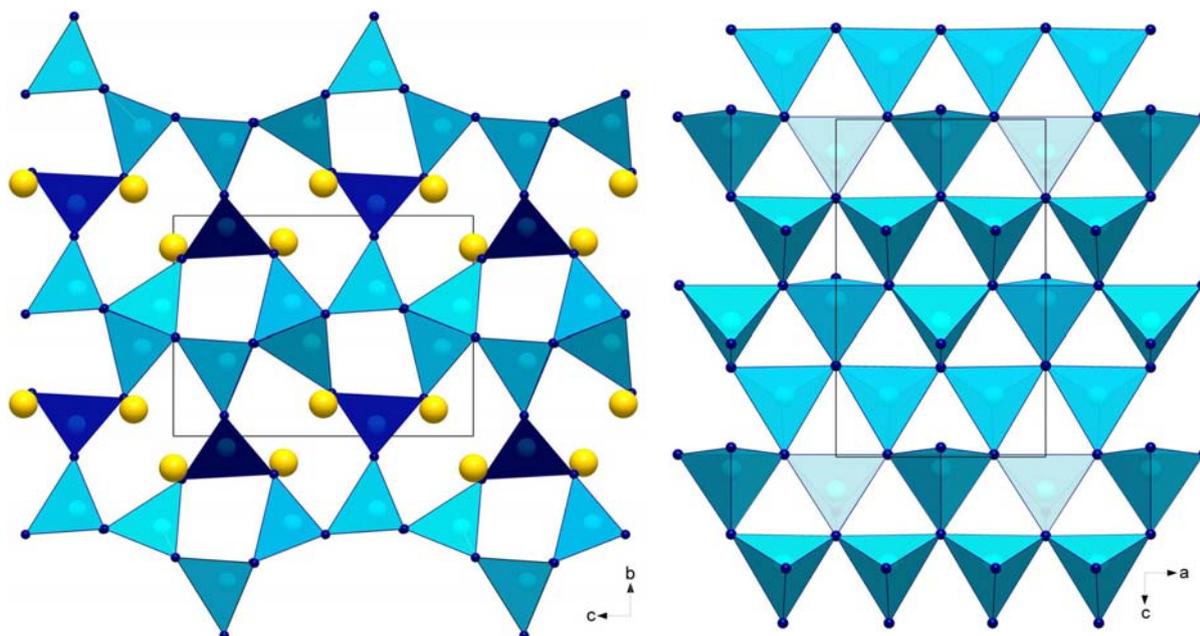


Abbildung 6-4: Kristallstruktur von $\text{Eu}_2\text{Si}_5\text{N}_8$. Links: Verknüpfung der gewellten Dreiering-Schichten aus kondensierten SiN_4 -Tetraedern (hellblau) über SiN_4 -Tetraeder (dunkelblau) entlang der b -Achse; Eu-Atome gelb (Blick entlang a -Achse). Rechts: Gewellte Dreiering-Schichten kondensierter SiN_4 -Tetraeder (blaue Polyeder; Blick entlang b -Achse).

Die Eu-Atome befinden sich in den entstandenen Sechsering-Röhren auf zwei kristallographisch unterschiedlichen Lagen und sind durch Stickstoffatome 10-fach bzw. 8+2-fach, jedoch in sehr ähnlicher Umgebung koordiniert (Abbildung 6-5).

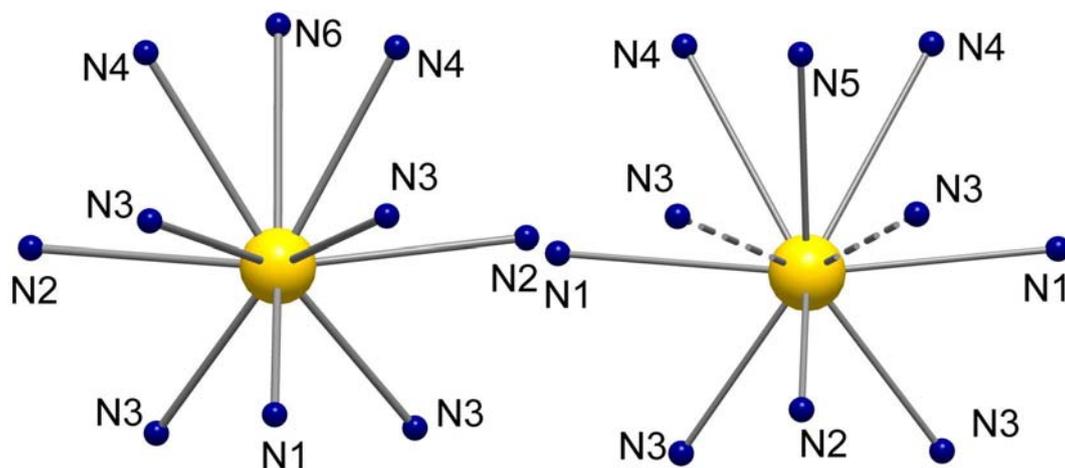


Abbildung 6-5: Koordination der beiden kristallographisch unterschiedlichen Eu-Atome in $\text{Eu}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ (links Eu1, rechts Eu2); die gestrichelten Bindungen Eu-N sind signifikant länger als alle anderen Koordinationsabstände Eu-N.

Aus diesem Grund konnte keine Auflösung der beiden Lagen mittels ^{151}Eu -Mößbauer-spektroskopie gefunden werden.^[186] EHTB-MO-Rechnungen deuten darauf hin, dass nur die an zwei Siliciumatome gebundenen Stickstoffatome $\text{N}^{[2]}$ Beiträge zur Koordination der Eu^{2+} -Ionen liefern. Die an drei Siliciumatome gebundenen $\text{N}^{[3]}$ -Atome haben neben der Eu2-N3-

Koordination mit 341.7(6) pm wenig Einfluss auf das Seltenerd-Kation, womit sich die Umgebungen der Europiumatome nur geringfügig unterscheiden.^[67] Tabelle 6-2 zeigt die interatomaren Abstände der Metall-Stickstoffkoordination für $\text{Eu}_2\text{Si}_5\text{N}_8$.

Tabelle 6-2: Ausgewählte interatomare Abstände in $\text{Eu}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ in pm.^[88] Die Zahl der direkt an die N-Atome gebundenen Si-Tetraederzentren ist in eckigen Klammern angegeben.

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

Die isotypen Verbindungen $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ mit $\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$ zeigen analoge Bindungslängen-Verhältnisse, vor allem die Sr-N Abstände bewegen sich aufgrund der ähnlichen Ionenradien zwischen Sr^{2+} ($r_{\text{Sr}} = 140$ pm; KZ = 8) und Eu^{2+} ($r_{\text{Eu}} = 139$ pm; KZ = 8) im gleichen Bereich, während die Ba-N Abstände erwartungsgemäß etwas länger sind (Tabelle 6-3). Unterschiedliche Lumineszenz-Eigenschaften können daher aufgrund der größeren Bindungslängen für die Ba-Verbindung erwartet werden. Rechnungen am Einkristall $\text{Ba}_{1.74}\text{Eu}_{0.26}\text{Si}_5\text{N}_8$ zeigten eine Bevorzugung der Lage mit der Koordinationszahl 8+2 durch die Europium-Atome.^[67]

Tabelle 6-3: Ausgewählte interatomare Abstände in $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ und $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ in pm.^[89] Die Zahl der direkt an die N-Atome gebundenen Si-Tetraederzentren ist in eckigen Klammern angegeben.

| CN = 10 | | $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ | $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ | CN = 8+2 | | $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ | $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ |
|---------|----------------------------|------------------------------------|------------------------------------|----------|----------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| M(1) | - N(1) ^[2] | 254.2(9) | 267.7(7) | M(2) | - N(5) ^[2] | 257(1) | 270.6(8) |
| | - N(2) ^[2] (2x) | 272.0(6) | 282.3(6) | | - N(2) ^[2] (2x) | 262.7(6) | 275.3(6) |
| | - N(5) ^[2] (2x) | 289.4(2) | 293.0(1) | | - N(4) ^[3] | 286.1(6) | 293.1(6) |
| | - N(3) ^[3] (2x) | 295.9(4) | 300.4(4) | | - N(1) ^[2] (2x) | 289.1(2) | 292.5(1) |
| | - N(2) ^[2] (2x) | 318.1(8) | 316.0(7) | | - N(3) ^[3] (2x) | 323.1(4) | 317.1(4) |
| | - N(6) ^[3] | 323.0(6) | 330.5(7) | | - N(2) ^[2] (2x) | 338.0(8) | 341.8(7) |

Die Verbindung $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ kristallisiert dagegen monoklin in der Raumgruppe Cc , ist aber ebenfalls aus allseitig eckenverknüpften Tetraedern aufgebaut.^[90] Sie ist in Abbildung 6-6 zum Vergleich dargestellt.

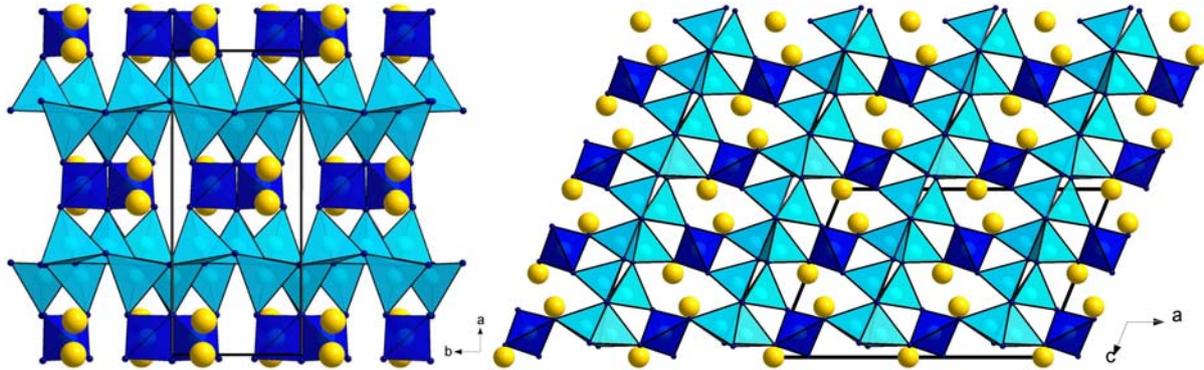


Abbildung 6-6: Kristallstruktur von $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$: Verknüpfung der gewellten Dreiering-Schichten kondensierter SiN_4 -Tetraeder (hellblau) über SiN_4 -Tetraeder (dunkelblau) entlang der c -Achse; Ca-Atome gelb (links Blick entlang der a -Achse; rechts Blick entlang b -Achse).

Auf diese Verbindung wird in dieser Arbeit in Bezug auf ihre Lumineszenz-Eigenschaften nicht näher eingegangen, da sie dotiert eine größere Halbwertbreite im Emissionsspektrum als die entsprechenden Sr- und Ba-Verbindungen aufweist. Auch in Mischkristallreihen mit Strontium oder Barium können diese Werte nicht verbessert werden. Das System Ca/Ba-2-5-8 zeigt ein gutes (reversibles) Thermal Quenching- sowie (irreversibles) Degradationsverhalten. Jedoch verschiebt sich das Emissionsmaximum mit steigender Temperatur sehr stark ($> 25 \text{ nm}$ bei $\Delta T = 250 \text{ °C}$) zu kürzeren Wellenlängen, wodurch die Ca-Verbindung für den Einsatz in Hochleistungs-LEDs eher ungeeignet ist.^[58]

6.3 Tieftemperatursynthese von $M_2Si_5N_8$ mit $M = Eu, Sr, Ba$

6.3.1 Syntheserouten zu $M_2Si_5N_8$ mit $M = Eu, Sr, Ba$

Aufgrund der oben beschriebenen, sehr guten optischen Eigenschaften der 2-5-8-Phasen wurde dieses System in den letzten Jahren intensiv in Bezug auf die Verwendung in pc-LEDs untersucht. So findet dieser Verbindungstyp Anwendung in industriell gefertigten pc-LEDs welche bereits käuflich erworben werden können.^[25,31,182,187] Die Erforschung neuer bzw. optimierter Syntheserouten zu diesem Material sowie das Tuning der Materialeigenschaften stellt daher eine wichtige Aufgabe dar.^[36,37]

Mit gängigen Startmaterialien wie Si_3N_4 und den entsprechenden Metallen konnten die 2-5-8-Phasen unter Stickstoff-Atmosphäre in Hochtemperaturöfen im Bereich von 1550 - 1600 °C synthetisiert werden.^[26,58,188] Die Verwendung von anderen Syntheserouten wie carbotherme Reduktion und Nitridierung (CRN) von Oxiden ermöglicht eine Senkung der benötigten Temperatur auf 1400 - 1500 °C.^[29] Dieses Verfahren führt jedoch zu Kohlenstoffrückständen innerhalb des Produktes, welche die Effizienz der Phosphore senken können.^[189]

Bei einigen Nitridosilicaten erlaubt die Verwendung von Fluxen (wie z.B. metallisches Natrium) eine Tieftemperatur-Synthese. So konnten *Gál* et al. die Verbindungen $MSiN_2$ mit $M = Ca, Sr, Ba$ bei 900 - 1100 °C erhalten.^[96] Der Siedepunkt des Fluxes limitiert diese Methode jedoch und diese Syntheseroute erfordert daher die Verwendung von geschlossenen Reaktionsgefäßen wie z. B. Tantalampullen. Ein „Upscaling“ dieser Ansätze zu großtechnischen Dimensionen ist daher mit erheblichen Schwierigkeiten behaftet.

Kürzlich wurde über eine Tieftemperatursynthese des Nitridoalumosilicates $CaAlSiN_3$ von *Li* et al. berichtet. Die Verwendung von überkritischem Ammoniak und einer $CaAlSi$ -Legierung führte zur Bildung des Phosphors bei Temperaturen im Bereich um 800 °C. Ein Tempern der Probe neben der Verwendung von $NaNH_2$ als Mineralisator erwies sich jedoch als nötig um eine ausreichende Kristallinität zu erhalten. Die Verbindung konnte in zerklüfteten Partikeln neben lattenförmigen Kristalliten erhalten werden.^[190]

Die Verwendung von Metallamiden als Edukt bzw. Vorläuferverbindungen zur Synthese von Nitridosilicaten stellt einen neuen interessanten Reaktionsweg zu dieser Substanzklasse dar, über den im Folgenden berichtet wird. Da diese Precursoren eine hohe Reaktivität aufweisen, war eine Senkung der notwendigen Synthesetemperatur zu erwarten, wodurch weitere Optimierungen im System $M/Si/N$ in Bezug auf Materialeigenschaften und Reaktionsabläufe erlaubt wurde.

6.3.2 Synthese von $M_2Si_5N_8$ mit $M(NH_2)_2$ ($M = Eu, Sr, Ba$)

Die Synthese der 2-5-8-Phasen erfolgte aus den entsprechenden Metallamiden und Siliciumdiimid (zur Synthese von Siliciumdiimid vgl. *Stadler*,^[58] Reaktivität vgl. Kapitel 6.4.1) unter Stickstoffatmosphäre im HF-Ofen. Als Dotierungsmittel für die Ba- und Sr-Phase wurde $Eu(NH_2)_2$ eingesetzt. Im folgenden Kapitel wird näher auf die Auswirkungen dieses Dotierungsmittels auf das Produkt im Vergleich zu Eu-Metall, Eu-Oxid oder EuF_3 eingegangen.

In einem typischen Ansatz wurden 49.8 mg (0.271 mmol) Europiumdiamid und 39.6 mg (0.681 mmol) Siliciumdiimid in einem Achatmörser in der Glovebox verrieben und in einem Wolframtiegel unter Stickstoffatmosphäre zur Reaktion gebracht (vgl. Kapitel 2.1.5). Die Ba- und Sr-2-5-8-Phasen wurden mit analogen Einwaageverhältnissen hergestellt, zusätzlich wurde $Eu(NH_2)_2$ als Dotierungsmittel zugegeben. Das allgemein angewandte Temperaturprogramm ist in Abbildung 6-7 dargestellt.

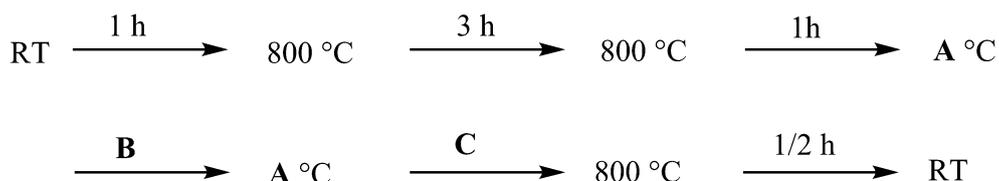


Abbildung 6-7: Temperaturprogramm der Synthese von $M_2Si_5N_8$ mit $M = Eu, Sr, Ba$. Die maximale Synthesetemperatur **A** sowie dazugehörige Haltezeit **B** und Abkühlzeit **C** wurden entsprechend dem verwendeten Metall angepasst.

Variationen der Schlüsselschritte wie Synthesetemperatur (**A**), Haltezeit (**B**) und Abkühlzeit (**C**) konnten Aufschluss über das Reaktionsverhalten der Edukte innerhalb dieses Systems geben. Ferner erfolgte eine Optimierung derselben bezüglich möglichst tiefer Synthesetemperaturen (Tabelle 6-4). Dabei wurde ebenfalls Augenmerk auf die Partikelgröße und Morphologie des erhaltenen Phosphormaterials gelegt.

Tabelle 6-4: Optimierte Syntheseparameter für die Bildung von sphärischen Kristalliten.

| Verbindung | Temperatur (A) | Haltezeit (B) | Abkühlzeit (C) |
|---------------|----------------|---------------|----------------|
| $Eu_2Si_5N_8$ | 1150 °C | 6 h | 12 h |
| $Sr_2Si_5N_8$ | 1200 °C | 2 - 6 h | 24 h |
| $Ba_2Si_5N_8$ | 1300-1400 °C | > 24 h | > 12 h |

Die Umsetzungen bestätigten die hohe Reaktivität des $\text{Eu}(\text{NH}_2)_2$ gegenüber Siliciumdiimid, da im Falle der $\text{Eu}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ -Phase eine kurze Umsatzzeit von 6 h bei bereits $1150\text{ }^\circ\text{C}$ für eine vollständige Umsetzung ausreichte. Das erhaltene karminrote Pulver wurde mittels Pulverdiffraktometrie untersucht und anhand der Pulverdatenbank (PDF 87-423) sowie des simulierten Pulverdiffraktogramms aus Einkristalldaten identifiziert (Abbildung 6-8).^[88] Das Pulverdiffraktogramm zeigt breite Reflexe von mittlerer Intensität. Dies ist ein Hinweis auf kleine Partikelgrößen und geringe Kristallinität (vgl. Kapitel 6.3.3.1). Das Produkt wurde vor Aufnahme der Röntgenbeugung weder gewaschen, aussortiert noch getempert.

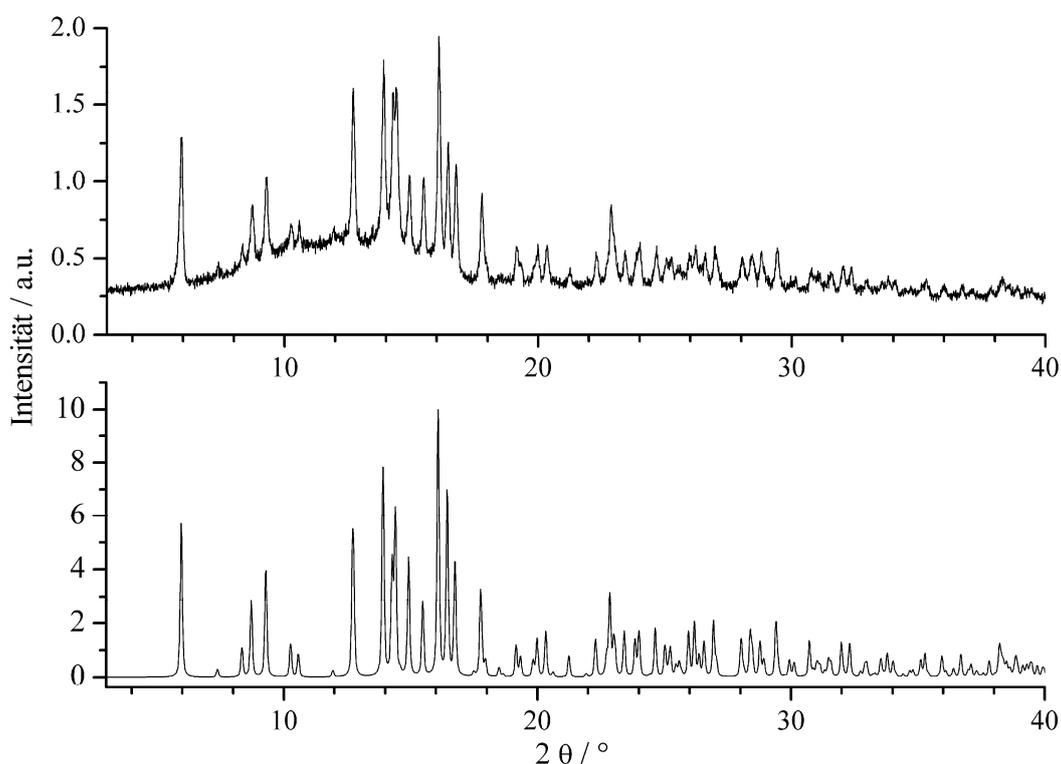


Abbildung 6-8: Experimentelles (Bulkprobe, oben) und aus Einkristalldaten simuliertes (unten) Pulverdiffraktogramm von $\text{Eu}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ (Mo- $\text{K}\alpha_1$).

Energiedispersive Röntgenspektroskopie bestätigte das molare Verhältnis $\text{Eu} : \text{Si} = 1 : 2.5$. Hierfür wurden einzelne Kristallite an jeweils drei unterschiedlichen Stellen gemessen.

Eine weitere Senkung der Synthesetemperatur auf $1100\text{ }^\circ\text{C}$ führte zu unvollständigen Umsetzungen mit unbekanntem Nebenphasen. Ein dabei auftretender, signifikant höherer amorpher Untergrund lässt auf unreaktiertes Siliciumdiimid bzw. amorphes Siliciumnitrid schließen. Vergleicht man die Synthesetemperatur von $1150\text{ }^\circ\text{C}$ mit den benötigten Temperaturen im Falle einer Umsetzung mit dem Metall oder Metall-Oxid ($1500\text{--}1600\text{ }^\circ\text{C}$), so zeigt sich die deutliche höhere Reaktivität dieses Precursors.

Analoge Umsetzungen wurden zur Synthese der Sr- bzw. Ba-2-5-8-Phase mit den entsprechenden Diamiden durchgeführt. So entstand Sr-2-5-8 bereits bei 1200 °C mit sehr kurzen Umsatzzeiten von 2 - 6 h, während Ba-2-5-8 höhere Temperaturen (1300 - 1400 °C) und deutlich längere Umsatzzeiten benötigte (Tabelle 6-4). Die Synthesen führten zur Bildung von mikrokristallinem 2-5-8-Material. Abbildung 6-9 zeigt das Pulverdiffraktogramm der Bulk-Probe von Sr-2-5-8, verglichen mit dem simulierten Pulverdiffraktogramm aus Einkristalldaten.

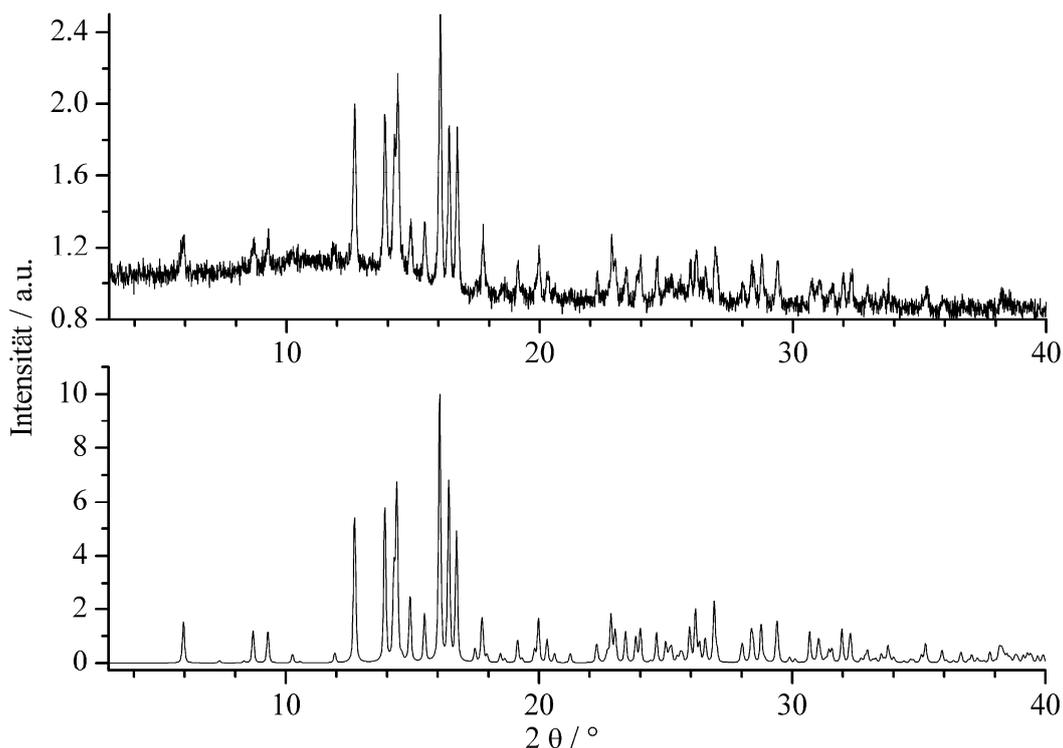


Abbildung 6-9: Experimentelles (Bulkprobe, oben) und aus Einkristalldaten simuliertes (unten) Pulverdiffraktogramm von $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ (Mo- $K\alpha_1$).

In der Literatur wurde kürzlich über die Synthese der 2-5-8-Phasen bei Temperaturen von 1300 - 1400 °C berichtet. Als Ausgangssubstanzen wurden in diesem Falle die entsprechenden Metallnitride verwendet. Zur vollständigen Reaktion ist jedoch ein zweimaliges Umsetzen und zwischenzeitliches inniges Vermengen notwendig.^[28] Darüber hinaus schwankt der Stickstoffgehalt der als Ausgangsmaterial synthetisierten Nitride abhängig von den Reaktionsbedingungen sehr stark (BaN_x ($x \approx 0.6$); SrN_x ($x \approx 0.6$); EuN_x ($x \approx 0.94$)).^[27]

Die Precursor-Route über die Metallamide stellt ein probates Mittel zur Synthese von 2-5-8-Material mit den bislang niedrigsten Temperaturen dar. Da das Metallnitridmaterial in situ aus fest definierten Precursoren entsteht, besitzt es eine hohe Reaktivität und vor allem eine konstante Zusammensetzung.

6.3.3 Morphologie

Ein wichtiger Faktor für die Eigenschaften von Phosphormaterialien ist die Form derer Kristallite. So sind sphärische Kristallite von Vorteil, da eine isotrope Lichtauskopplung möglich ist. Die Kristallform hängt stark von den eingesetzten Dotierungsmitteln und dem Dotierungsgrad ab.^[58] Ferner spielen die Edukte und das Temperaturprogramm eine große Rolle.^[191] Aufgrund des hohen Brechungsindexes der 2-5-8-Phasen (zwischen 2 und 3) führen stark anisotrope Kristallmorphologien zu Totalreflexion und somit Lichtleitung innerhalb des Phosphor-Materials. Damit steigt die Reabsorption bei nicht sphärischen Kristalliten und führt



Abbildung 6-10: PMMA-Platte mit Farbstoff. An den Kanten ist ein vermehrter Lichtaustritt zu beobachten.

letztendlich zu Energieverlust. Abbildung 6-10 zeigt beispielhaft die Lichtleitung entlang eines PMMA-Polymers mit gelöstem Perylenfarbstoff, hergestellt im Arbeitskreis *Langhals* (LMU München). An den Kanten ist ein hellerer Lichtaustritt durch interne Totalreflexion zu bemerken, da das Licht entlang der Platte geleitet wird.

Dieser Effekt kann auch bei Phosphormaterialien beobachtet werden (Abbildung 6-11). Die Einkristalle der Verbindung $\text{Ba}_2\text{AlSi}_5\text{N}_9:\text{Eu}^{2+}$ zeigen starke Lichtauskopplung an den Kanten.^[35] Dies könnte neben den acht unterschiedlichen Lagen für Ba^{2+} für das niedrige Lumenäquivalent der Verbindung verantwortlich sein.^[192] Weitere Probleme bei der Lichtauskopplung können sehr irregulär gewachsene Kristalle bereiten, die höhere Streu- und Absorptionsverluste aufweisen. Vor allem das Aufbringen der Phosphorpartikel auf den Ga(In)N-Chip mit definierter Packungsdichte bzw. -dicke bereitet bei stark anisotropen Kristallmorphologien einige Probleme (vgl. Kapitel 6.5.6.1).

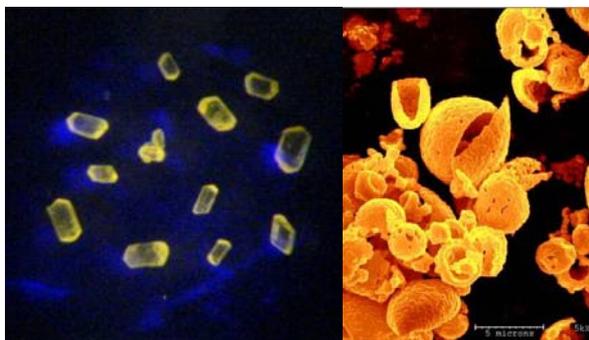


Abbildung 6-11: Links: Kristalle der Verbindung $\text{Ba}_2\text{AlSi}_5\text{N}_9:\text{Eu}^{2+}$ unter Bestrahlung mit UV-Licht, rechts: Beispiel für irregulär gewachsene Kristallite.^[193]

Die Umsetzungen bei tiefen Temperaturen haben drastische Änderungen der Kristallmorphologie der 2-5-8-Phosphore zur Folge. Diese werden im Folgenden in Abhängigkeit von Synthesetemperatur, Temperzeit und Abkühlzeit näher untersucht.

6.3.3.1 Morphologie von $\text{Eu}_2\text{Si}_5\text{N}_8$

Die erhaltenen $\text{Eu}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ -Phasen zeigten variable Kristallmorphologie, welche durch die Reaktionsbedingungen gesteuert werden kann (Abbildung 6-12).

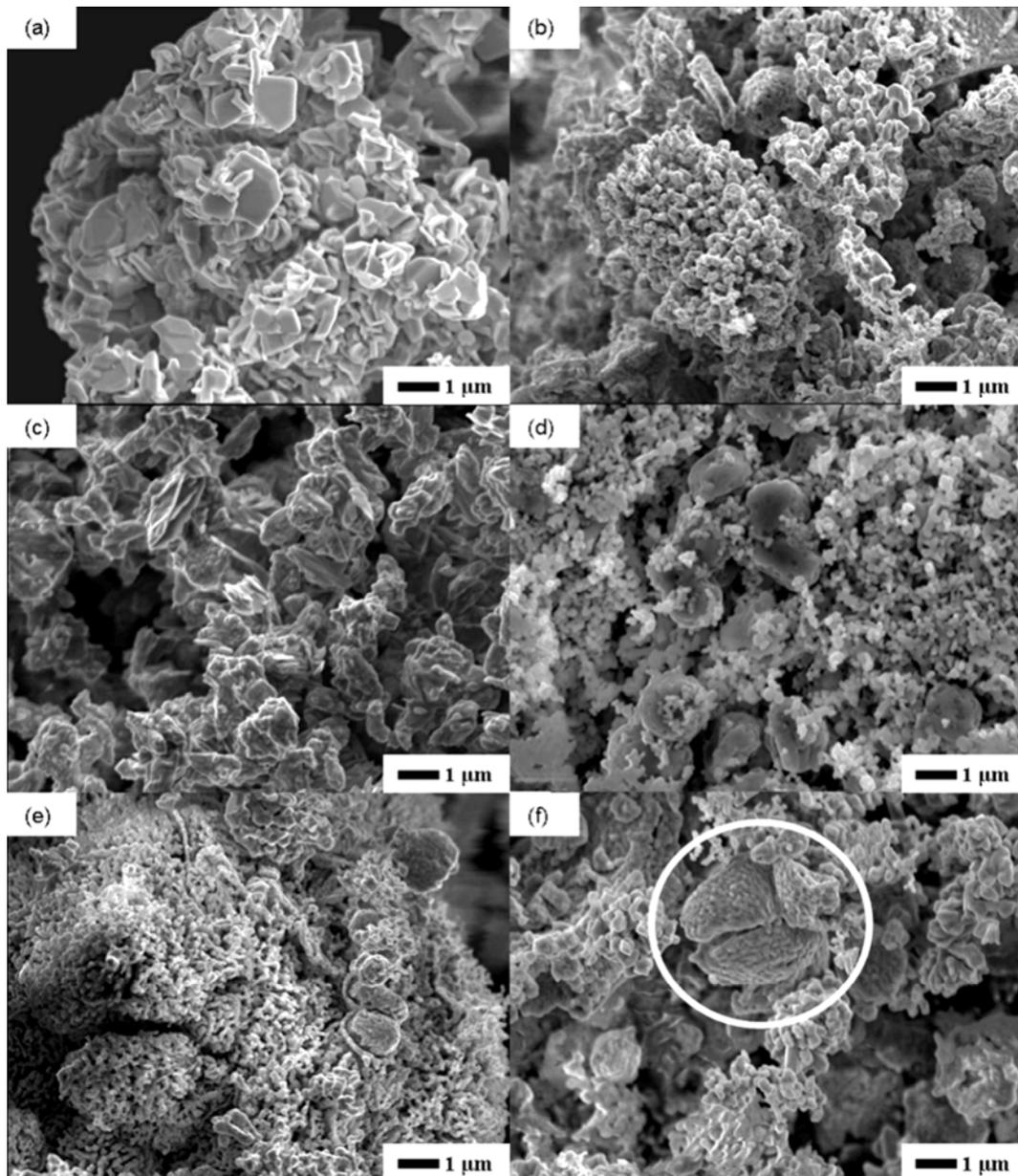


Abbildung 6-12: REM-Aufnahmen von $\text{Eu}_2\text{Si}_5\text{N}_8$: Synthesetemperatur 1200 °C (a) und 1150 °C (b); Haltezeit 2 h (1150 °C; c) und 6 h (d); Abkühlraten 2 h (e) und 6 h (f).

Höhere Reaktionstemperaturen von 1200 °C zeigten die Bildung von grobkristallinen Partikeln mit scharfen Kanten (a). Bei tieferen Temperaturen (1150 °C; b) war ein einheitlich geformtes Produkt mit signifikant kleineren Kristalliten und abgerundeten Kanten zu erkennen. Einen starken Einfluss auf die Morphologie zeigte ebenfalls die Haltezeit bei den Umsetzungen. So sind bei einer Temperatur von 1150 °C und kurzer Haltezeit zerklüftete,

scharfkantige Kristallite zu erkennen (2 h, c), während bei längerem Tempern die Bildung von sphärischen Partikeln bevorzugt ist (6 h, d). Ein Verlängern der Abkühlzeit von 2 h (e) auf 6 h (f) zeigte eine Tendenz zur Bildung von agglomerierten Strukturen. Die einzelnen Partikel dieses Verbundes bewegen sich im Bereich um 100 nm und können noch voneinander unterschieden werden (weißer Kreis).

6.3.3.2 Morphologie von $M_2Si_5N_8$ mit $M = Sr, Ba$

Betrachtet man die Kristallform der synthetisierten Sr-2-5-8-Phase, so ist eine Abhängigkeit bezüglich der Reaktionsbedingungen analog Eu-2-5-8 zu beobachten (Abbildung 6-13).

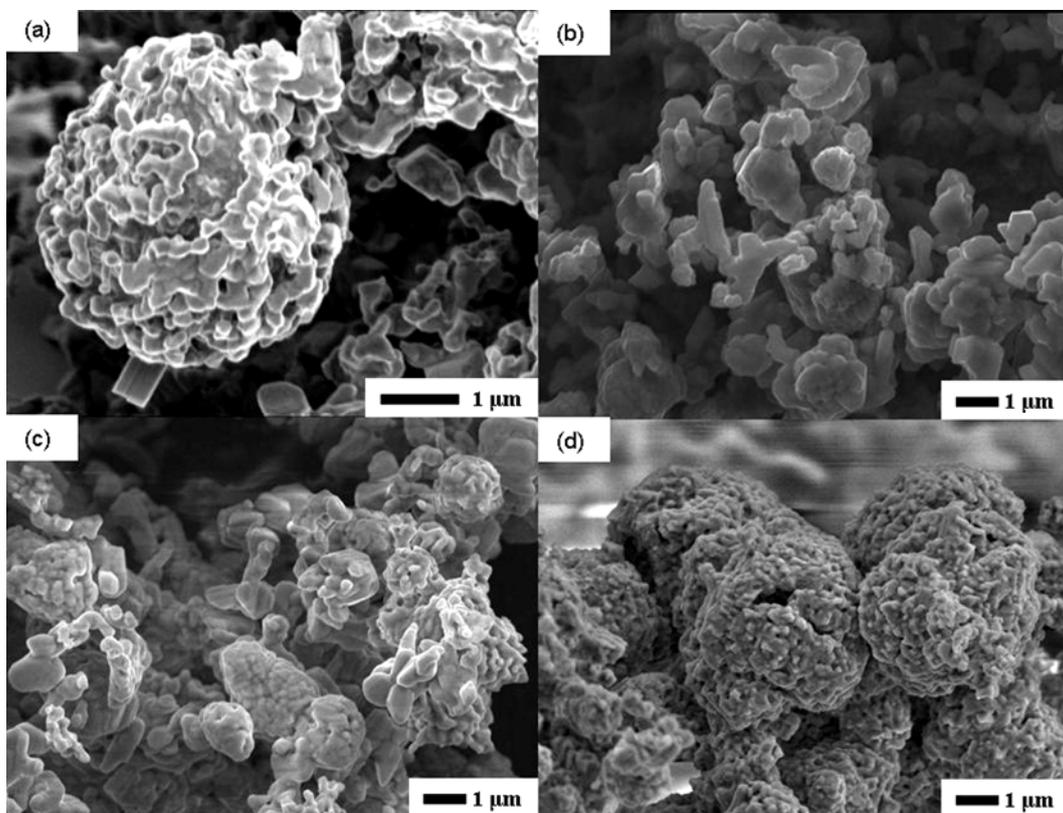


Abbildung 6-13: REM-Aufnahmen von $Sr_2Si_5N_8$: Synthesetemperatur 1200 °C (a); Abkühlraten 2 h (b), 6 h (c) und 24 h (d).

Die optimale Synthesetemperatur für sphärische Kristallite der Sr-2-5-8-Phase beträgt 1200 °C; es sind Konglomerate fast ohne erkennbare Kanten zu beobachten (a). Kurze Haltezeiten im Bereich von 2 - 6 h zeigten ein homogenes Partikelwachstum. Eine Verlängerung der Abkühlzeit hat eine steigende Agglomerationstendenz zur Folge. So sind bei kurzen Abkühlraten (2 h; b) größere und kantige Kristallite zu beobachten, bei 6 h (c) sind bereits vermehrt Konglomerate zu erkennen. Ab 24 h Abkühlzeit sind kugelförmige

Makrostrukturen (d) erkennbar, die aus kleinen sphärischen Partikeln geringer Größe bestehen (die Aufnahmen b - d zeigen die gleiche Vergrößerung).

Das angewandte allgemeine Temperaturprogramm (Abbildung 6-7) beinhaltet ein Temperaturplateau bei 800 °C. Dieser Zwischenschritt ist nicht zwingend nötig für die Synthese der 2-5-8-Phasen, zeigte jedoch großen Einfluss auf die Kristallmorphologie. Bei direktem Erhitzen auf 1200 °C (Sr-2-5-8) und Abkühlen nach 6 h Umsatzdauer konnte grobkristallines 2-5-8-Material erhalten werden (Abbildung 6-14 a). Der Zwischenschritt bei 800 °C ist offensichtlich nötig um sphärische Partikel zu bilden, da bei dieser Temperatur zunächst Metallnitride gebildet werden, jedoch noch keine Umsetzung mit dem Siliciumdiimid stattfindet (vgl. Kapitel 6.5.2). Ein möglicher Reaktivitäts-Unterschied lautet wie folgt. Bei dem Temper-Schritt (800 °C) werden eine Vielzahl an kleinen Metallnitrid-Partikeln gebildet, die bei anschließender Erhöhung der Temperatur zu einem einheitlich geformten Produkt wachsen können. Geschieht die Umsetzung zum Metallnitrid bei höherer Temperatur in situ (aufgrund des direkten Heizens zur Maximal-Temperatur), ist parallel eine Reaktion mit Siliciumdiimid zu erwarten und es kommt es zu unregelmäßigem Kristallwachstum, welches zu größeren, jedoch zerklüfteten Partikeln führen kann.

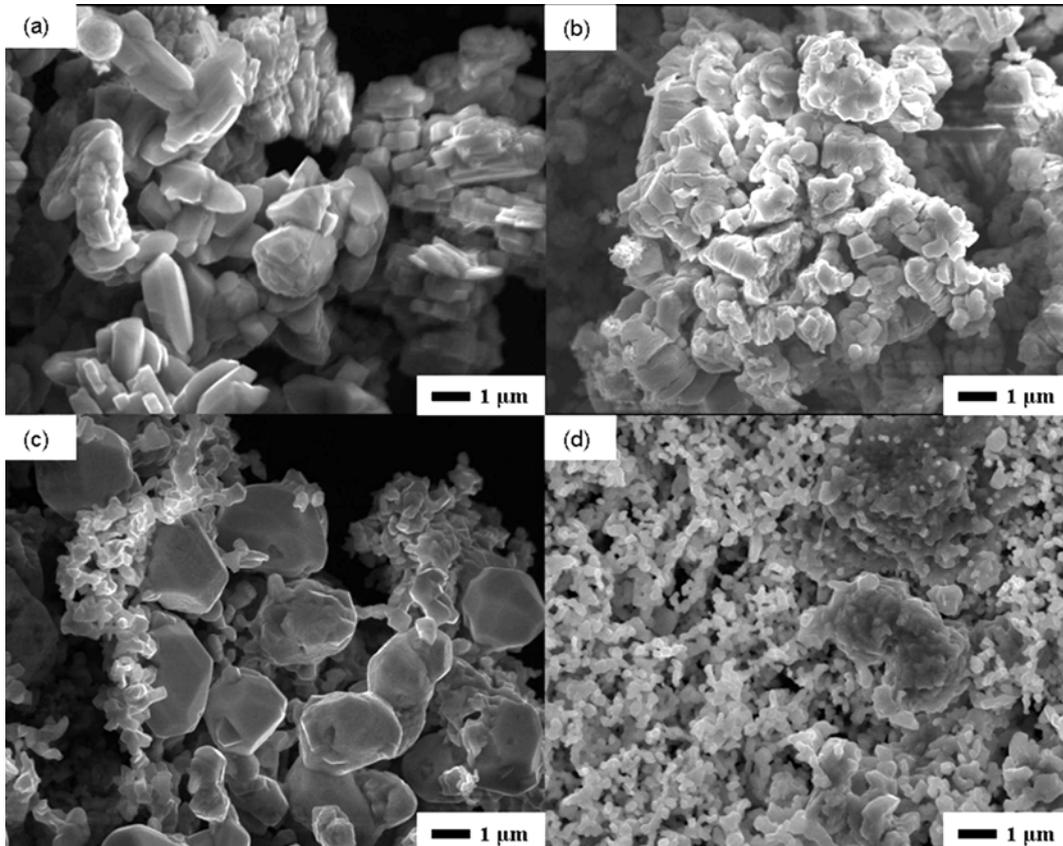


Abbildung 6-14: REM-Aufnahmen von $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ ohne Temperaturplateau bei 800 °C (a); $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ bei Synthesetemperatur von 1400 °C und Abkühlzeiten von 6 h (b) und 24 h (c). $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ bei einer Haltezeit von 24 h (1400 °C) und Abkühlzeit von 12 h (d).

Ba-2-5-8 zeigt ein unterschiedliches Reaktionsverhalten im Vergleich zu den Eu- und Sr-Phasen (Abbildung 6-14). Es sind höhere Temperaturen (1400 °C) zur Umsetzung nötig und nach Haltezeiten von 6 h konnte ausschließlich ein grobkristallines Konglomerat erhalten werden (b). Ein Verlängern der Haltezeit auf 24 h zeigte klare Tendenzen zu lattenförmigen Partikeln mit weicheren Kanten, erkennbar neben der Bildung von großen sphärischen Kristalliten (c). Die Kombination aus langer Halte- und Abkühlzeit (24 h und 12 h) hatte die Bildung von abgerundeten und kleinen (100 - 200 nm) Kristalliten zur Folge (d). Lange Haltezeiten begünstigen offensichtlich das Wachstum von kleinen Kristalliten, während längere Abkühlzeiten das Wachstum der Kristalle verbessern und somit zu größeren Partikeln führen. Die Verbindung von langen Temper- und Abkühlzeiten ermöglicht bei diesem System ein Entgegensteuern und erlaubt die Synthese von signifikant kleineren Phosphorpartikeln mit abgerundeten Kanten.

6.3.3 Europiumamid als Dotierungsmittel

Wie bereits erwähnt hat das Dotierungsmittel starken Einfluss auf die Form der Kristallite. Ein Vergleich unterschiedlicher Dotierungsmittel ist in Abbildung 6-15 dargestellt.

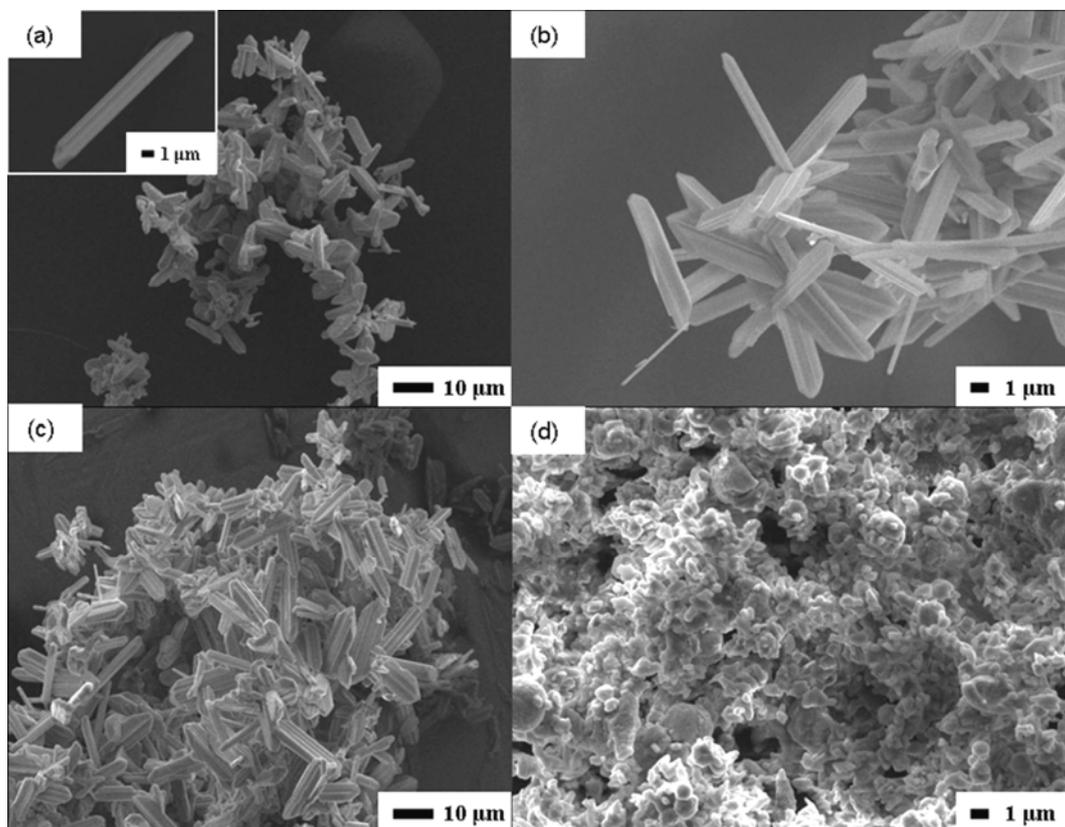


Abbildung 6-15: REM-Aufnahmen von $\text{Ba}_2\text{Si}_3\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ dotiert mit Europiummetall (a), EuF_3 (b), Eu_2O_3 (c) und $\text{Eu}(\text{NH}_2)_2$ (d).

Dotiert wurde im System Ba-2-5-8 mit jeweils 1% Europiumgehalt, der Einfluss verschiedener Dotierungsmittel wurde bereits von *Stadler* untersucht und in dieser Arbeit auf $\text{Eu}(\text{NH}_2)_2$ ausgeweitet.^[58,191]

Die Dotierung mit Europiummetall (a) zeigt breite Kristallplatten und lange Stäbe. Dagegen zeigen Dotierungsmittel wie Europiumoxid oder -fluorid eine Tendenz zu langen dünnen Stäbchen bzw. teilweise zur Nadelbildung. Die Verwendung von $\text{Eu}(\text{NH}_2)_2$ als Dotierungsmittel weist deutliche Unterschiede auf, da keine Stäbchenstrukturen mehr erkannt werden können. Es bildet sich ein homogenes Material aus überwiegend kleinen, deutlich abgerundeten Partikeln. Darüber hinaus ist ein Rückgang der Partikelgröße auf etwa 10 % der ursprünglichen Kristallitgröße zu beobachten. Der Einfluss von Europiumamid als Dotierungsmittel auf die Kristallform ist deutlich signifikanter als Änderungen von Metall zu Metalloxiden oder -halogeniden. Ein weiterer Vorteil des Europiumamides gegenüber dem Metall ist die Pulverform, die ein gleichmäßiges Verteilen innerhalb der Edukte und somit des Dotierungsgrades ermöglicht. Da sich das Amid zum Nitrid zersetzt und Ammoniak entsteht, sind ferner keine Fremdionen wie Oxide oder Halogenide enthalten. Im industriellen Bereich ist die Verwendung von Europiummetall von Nachteil, da im technischen Maßstab Probleme mit der Homogenisierung auftreten. In der Laborsynthese und zur Charakterisierung unbekannter Phasen sind kleine Kristallite eher von Nachteil, $\text{Eu}(\text{NH}_2)_2$ eignet sich daher am besten als Dotierungsmittel für die Bulksynthese von Phosphoren, stellt jedoch hohe Anforderungen an das Temperaturprogramm.

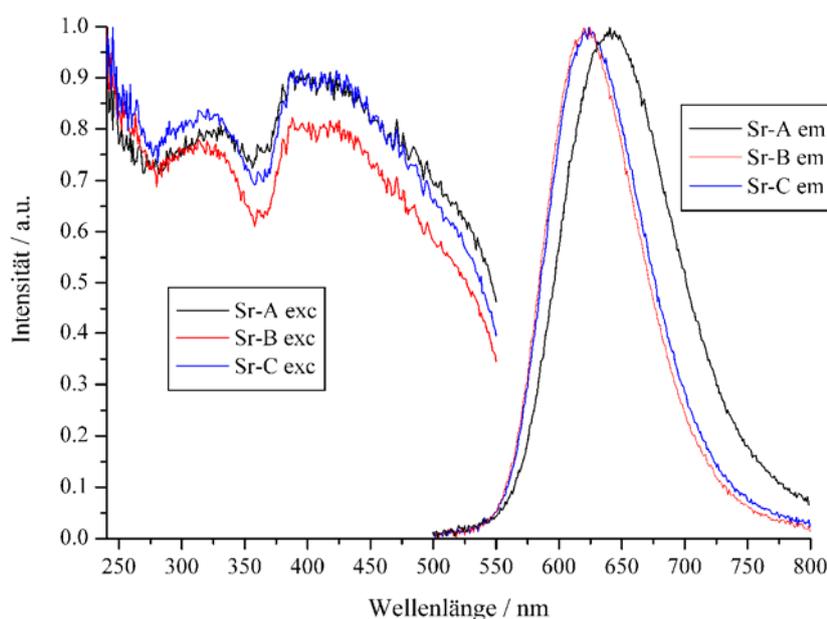
6.3.4 Lumineszenz

6.3.4.1 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$

Die optischen Eigenschaften der erhaltenen dotierten Verbindungen $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ mit $\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$ wurden in den Philips Research Laboratories Aachen an einem dort modifizierten Spektrometer mit Augenmerk auf die Einflüsse der Synthesebedingungen untersucht. Abbildung 6-16 vergleicht die Photolumineszenz-Spektren von drei $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ -Pulvern, welche jeweils mit 2 % Eu^{2+} dotiert wurden. Die Verbindungen Sr-A und Sr-B unterscheiden sich in der Synthesetemperatur, während sich Sr-A und Sr-C in der Haltezeit unterscheiden (siehe Tabelle 6-5).

Tabelle 6-5: Synthesebedingungen und optische Eigenschaften von $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$.

| Phase | Temperatur | Haltezeit | Abkühlzeit | $\lambda_{\text{Emission}}$ | Farbkoordinaten | | LE | rel. QE |
|----------|------------|-----------|------------|-----------------------------|-----------------|-------|-------|---------|
| | / °C | | | | x | y | | |
| Sr-A | 1200 | 6 | 12 | 641 | 0.645 | 0.353 | 147.2 | 68 |
| Sr-B | 1250 | 6 | 12 | 625 | 0.629 | 0.370 | 225.3 | 75 |
| Sr-C | 1200 | 12 | 12 | 624 | 0.631 | 0.368 | 212.5 | 72 |
| Referenz | 1550 | 6 | 12 | 625 | 0.634 | 0.365 | 215.0 | 100 |

**Abbildung 6-16:** Photolumineszenz-Spektren von $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ ($\lambda_{\text{exc}} = 450 \text{ nm}$).

Die Anregungsspektren der drei Phosphore zeigen einen ähnlichen Verlauf und decken den bekannten weiten Bereich des Eu^{2+} -Ions vom Ultravioletten bis hin zum Blauen ab. So ist eine Anregung des Wirtsgitters im Bereich von etwa 260 - 360 nm zu erkennen, während die $4f^7 - 5d^14f^6$ -Übergänge des Eu^{2+} -Ions bei 360 - 500 nm stattfinden. Die Emissionsspektren zeigen dagegen unterschiedliche Merkmale, die den Synthesebedingungen zugeordnet werden können. So zeigen die Proben Sr-B und Sr-C sehr ähnliche Breitband-Emission mit Maxima bei 625 und 624 nm. Diese Emissionswellenlänge ist charakteristisch für den $5d^14f^6 - 4f^7$ Übergang von Eu^{2+} in $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$.^[32] Die Halbwertsbreite ist ebenfalls sehr ähnlich (Sr-B: 88 nm (2233.5 cm^{-1}), Sr-C: 91 nm (2312.1 cm^{-1})). Unterschiede können bei Sr-A erkannt werden. So zeigt diese Probe einen deutlichen Rotshift zu einem Emissionsmaximum von 641 nm und eine Verbreiterung des FWHM auf 105 nm (2503.7 cm^{-1}), was zu einer Verschlechterung des Lumenäquivalent führt.

Vergleicht man diese Werte mit einer nach Standardmethoden gefertigten Referenzverbindung $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ (synthetisiert in den Philips Research Laboratories, Aachen), so zeigen die Verbindungen Sr-B und Sr-C sehr ähnliche CIE-Farbkoordinaten. Die Einordnung in das CIE-Farbdiaagramm ist in Abbildung 6-17 dargestellt.

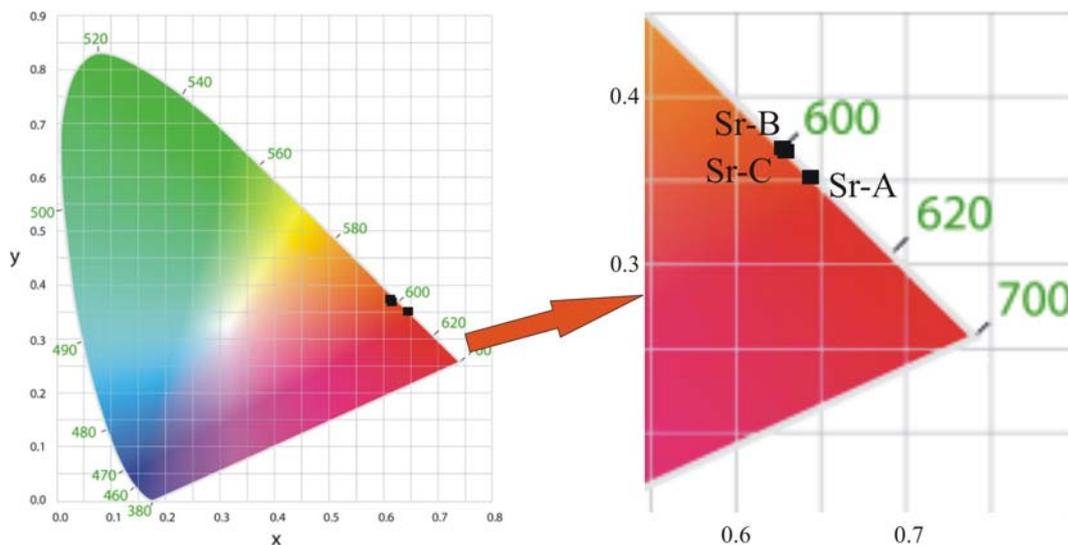


Abbildung 6-17: Einordnung der Sr-2-5-8:Eu²⁺-Phasen (Sr-A, Sr-B und Sr-C) in das CIE-Farbdiaagramm.

Beide Verbindungen (Sr-B und Sr-C) zeigen neben einem guten Lumenäquivalent hohe Quantenausbeuten. Die guten Werte von Sr-B können auf die hohe Kristallinität bei höheren Synthesetemperaturen zurückgeführt werden. Im Gegensatz dazu zeigt Sr-A (synthetisiert bei tieferen Temperaturen und kurzer Haltezeit) neben niedrigerer Quantenausbeute eine deutliche Verschiebung der CIE-Farbkoordinaten. Vorangegangene Untersuchungen zeigten, dass ein Rotshift bei steigender Eu²⁺-Konzentration auftritt. Eine Verschiebung des Emissionsmaximums um knapp 20 nm erfordert jedoch mehr als die doppelte Menge an Dotierungsmittel und kann daher nicht als einzige Ursache angesehen werden.^[67] Vermehrt auftretende Defekte im Kristallgitter, welche als Killer- bzw. Quenchingzentren fungieren können, müssen hier ebenfalls in Betracht gezogen werden.

Eine Kombination aus tiefen Temperaturen mit langen Haltezeiten bringt neben guten optischen Eigenschaften (Sr-C) auch den Vorteil von sphärischen Partikeln mit sich. Die längere Haltezeit bewirkt offensichtlich ein „Ausheilen“ der Defekte im Kristallgitter, ohne jedoch Kristallite mit scharfen Kanten zu bilden. Dies ermöglicht die Synthese von Phosphormaterial mit analogen Eigenschaften zu konventionell synthetisierten Phosphoren, dessen Kristallform aber maßgeschneidert einstellbar ist.

6.3.4.2 Ba₂Si₅N₈:Eu²⁺

Verschiedene, mit 2 % Europium dotierte Proben von Ba₂Si₅N₈:Eu²⁺ wurden auf ihre optischen Eigenschaften hin untersucht. Analog zu Sr-2-5-8 wurden hierfür Proben aus Synthesen gewählt, welche sich in den einzelnen Schritten unterschieden. So variierten diese in den Synthesetemperaturen (Ba-A und Ba-B) sowie bei den Haltezeiten (Ba-A, Ba-B und Ba-C). Tabelle 6-6 vergleicht die optischen Eigenschaften der Proben mit einer Referenzsubstanz, die nach Standardmethoden synthetisiert wurde.

Tabelle 6-6: Synthesebedingungen und optische Eigenschaften von Ba₂Si₅N₈:Eu²⁺.

| Phase | Temperatur / °C | Haltezeit / h | Abkühlzeit / h | $\lambda_{\text{Emission}}$ / nm | Farbkoordinaten | | LE / lm/W | rel. QE / % |
|----------|--------------------|------------------|-------------------|-------------------------------------|-----------------|-------|--------------|----------------|
| | | | | | x | y | | |
| Ba-A | 1300 | 24 | 12 | 581 | 0.516 | 0.481 | 457.8 | 79 |
| Ba-B | 1300 | 6 | 12 | 589 | 0.553 | 0.445 | 348.4 | 42 |
| Ba-C | 1400 | 12 | 12 | 585 | 0.539 | 0.459 | 349.2 | 77 |
| Referenz | 1550 | 6 | 12 | 580 | 0.515 | 0.482 | 472.0 | 100 |

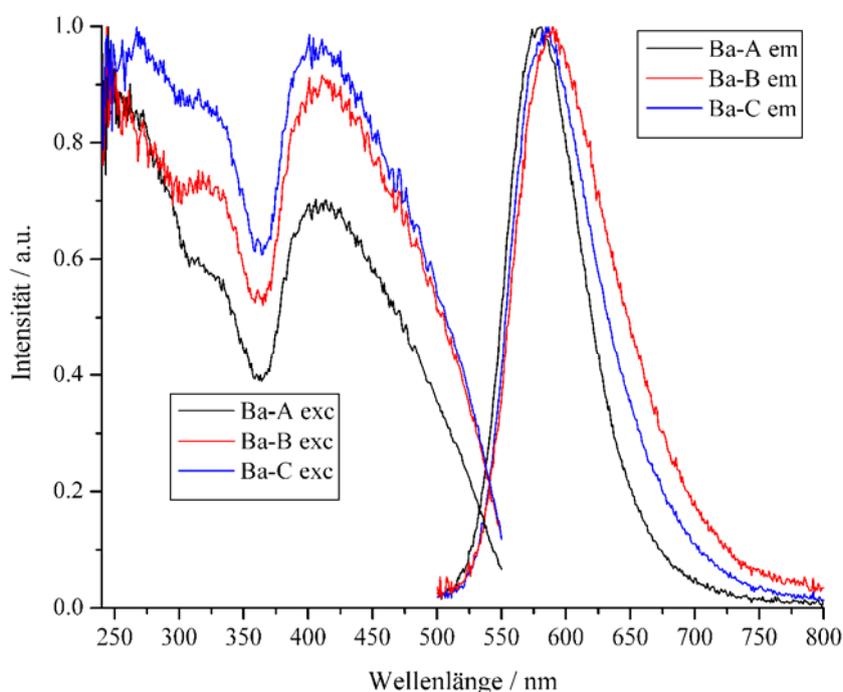


Abbildung 6-18: Photolumineszenz-Spektren von Ba₂Si₅N₈:Eu²⁺ ($\lambda_{\text{exc}} = 450 \text{ nm}$).

Die Anregungsspektren (Abbildung 6-18) zeigen bei allen drei Verbindungen einen analogen Verlauf der Breitbandabsorption des Eu²⁺-Ions. Die Emissionsmaxima liegen bei Ba-A (581 nm) im Bereich der Referenzsubstanz,^[58] während die Verbindungen Ba-C (585 nm) und

Ba-B (589 nm) einen leichten Rotshift aufweisen. Ferner kann ein FWHM-Wert von 71 nm (2072.3 cm^{-1}) bei Ba-A beobachtet werden, neben einem sehr steilen Abfall der Emissionskurve im Rotbereich. Die Verbindungen Ba-B und Ba-C zeigen breitere FWHM von 92 (2573.3 cm^{-1}) und 79 nm (2250.6 cm^{-1}) sowie ein deutliches „tailing“ der Emissionskurve im Rotbereich. Damit steigt der Anteil der Emission im IR-Bereich. Dies hat zum einen Auswirkungen auf die Effizienz und zum anderen auf den Farbpunkt, da die LED während des Betriebes dann wärmer als gewöhnlich werden kann. Daher ist ein steiler Abfall der Emissionskurve wie im Falle von Ba-A von Vorteil. Die Einordnung der Farbpunkte der synthetisierten Verbindungen in das CIE-Farbdiagramm ist in Abbildung 6-19 dargestellt.

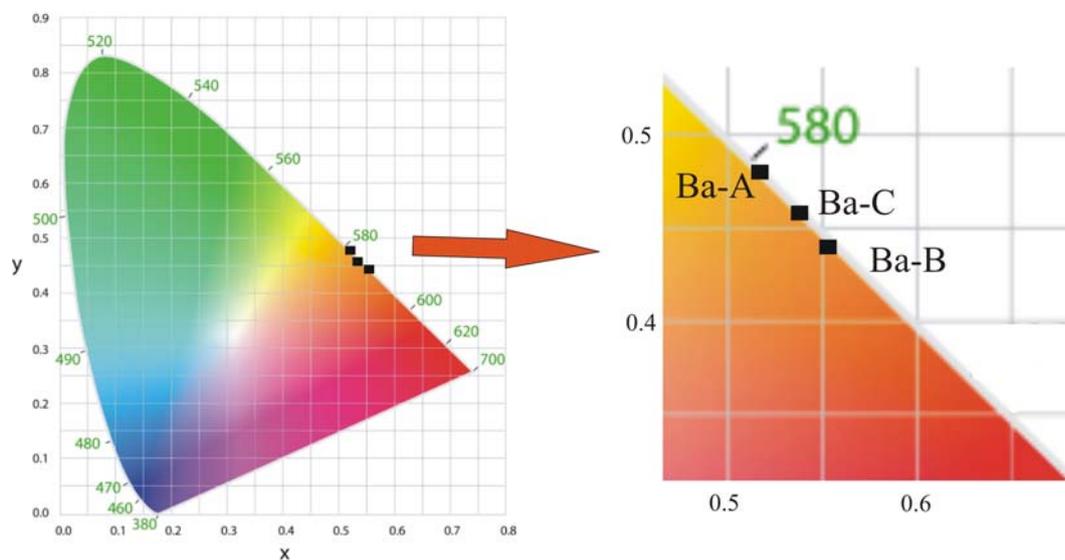


Abbildung 6-19: Einordnung der synthetisierten Ba-2-5-8:Eu²⁺-Phasen (Ba-A, Ba-B und Ba-C) in das CIE-Farbdiagramm.

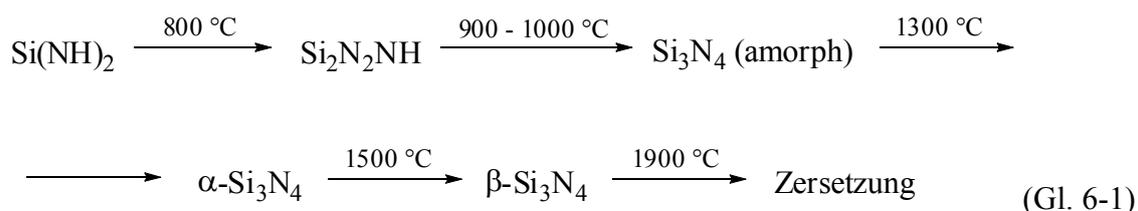
Eine deutliche Abweichung zur Referenzverbindung kann bei Ba-B im Bereich der Quantenausbeute (42 %) sowie beim Lumenäquivalent beobachtet werden. Die Verbindung Ba-C, synthetisiert bei höheren Temperaturen, zeigt gute Quantenausbeuten, jedoch ebenfalls eine Verschiebung des Farbpunktes. Die Kombination aus tiefen Synthesetemperaturen mit langen Haltezeiten wie bei Verbindung Ba-A durchgeführt, führt zu exakt reproduzierbaren Farbpunkten des Ba-2-5-8-Phosphors neben sehr guten optischen Parametern. Darüber hinaus weist der so erhaltene Phosphor sphärische Kristallformen auf und ermöglicht somit einen isotropen Lichtaustritt.

6.4 Reaktivität der Metallamide mit unterschiedlichen Silicium-Quellen

6.4.1 Synthese von Nitridosilicaten mit unterschiedlichen Silicium-Quellen

Durch die Verwendung von Metallamiden als Nitrid-Precursormaterial ist Stickstoff bereits am Metall vororganisiert. Da keine Nitridierung der Metalle mit gasförmigem Stickstoff stattfinden muss, ist die Reaktivität der Silicium-Quelle von entscheidender Bedeutung. Deren Einfluss auf die Synthesebedingungen soll im Folgenden näher untersucht werden.

Als gängiger Silicium-Precursor für die Synthese von Nitridosilicaten wird Siliciumdiimid $\text{Si}(\text{NH})_2$ verwendet. Bei dieser amorphen Verbindung handelt es sich um einen molekularen Precursor für die technische Synthese von Si_3N_4 .^[45] Gleichung 6-1 illustriert das thermische Verhalten von $\text{Si}(\text{NH})_2$.^[58]



Bei den Umsetzungen von Metallamiden mit Siliciumdiimid reagiert letzteres bei ähnlich tiefen Temperaturen ($\sim 1300\text{ }^\circ\text{C}$) wie amorphes Si_3N_4 .

Aufgrund der hohen Reaktivität der Metallamide und ihrer Zersetzung unter Ammoniak-
abspaltung, sind auch Umsetzungen mit metallischem Silicium bei vergleichsweise tiefen
Temperaturen möglich. Der Metallamid-Precursor wurde im molaren Verhältnis $\text{Ba} : \text{Sr}$
 $= 3 : 1$ eingesetzt, da mit dieser Metallzusammensetzung ein im Amber emittierender 2-5-8-
Phosphor synthetisiert werden kann, der alle Anforderungen erfüllt um z. B. im Automobil-
bereich als Blinker eingesetzt zu werden. Diese Zusammensetzung zeichnet sich durch beste
Kombination der Vorteile der beiden Endglieder (Sr- und Ba-2-5-8) aus. So treffen sich an
diesem Mischverhältnis sehr gute Quantenausbeuten mit hohem Lumenäquivalent sowie
gutem Thermal Quenching und HTOL (High Temperature Operating Life Test)-Verhalten.^[58]
Daher ist die Beeinflussung der Materialeigenschaften dieses industriell eingesetzten
Phosphors durch Synthesen mit verschiedenen Si-Quellen von besonderem Interesse. Es
wurde ein gemischter Metallamid-Precursor, dotiert mit 1 % Eu (wie bereits in Kapitel 5.2.1.3
beschrieben), mit Siliciumdiimid (Si-1), Siliciumpulver (Si-2) und nanokristallinem Silicium
(Si_{nc} ; Si-3) umgesetzt. In Tabelle 6-7 sind die entsprechenden Temperaturen, Halte- und

Abkühlzeiten zusammengefasst. Dabei wurde analog wie in Kapitel 6.3.2 vorgegangen und ebenfalls das dort in Abbildung 6-7 beschriebene Temperaturprogramm verwendet.

Die Synthesen der Ba/Sr-2-5-8-Phasen wurden im Bereich von 1300 - 1400 °C durchgeführt. Um ein konstantes Sr- zu Ba-Verhältnis zu gewährleisten, wurde eine größere Menge des Metallamid-Materials synthetisiert und für jeden Ansatz verwendet.

Tabelle 6-7: Synthesebedingungen von $\text{Ba}_{1,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$.

| Silicium-Quelle | Phase | Temperatur / °C | Haltezeit / h | Abkühlzeit / h |
|---------------------------|-------|-----------------|---------------|----------------|
| Siliciumdiimid | Si-1 | 1300 | 24 | 12 |
| Siliciumpulver | Si-2 | 1400 | 12 | 12 |
| Nanokristallines Silicium | Si-3 | 1400 | 12 | 12 |

Es zeigte sich, dass bei Verwendung von rein metallischen Silicium-Quellen etwas höhere Temperaturen im Vergleich zu Siliciumdiimid nötig sind. Der Einsatz von Metallamiden ermöglichte dennoch bei vergleichsweise „unreaktiven“ Silicium-Quellen wie Siliciumpulver oder Si_{nc} eine verhältnismäßig niedrige Synthesetemperatur.

6.4.2 Morphologie

Wie bereits erwähnt spielt die Kristallmorphologie bei Phosphoren eine große Rolle. Neben der isotropen Lichtauskopplung ist die weitere Verarbeitung dieser Materialien und die Aufbringung auf den GaN-Chip ein wichtiger Faktor in der LED-Herstellung. Sphärische Kristallite eignen sich sehr gut für diese Anforderungen. Spezielles Augenmerk wurde deshalb auch hier auf den Einfluss der unterschiedlichen Silicium-Quellen bezüglich der Morphologie des synthetisierten Phosphor-Materials gelegt. Abbildung 6-20 vergleicht die Morphologien der synthetisierten $\text{Ba}_{1,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ -Mischkristalle.

Die Phosphorpartikel der Umsetzung mit Siliciumdiimid (1300 °C, Si-1, Abbildung 6-20 a, b) bestehen aus kleinen, weitgehend gleich geformten Kristalliten, die starke Agglomeration zeigen. Die Umsetzungen gemischter Metallamide mit $\text{Si}(\text{NH})_2$ zeigten wie zu erwarten ein analoges Reaktionsverhalten zu den Synthesen der 2-5-8-Phasen aus einphasigen Amiden mit Sr oder Ba (Kapitel 6.3.2). Deutliche Unterschiede in den gebildeten Kristallformen wiesen die Umsetzungen mit Siliciumpulver auf (c). Die REM-Aufnahme zeigt die Bildung von lattenförmigen Kristalliten mit deutlich schärferen Kanten im Vergleich zur Umsetzung mit $\text{Si}(\text{NH})_2$. Offensichtlich ist das Vorliegen von größeren metallischen Partikeln vor der

Reaktion sehr entscheidend für das Ausbilden von größeren Kristalliten. Der Einsatz von nanokristallinem Silicium (Si-3) resultierte in einem mikrokristallinen Pulver mit einheitlich geformten, kleinen Partikeln (Abb. 6-20 d - f). Bei näherer Betrachtung kann das Vorliegen von sphärischen Kristalliten gefunden werden. Diese liegen in einem Größenbereich bis hin zu 200 nm. Die gute Verteilbarkeit des Si_{nc} in der Probe sowie dessen hohe Reaktivität können hier als Ursache diskutiert werden. Da viele kleine Siliciumpartikel vorliegen, die als Kristallkeime fungieren, ist ein gleichmäßiges Wachstum des 2-5-8-Materials gewährleistet. Dies führt zu kleinen Phosphorpartikeln mit einer geringen Partikelgrößenverteilung („particle size distribution“, PSD).

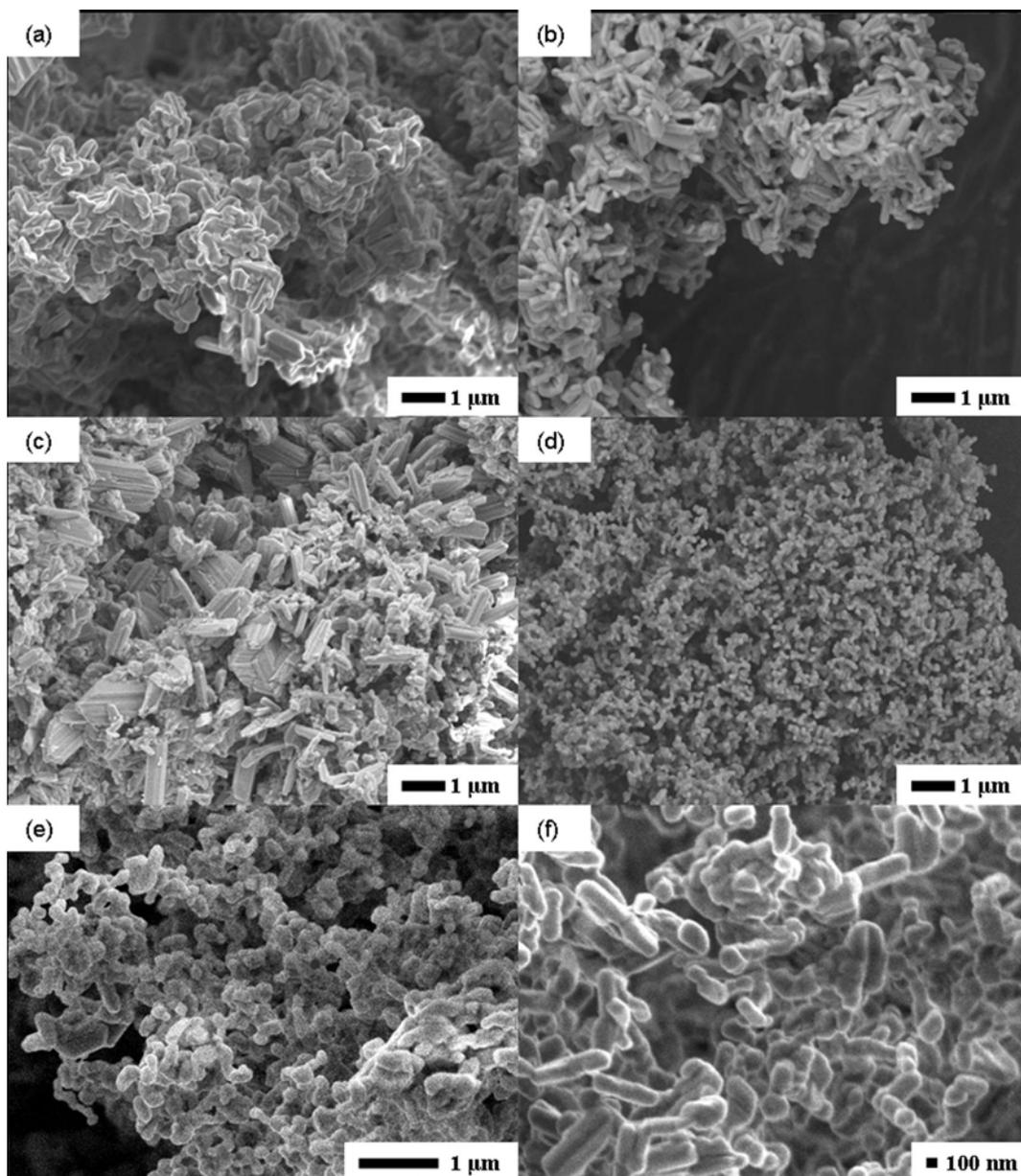


Abbildung 6-20: REM-Bilder von $\text{Ba}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$: Synthese aus Siliciumdiimid (1300 °C; a, b); Synthese aus Siliciumpulver (1400 °C; c); Synthese aus nanokristallinem Silicium (1400 °C; d - f).

6.4.3 Partikelgrößenverteilung (PSD)

In den Philips Research Laboratories Aachen wurde die Partikelgrößenverteilung der synthetisierten Phosphore gemessen. Die Proben wurden für die Messung in Isopropanol suspendiert. Das Gerät kann Partikelgrößen bis etwa $0.4\ \mu\text{m}$ bestimmen. Die PSD der Verbindungen $\text{Ba}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$, synthetisiert aus den gemischten Metall-Precursoren und Siliciumdiimid bzw. Si_{nc} werden in Abbildung 6-21 verglichen.

Die Umsetzung ausgehend von $\text{Si}(\text{NH})_2$ zeigt, dass der Hauptteil der Partikel zu Gesamtgebilden in der Größenordnung 10 bis $20\ \mu\text{m}$ agglomeriert. Daneben liegen weniger agglomerierte Partikel ($< 6\ \mu\text{m}$), sowie einige größere Agglomerate vor. Allerdings fällt die Verteilungskurve bis $30\ \mu\text{m}$ stark ab, oberhalb dieser Größe können keine Konglomerate beobachtet werden. Diese Neigung zur Agglomeration konnte bereits in den REM-Aufnahmen erkannt werden.

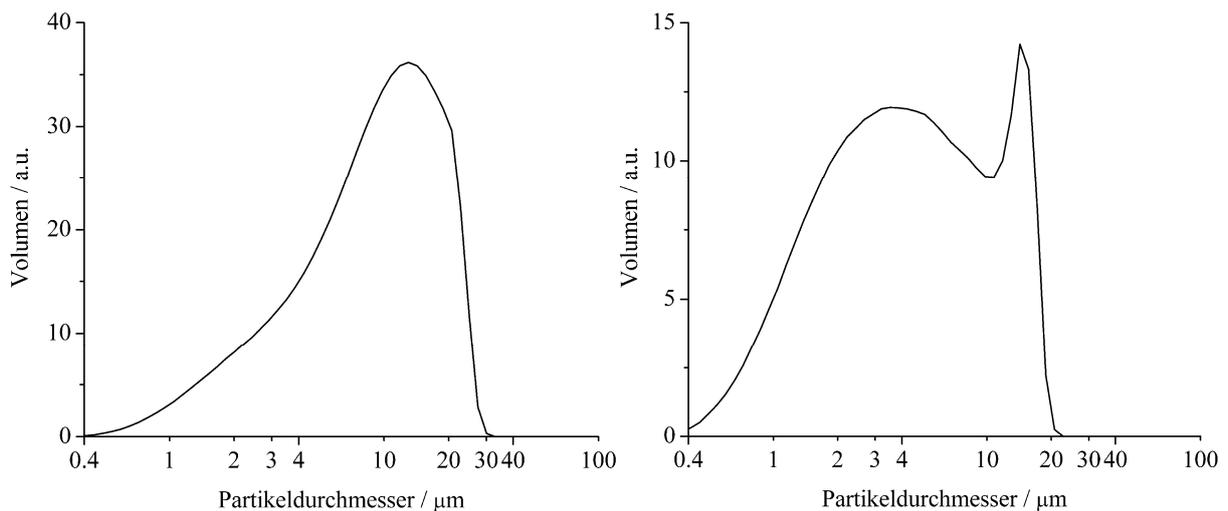


Abbildung 6-21: PSD der Verbindungen $\text{Ba}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$: Synthese aus Siliciumdiimid (links); Synthese aus nanokristallinem Silicium (rechts).

Die PSD der Synthese aus nanokristallinem Silicium zeigt einen deutlich größeren Anteil an Kristalliten im Bereich von $2 - 6\ \mu\text{m}$. Diese agglomerieren zu Gesamtgrößen in einem sehr engen Bereich von etwa $18\ \mu\text{m}$.

Bei Betrachtung der Partikelgrößenverteilung des Eduktes Si_{nc} (Abbildung 6-22) können ebenfalls zwei Maxima erkannt werden. Viele Partikel liegt bei Größen $< 2\ \mu\text{m}$, neben Konglomeraten um die $5\ \mu\text{m}$, deren Ausdehnung nicht größer als $10\ \mu\text{m}$ wird. Die Anzahl der Metallpartikel unter $0.4\ \mu\text{m}$ konnte mit diesem Gerät nicht ermittelt werden. Ferner erschwert die Suspension des Metalls in Isopropanol die genaue Bestimmung der Partikelgröße, da diese aufgrund ihrer großen Oberfläche eine Empfindlichkeit gegenüber Feuchtigkeit aufweisen

und während der Suspension oxidiert werden. Daher ist diese PSD lediglich als Richtwert anzusehen, die Tendenz zur Konglomeratbildung kann jedoch erkannt werden.

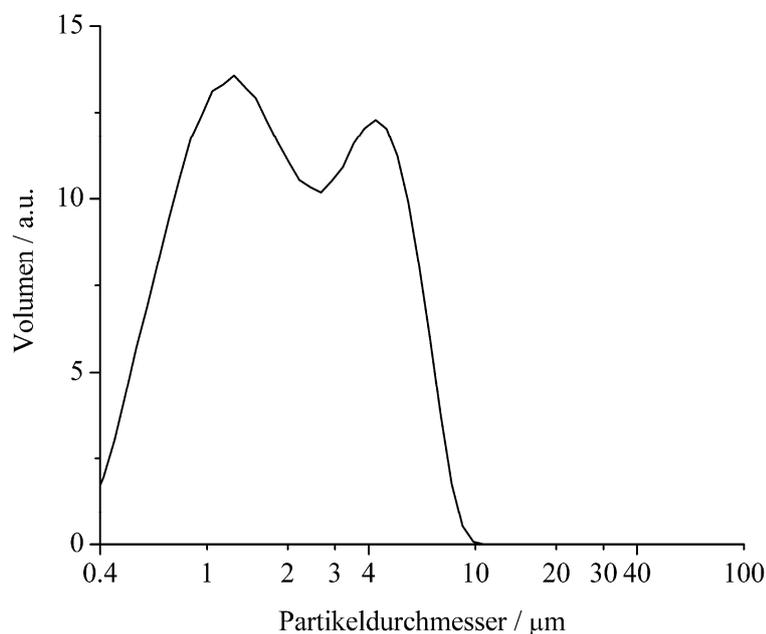


Abbildung 6-22: PSD des eingesetzten nanokristallinen Siliciums.

6.4.4 Lumineszenz

In nachfolgender Tabelle 6-8 sind die optischen Eigenschaften der Mischkristalle $\text{Ba}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ zusammengefasst. Von besonderem Interesse sind die Umsetzungen mit $\text{Si}(\text{NH})_2$ (Si-1) und Si_{nc} (Si-3), da hier Kristallite mit abgerundeten Kanten bzw. sphärischer Morphologie vorliegen (vgl. Abbildung 6-20).

Tabelle 6-8: Optische Eigenschaften von $\text{Ba}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$.

| Phase | $\lambda_{\text{Emission}}$ | Farbkoordinaten | | LE | rel. QE |
|--------------------------|-----------------------------|-----------------|-------|--------|---------|
| | / nm | x | y | / lm/W | / % |
| Si-1 | 597 | 0.562 | 0.435 | 373.1 | 102 |
| Si-3 | 595 | 0.555 | 0.442 | 385.9 | 98 |
| Referenz ^[58] | 598 | 0.588 | 0.410 | 309.0 | 100 |

Die guten optischen Eigenschaften dieser Mischkristalle können mit Metallamiden als Edukte erhalten bzw. reproduziert werden. Daher ist die direkte Auswirkung der nun zugänglichen unterschiedlichen Silicium-Quellen auf die Lumineszenz von Interesse. Die Emissionsmaxima der synthetisierten Phosphore liegen in Bezug auf die Referenz innerhalb der

Fehlertoleranz der Messung. Da das molare Verhältnis Ba : Sr aufgrund der Verwendung desselben Metallamid-Precursors konstant bleibt, kann auf einen geringen Einfluss der Silicium-Quelle auf die Emissionsmaxima geschlossen werden, deren Differenz auch tatsächlich weniger als 0.35 % beträgt. Faktoren wie Reaktivität und Homogenität der Dotierung des Precursors können ebenfalls aufgrund der Synthese in überkritischem Ammoniak als konstant angesehen werden. So zeigen die Verbindungen sehr gute Quantenausbeuten, welche die Referenz sogar übertreffen können. Die Lumenäquivalente steigen deutlich an, mehr als durch die geringe Abweichung der Emissionsmaxima erklärbar ist. Die Farbpunkte zeigen eine leichte Verschiebung in den gelben Amberbereich, wie er bei Mischkristallen mit einem höheren Bariumanteil beobachtet werden kann (Abbildung 6-23). Eine Anwendung als Amberphosphor ist daher durchaus möglich. Da die Augenempfindlichkeit in diesem Bereich höher ist, sind auch die höheren Lumenäquivalente plausibel (vgl. Kapitel 3.3.1).

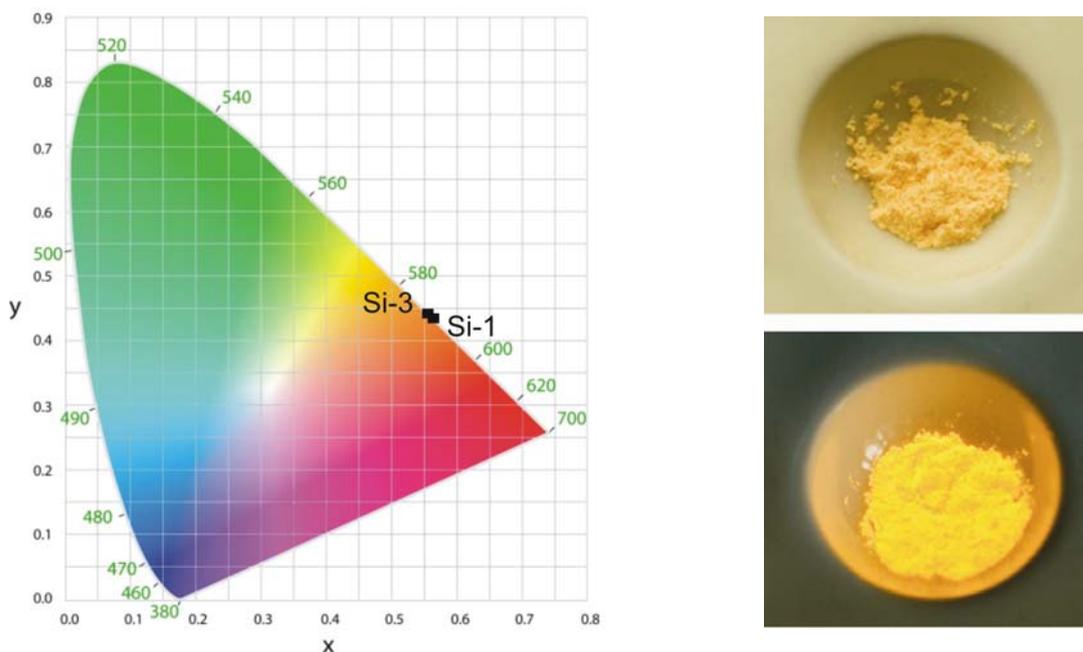


Abbildung 6-23: Farbpunkt des synthetisierten $\text{Ba}_{1,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ (Si-1 und Si-3) im CIE-Farbdigramm (links); Fotografie der Verbindung Si-3 bei Tageslicht und unter UV-Bestrahlung ($\lambda_{\text{exc}} = 450 \text{ nm}$, rechts).

Neben einem nur marginalen Unterschied der Emissionsmaxima der synthetisierten Phosphore ist ein nahezu identischer Verlauf der Absorptions- und Emissionskurve bei einer Anregung von $\lambda = 450 \text{ nm}$ zu beobachten (Abbildung 6-24). Die typische Breitband-Emission des Eu^{2+} -Ions kann bei beiden Messungen erkannt werden. Die Halbwertsbreiten der Emissionsbanden bewegen sich mit 84.1 nm (2336.9 cm^{-1}) für Si-1 und 83.5 nm (2326.7 cm^{-1})

für Si-3 im gleichen Bereich, ein Zeichen für den geringen Einfluss der Silicium-Quelle auf die optischen Eigenschaften.

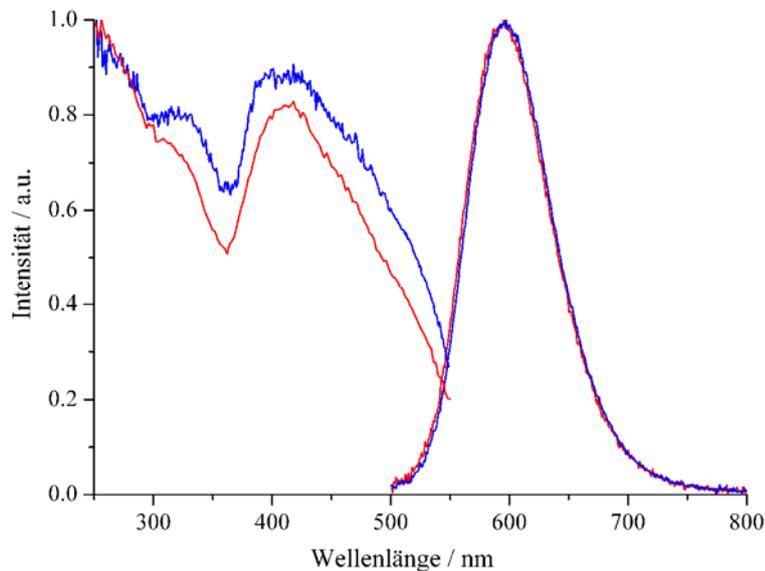


Abbildung 6-24: Photolumineszenz-Spektren von $\text{Ba}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$; Reaktionsprodukt der Umsetzung des gemischten Metallamid-Precursors mit Siliciumdiimid (blau; Si-1) und Si_{nc} (rot; Si-3) ($\lambda_{\text{exc}} = 450 \text{ nm}$).

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass durch die Verwendung von Metallamid-Precursoren Reaktionspartner wie nanokristallines Silicium bei vergleichsweise tiefen Temperaturen umsetzbar sind. Dies ermöglicht zusätzlich den Zugang zu Synthesen mit maßgeschneiderten Morphologien auf Seiten der Phosphorpartikel. Ein weiterer Punkt ist die Vereinfachung der Synthese, da die gemischten Metall-Precursoren in situ während der Ammonolyse der gediegenen Metalle entstehen und eine bestmögliche Vermengung gewährleisten. Da sich die Metalle in Ammoniak lösen, kann durch Zugabe von Europium bereits eine homogene Dotierung erreicht werden, die ein weiteres Vermengen unnötig macht. Ferner sind Ammonolysen von Metallamiden im größeren Gramm-Maßstab möglich und auch im Kilogramm-Bereich durchaus denkbar. Das nachfolgende Kapitel beschäftigt sich mit der weiteren Syntheseoptimierung dieser 2-5-8-Phosphormaterialien.

6.5 One-Pot-Verfahren zur Synthese von single-source-Precursoren für $M_2Si_5N_8:Eu^{2+}$ mit $M = Sr, Ba$

Da unterschiedliche Silicium-Quellen nur einen geringen Einfluss auf die optischen Eigenschaften der Phosphore, jedoch eine große Wirkung bezüglich der Kristallmorphologie zeigen, liegt der Schluss nahe, durch eine bessere Verteilung des Silicium im Eduktgemenge die Form und Größe der Partikel weiter zu beeinflussen. Eine in situ Bildung der Amide aus den entsprechenden Metallen in überkritischem Ammoniak bei gleichzeitiger Durchmischung mit der Silicium-Quelle führt zur weiteren Optimierung der Synthese von Nitridosilicat-Phosphoren durch die Bildung von single-source-Precursoren.

6.5.1 Synthese

Ein Gemenge aus den entsprechenden Elementen (Ba / Sr, Eu, Si_{nc}) wurde im molaren Verhältnis Ba : Sr : Si = 1.5 : 0.5 : 5 bzw. Sr : Si = 2 : 5 (Precursor für Sr-2-5-8) mit je 1 % Eu-Dotierung im Autoklaven vorgelegt und Ammoniak nach bereits beschriebener Vorgehensweise aufkondensiert. Mit einer Heizrate von $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ wurde auf $150\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt und 5 d bei einem Druck von 300 bar umgesetzt. Während der Umsetzung lösen sich die Metalle in Ammoniak unter Bildung einer Erdalkali-Ammoniak-Silicium-Suspension. Bei Temperaturen von $150\text{ }^\circ\text{C}$ ist allerdings die Reaktion von Silicium mit Ammoniak ohne Mineralisator^[190] unwahrscheinlich. Dennoch kann von einer sehr innigen Dispersion der Silicium-Nanopartikel mit der Ammoniaklösung ausgegangen werden und auf Vermengen auf atomarer (Sr / Ba / Eu) bzw. auf nanoskaliger Ebene (Silicium) geschlossen werden.

Nach Abkühlen und Entfernen von überschüssigem Ammoniak konnte in der Glovebox ein ockerfarbenes, sehr feines Pulver erhalten werden, welches bei Luftkontakt unter Ammoniakfreigabe hydrolysiert. Aufgrund des hohen amorphen Anteils an Si_{nc} konnte keine verlässliche Identifizierung mit analytischen Methoden wie Infrarotspektroskopie oder Pulverdiffraktometrie durchgeführt werden.

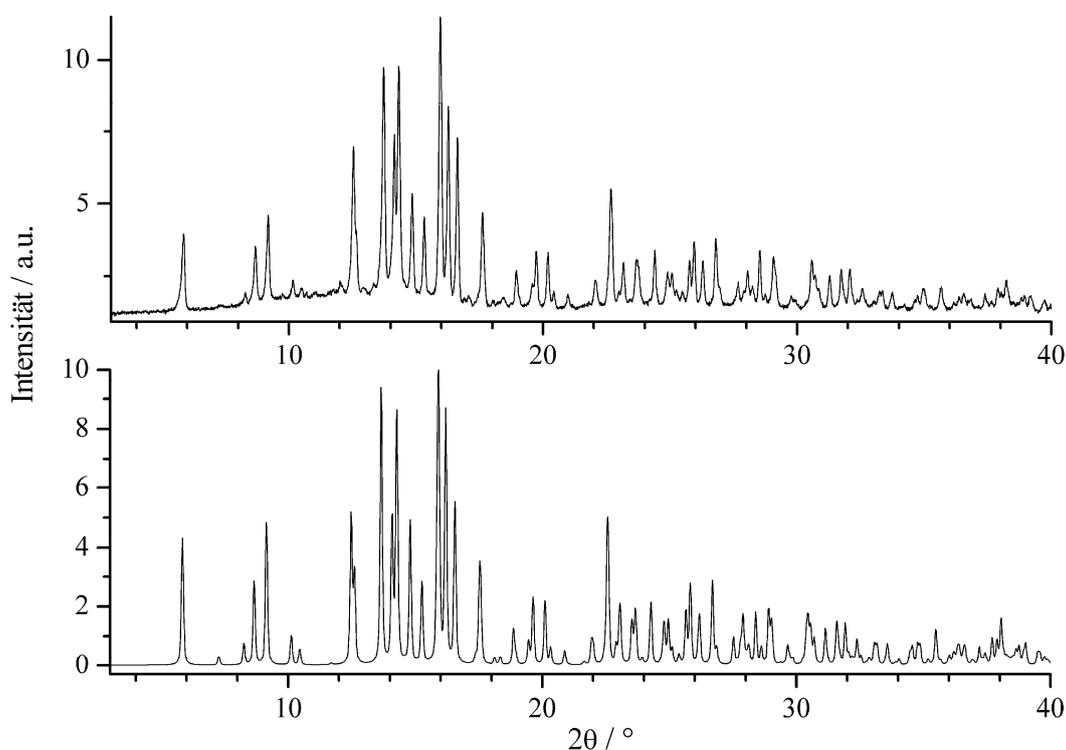
Die erhaltenen single-source-Precursoren wurden (ohne weitere Behandlung) entsprechend den Temperaturprogrammen von Tabelle 6-9 in einem Wolframtiegel im HF-Ofen unter Stickstoffatmosphäre zur Reaktion gebracht. Die hohe Reaktivität der Metallamide mit Si_{nc} erlaubt vergleichsweise tiefe Synthesetemperaturen bei $1400\text{ }^\circ\text{C}$, die sich neben langen Halte- und Abkühlzeiten als vorteilhaft für sphärische Kristallite herausgestellt hatten (Kapitel 6.3.3.2).

Tabelle 6-9: Synthesebedingungen von $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ und $\text{Ba}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$.

| single-source-Precursor | Phase | Temperatur / °C | Haltezeit / h | Abkühlzeit / h |
|-------------------------|-------|-----------------|---------------|----------------|
| Sr/Eu/Si/N | Si-4 | 1400 | 12 | 12 |
| Ba/Sr/Eu/Si/N | Si-5 | 1400 | 24 | 12 |

Mit steigendem Einbau von Barium in die $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ -Verbindung erhöht sich aufgrund des größeren Ionenradius von Ba^{2+} gegenüber Sr^{2+} ($r_{\text{Ba}^{2+}} = 149 \text{ pm}$, $r_{\text{Sr}^{2+}} = 117 \text{ pm}$, jeweils CN = 6)^[45] die Länge der $a/b/c$ -Achsen und damit auch das Volumen der Elementarzelle. Dies steht im Einklang mit der von *Vegard* im Jahr 1921 gefundenen empirischen Regel, dass sich die Gitterparameter kubischer Mischkristalle linear mit der Zusammensetzung ändern.^[194]

Im Falle der Sr/Ba-2-5-8-Reihe lassen sich alle Mischphasen lückenlos synthetisieren. Eine Auftragung der Abhängigkeit der Gitterparameter von der Zusammensetzung wurde bereits von *Stadler* beschrieben.^[58] Anhand dieser Untersuchungen konnte das erhaltene Pulverdiffraktogramm durch Indizierung ($a = 934.9(3)$, $b = 692.1(2)$, $c = 575.3(1) \text{ pm}$ und $V = 372.2(1) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ (40 Reflexe, FOM = 4.1)^[195] zwischen den Zusammensetzungen $\text{Ba}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ und $\text{Ba}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ eingeordnet werden. Das Diffraktogramm wird in Abbildung 6-25 mit Ba-2-5-8 verglichen.

**Abbildung 6-25:** Pulverdiffraktogramm ($\text{Mo-K}\alpha_1$) von $\text{Ba}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Si}_5\text{N}_8$ (Bulkprobe, oben) und $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8$, simuliert aus Einkristalldaten (unten).

EDX-Messungen bestätigen das molare Verhältnis Ba : Sr = 3 : 1 und (Ba,Sr) : Si \approx 1 : 2.5, sowie eine Zusammensetzung nahe Ba_{1.5}Sr_{0.5}Si₅N₈: M = 502.72 g/mol, Ba 41.8 (ber. 41.0), Sr 8.5 (8.7), Si 34.0 (28.0), N 33.7 (22.3) und O 3.6 (0) Gewichts-%. Der Siliciumüberschuss deutet neben Spuren von Sauerstoff die Bildung von Siliciumoxid an, die Bildung von Orthosilicaten ist ebenfalls möglich.

6.5.2 Reaktivität der single-source-Precursoren

Um einen besseren Einblick in das Reaktionsverhalten der single-source-Precursoren zu erhalten, wurden diese durch thermogravimetrische Messungen untersucht. Da die amidische Komponente bereits Stickstoff beinhaltet, ist eine N₂-Atmosphäre für die Bildung von Nitridosilicaten nicht zwingend erforderlich. Während des Heizvorganges gehen der Reaktion des single-source-Precursors zum entsprechenden Nitridosilicat verschiedene thermische Ereignisse voraus (Abbildung 6-26). Ab 370 °C erfolgt zunächst die Zersetzung des Sr-amides zum entsprechenden Imid analog der Zersetzung des reinen Metallamides (Kapitel 5.2.2, Abbildung 5-9). Der folgende endotherme Peak (2, beginnend bei \sim 670 °C) signalisiert den weiteren Abbau des Sr-Imids zu Nitridmaterial. Bei höheren Temperaturen (3, 920 °C) ist der Beginn eines breiten exothermen Signals zu erkennen. Vorangegangene DTA/TG Messungen der Metallamid-Precursoren ließen dieses Verhalten nicht erkennen (Kapitel 5.2.2). Die beginnende Umsetzung des reaktiven Nitridmaterials mit nanokristallinem Silicium kann diesem Event zugeordnet werden, da ferner das exotherme Signal für die Bildung einer Verbindung spricht. Diese Messungen bestätigen die erwartete hohe Reaktivität des single-source-Gemenges. Umsetzungen im HF-Ofen bei 900 °C zeigten die Bildung von SrSiN₂,^[96] erhöht man die Temperatur, bildet sich 2-5-8-Material.

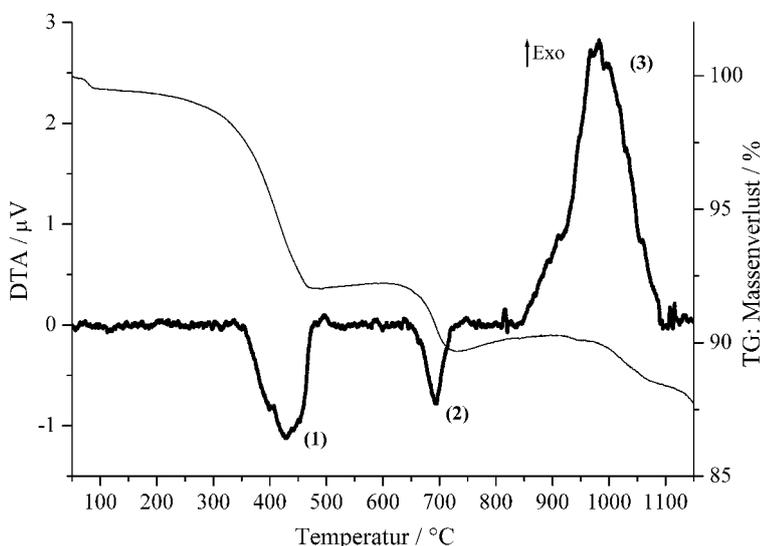


Abbildung 6-26: DTA- (fette Linie) und TG- (dünne Linie) Messung des single-source-Precursors (Si_{inc}/Sr(NH₂)₂).

6.5.3 Morphologie

Die Kristallite der aus single-source-Material synthetisierten Phosphore mit Si_{nc} als Si-Quelle wurden in Bezug auf ihre Form untersucht. Die Synthesebedingungen sind in Tabelle 6-9 zusammengefasst. Abbildung 6-27 illustriert die erhaltenen Produkte, die ohne nachträgliches Tempern oder Waschen untersucht wurden.

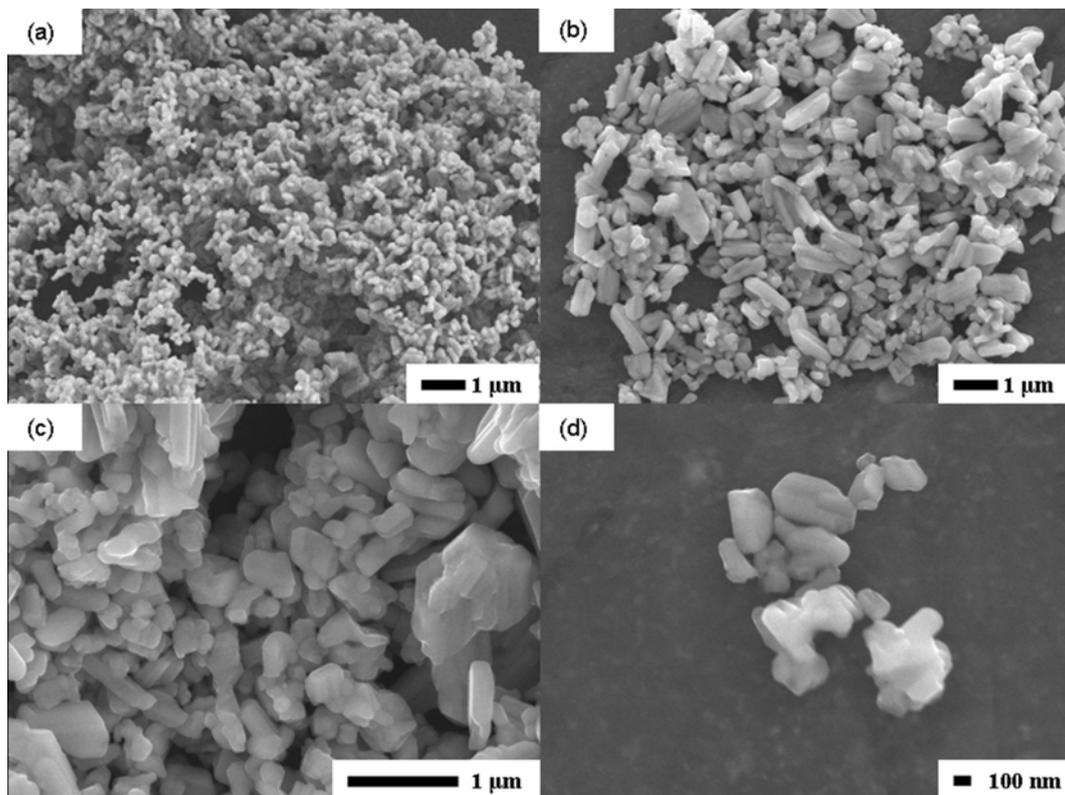


Abbildung 6-27: REM-Aufnahmen von $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ (1400 °C; a) und $\text{Ba}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ (1400 °C; b - d); beide synthetisiert aus single-source-Precursormaterial.

Die REM-Aufnahmen der Verbindung Sr-2-5-8 zeigen ein sehr homogenes Pulver aus kleinen Kristalliten mit weichen Kanten und einer Größe bis hin zu 200 nm (a, Si-4). Die Aufnahme ähnelt stark Abbildung 6-20 d, welche Produkte der Synthese von $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ aus den Metallamiden und Si_{nc} zeigt. Dies spricht für eine homogene Verteilung von nanokristallinem Silicium während der Synthese in der Metallamid-Ammoniaklösung, da kein weiteres Verreiben vor dem Heizen stattgefunden hatte.

Die Mischkristalle der Verbindung $\text{Ba}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ weisen eine etwas größere Varianz an Partikelmorphologien auf. Neben kleineren und rundlichen können auch größere, lattenförmige Partikel erkannt werden (b, Si-5). Diese größeren Kristallite ($\sim 1 \mu\text{m}$) bestehen dennoch aus abgerundeten, konglomerierten Partikeln. Da die Bildung von lattenförmigen Kristalliten bereits bei der Ba-2-5-8 Phase beobachtet werden konnte (Kapitel 6.3.3.2), ist

offensichtlich Barium für die Ausbildung anderer Kristallformen ausschlaggebend. In Kombination mit Strontium scheint Barium eine höhere Agglomerationstendenz aufzuweisen. Die nähere Betrachtung der Phase im EDX unterstützt diese Annahme, da neben einzelnen Partikeln (c) stark verwachsene Kristallite im nm-Bereich beobachtet werden können (d), welche die Anwesenheit von Strontium und Barium zeigen.

6.5.4 Partikelgrößenverteilung (PSD)

Wirft man einen Blick auf die Partikelgrößenverteilung in Sr-2-5-8, hergestellt aus single-source-Precursoren, so fällt eine Vielzahl an Partikeln im Bereich um 1 μm auf (Abbildung 6-28). Ein wesentlich geringerer Anteil liegt in konglomerierter Form im Bereich von 4 - 6 μm vor. Diese Verteilung ist im Einklang mit vorangegangenen Beobachtungen im REM, bei denen das Sr-2-5-8 eine wesentlich geringere Tendenz zur Agglomeration als die entsprechenden Bariumverbindungen zeigt.

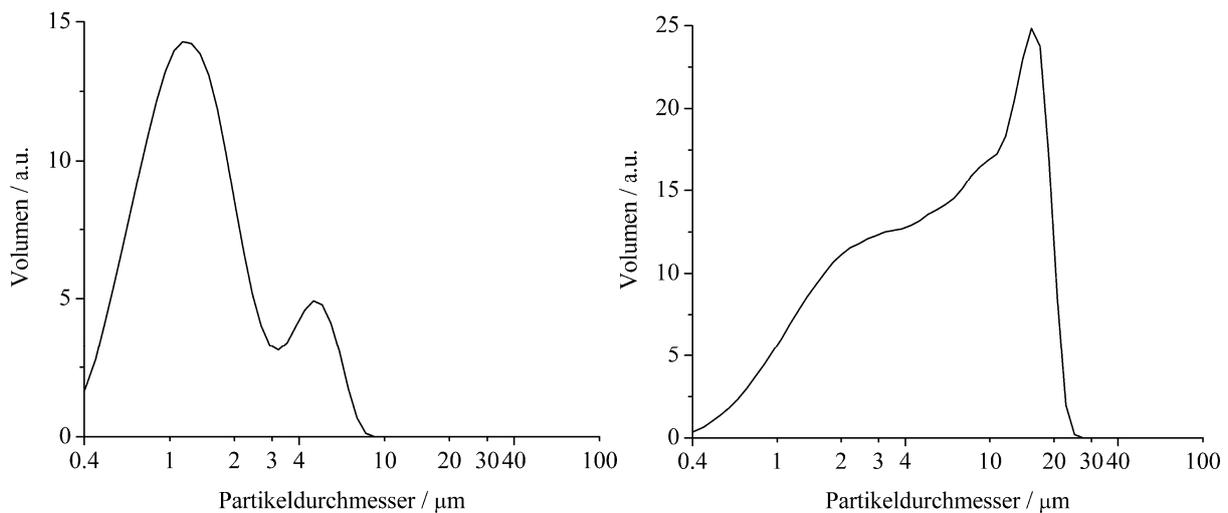


Abbildung 6-28: PSD der Verbindung $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ nach Synthese aus single-source-Precursormaterial (links); $\text{Ba}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ nach Synthese aus single-source-Precursormaterial (rechts).

Die Messung von $\text{Ba}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ zeigt eine umgekehrte Größenverteilung der Kristallite (Abbildung 6-28). So sind einige Partikel im Bereich zwischen 1 und 3 μm zu erkennen; bis hin zu ca. 12 μm treten alle Größen in etwa gleicher Häufigkeit auf. Bei $\sim 18 \mu\text{m}$ ist ein enger Peak, der für konglomerierte Gebilde spricht, erkennbar.

Die PSD der Ba/Sr-Mischkristall-Verbindung zeigt eine analoge Verteilung zur Synthese aus gemischten Amid-Precursoren mit Si_{nc} (Abbildung 6-21). Es können viele Kristallite unterschiedlicher Größe als Zeichen für starke Verwachsungen erkannt werden, was durch REM-

Aufnahmen bestätigt wurde. Ferner zeigen die Partikel vermehrt Agglomerationstendenz, welche sich jedoch auf einen geringen Größenbereich begrenzt (ca. 15 - 21 μm).

Die Form dieser Partikel kann nicht als einheitlich sphärisch beschrieben werden, jedoch liegen deren Größe deutlich im Bereich zwischen Nanopartikeln und mikro- bis grobkristallinem Material. Darüber hinaus ist die enge Verteilung der konglomerierten Partikel ein guter Ausgangspunkt, da definierte PSD für die technische Realisierung der LEDs von Vorteil sind. Möglicherweise ist ein nachträgliches Tempern der Phosphore förderlich für homogenere Partikelgrößenverteilungen.

6.5.5 Lumineszenz

Die optischen Eigenschaften der Phosphore, synthetisiert aus single-source-Precursoren, sind in Tabelle 6-10 zusammengefasst. Die Verbindungen Sr-2-5-8 (Si-4) und Ba/Sr-2-5-8 (Si-5) zeigen hohe Lumenäquivalente neben guten Quantenausbeuten. Si-4 liegt sehr genau auf den Farbkoordinaten des herkömmlich synthetisierten Sr-2-5-8-Phosphors. Des Weiteren sind identische Lumenäquivalent- sowie Quantenausbeute-Werte zu beobachten. Eine leichte Blauverschiebung kann im Falle des Mischkristallphosphors beobachtet werden (Si-5).

Tabelle 6-10: Optische Eigenschaften von $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ und $\text{Ba}_{1,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$, synthetisiert aus single-source-Precursoren.

| Phase | $\lambda_{\text{Emission}}$ | Farbkoordinaten | | LE | rel. QE |
|--|-----------------------------|-----------------|-------|--------|---------|
| | / nm | x | y | / lm/W | /% |
| Si-4 | 609 | 0.619 | 0.381 | 266.5 | 82 |
| Si-5 | 592 | 0.543 | 0.452 | 421.3 | 79 |
| Referenz Sr-2-5-8:Eu ²⁺ (1%) ^[58] | 609 | 0.619 | 0.380 | 267 | 84 |
| Referenz Ba _{1,5} Sr _{0,5} Si ₅ N ₈ :Eu ²⁺ (1%) ^[58] | 598 | 0.588 | 0.410 | 309.0 | 100 |

Die Photolumineszenz-Spektren der beiden Verbindungen sind in Abbildung 6-29 dargestellt. Neben der Absorption der Wirtsgitter ($\lambda = 250 - 350$) kann die Anregung des Aktivators Eu^{2+} ($\lambda = 370 - 520$ nm) erkannt werden. Sr-2-5-8 zeigt eine verhältnismäßig schmale Bandenemission mit einer Halbwertsbreite des $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ -Übergangs in Eu^{2+} von 79 nm (2073.1 cm^{-1}) und einem Emissionsmaximum bei 609 nm ($\lambda_{\text{exc}} = 450$ nm).

Die Mischkristalle $\text{Ba}_{1,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ zeigen geringe Unterschiede in der Anregung des Wirtsgitters, jedoch analoge Anregung des Eu^{2+} . Die orange-gelbe Färbung der Mischkristallite kann im Reflektionsspektrum nachvollzogen werden, da die dotierten Partikel

Strahlung im Bereich unter 550 nm absorbieren. Die Verschiebung der Emissionsbande in den Amberbereich kann deutlich erkannt werden. Sie weist ein Maximum bei 592 nm sowie eine Halbwertsbreite von 86 nm (2398.0 cm^{-1}) auf. Die Halbwertsbreiten der Mischkristallreihe $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ betragen zwischen 70 nm im Ba-reichen-Bereich bis 80 nm im Sr-reichen-Bereich.^[58] Die geringe Verbreiterung der Emissionsbande sowie Verschiebung des Farbpunktes kann durch Verunreinigungen hervorgerufen werden. Die in Kapitel 6.5.1 erwähnte Verunreinigung an Sauerstoff begünstigt die Bildung von Ba/Sr-Orthosilicat, welches dotiert mit Europium im grünen Bereich luminesziert und daher das Emissionsmaximum und die Farbpunkte verschieben kann sowie die Quantenausbeute etwas senkt. Da diese Verbindungen stabil gegenüber verdünnten Säuren wie HCl sind, können diese Verunreinigungen jedoch einfach ausgewaschen werden. Eine weitere Möglichkeit um Quantenausbeuten zu erhöhen ist ein längeres Nachtempern der Verbindungen um Kristallitgrößen zu homogenisieren und Defekte „auszuheilen“.

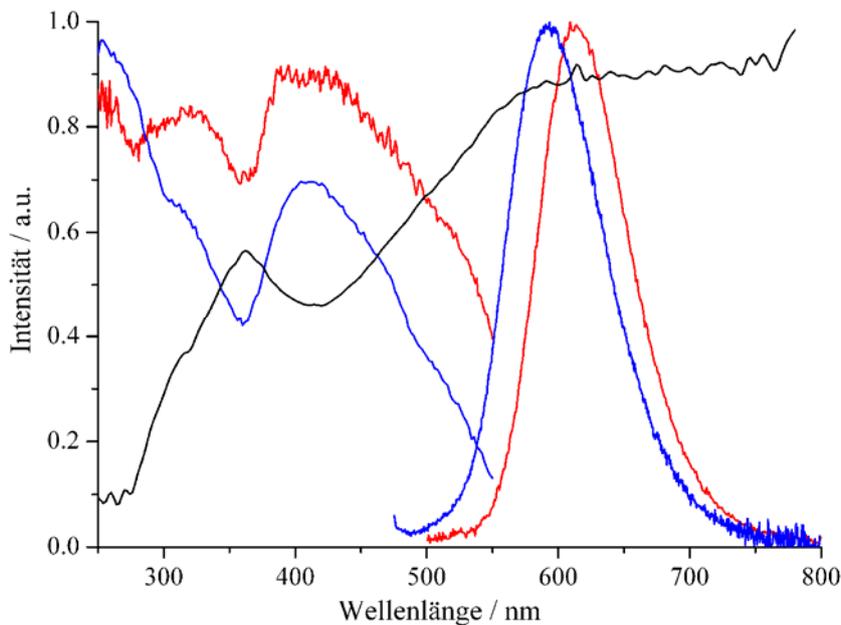


Abbildung 6-29: Photolumineszenz-Spektren von $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ (rot; $\lambda_{\text{exc}} = 450 \text{ nm}$) und $\text{Ba}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ (blau; $\lambda_{\text{exc}} = 450 \text{ nm}$), sowie Reflektionspektrum von $\text{Ba}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ (schwarz).

6.5.6 Transluzente Phosphor-Keramiken

6.5.6.1 Beschichtung von LED-Chips

Ein entscheidender Faktor bei der Herstellung von pc-LEDs ist die Beschichtung des GaN-Chips mit dem Phosphormaterial. Die erste Generation von pc-LEDs wurde mit einer dickflüssigen Phosphopartikel-Bindermasse beschichtet. Die Folge waren eine ungleichmäßige Verteilung der Partikel und somit Verlust an Effizienz. Neuere LEDs weisen eine weitaus kompaktere Beschichtung auf bis hin zu fast planaren Oberflächen (Abbildung 6-30).

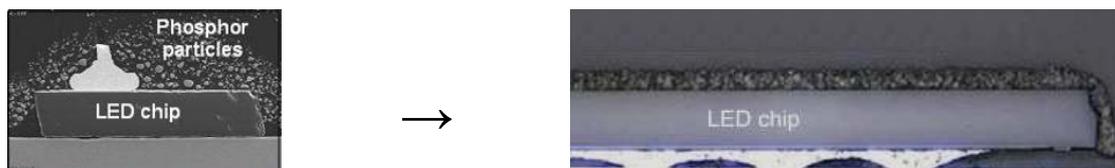


Abbildung 6-30: Querschnitt durch pc-LEDs beschichtet mit Phosphorpartikeln.

Kenngröße für die Beschichtung von LEDs ist die Packungseffizienz, welche Verluste aufgrund der Beschaffenheit (äußere Form) des Phosphors beinhaltet. Sie fließt direkt in die Konversionseffizienz CE und damit in die Gesamteffizienz ein (Gleichung 6-2).^[193]

$$CE = W/optW = QE \cdot QD \cdot PE \quad \text{und} \\ lumCE = CE \cdot LE [lum/optW] = \text{normierte Effizienz} \quad (\text{Gl. 6-2})$$

CE = Konversionseffizienz; QE = Quantenausbeute; QD = Quantendefizit; LE = Lumenäquivalent des Spektrums; PE = Packungseffizienz

Da die Packungseffizienz großen Einfluss auf die Gesamteffizienz hat, ist eine Optimierung der Beschichtung essentiell. So muss ein organisches Bindemittel gefunden werden, das keinerlei Absorption zeigt und das Material nicht angreift. Ferner wird die Konversionseffizienz durch Absorptionseffekte oder Lichtstreuung vermindert. Um letztere zu minimieren ist eine sehr homogene Partikelgrößenverteilung neben einer möglichst sphärischen Morphologie der verwendeten Phosphore hilfreich. Diese Formen ermöglichen letztendlich ein dichteres Packen auf dem Chip.

Während des Herstellungsprozesses entsteht aufgrund der leicht variierenden Packungsdichte eine Vielzahl an verschiedenen weißen LEDs, welche von den Herstellern in unterschiedliche Klassen (Farbtemperatur) eingeteilt werden. Um gleich bleibende Farbtemperatur und Qualität zu gewährleisten - wie von der Beleuchtungsindustrie verlangt - muss daher eine genaue Kontrolle der „optischen Dicken“ der aufgetragenen Phosphorschichten gewährleistet

sein. Dafür ist nicht nur die „Stärke“ der Phosphorschicht, sondern auch die lokale Verteilung über die LED-Oberfläche und die Partikelgröße des Phosphors entscheidend, da diese die finale „optische Dicke“ der Schicht bestimmen.^[85]

Um den Farbpunkt nun zu verändern (vom Käufer werden Lampen mit Farbpunkten nahe der Planckschen Kurve und einem hohen CRI-Wert bevorzugt), kann im Falle des YAG-Systems z. B. der Cer-Dotierungsgrad variiert werden, was jedoch meist eine Verschlechterung der optischen Leistungsfähigkeit mit sich bringt.^[11] Um dies zu umgehen wird in pc-LEDs mit niedriger Farbtemperatur häufig ein zweiter Phosphor im roten Spektralbereich dem YAG-Phosphor beigemischt. Dieses Verfahren bringt jedoch Probleme durch die starken Wechselwirkungen und Reabsorptionsprozesse innerhalb der Phosphorschicht mit sich, die nur schwer zu kontrollieren sind.^[180]

6.5.6.2 Lumiramic™

Eine kürzlich von Philips Lumileds entwickelte Lumineszenzkonversionsmethode mit Hilfe von transluzenten Keramiken, die so genannte Lumiramic™-Phosphortechnologie, bringt einige Vorteile auf diesem Gebiet mit sich. Mit diesem Verfahren können aus dem Phosphor dünne Platten mit exzellenten mechanischen Eigenschaften erzeugt werden, welche dann auf den GaN-Chip aufgebracht werden. Diese Methode erlaubt das bessere Einstellen der Packungseffizienz, da die Abstände der Phosphorpartikel minimiert werden können und so durch Wahl der optischen Dicke (auf μm genau) eine Farbreinheit von 98 % gewährleistet werden kann.^[25] So können auch Materialien eingesetzt werden, die in Partikelform eine schlechtere Packungseffizienz aufweisen. Der Gehalt an organischem Bindematerial wird deutlich gesenkt, Klebstoff für das Aufbringen auf den GaN-Chip ist jedoch noch notwendig. Ferner ist eine einheitlichere Qualität gewährleistet, da sowohl Platte als auch Chip unabhängig voneinander Kontrollen unterzogen werden können. Die Aufbringung der Lumiramics™ erfolgt auf einen „Thin Film Flip Chip“ (TFFC, Abbildung 6-31). Die TFFC-Technik dient zur Erhöhung der Lichtextraktion von „GaN-auf Saphir-LEDs“ durch

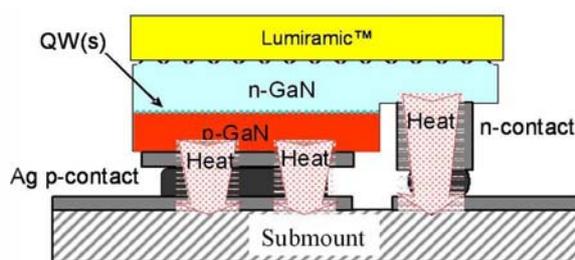


Abbildung 6-31: Schema einer Lumiramic™ auf TFFC.^[193]

Entfernen des Saphir-Substrates nach dem Wachstumsprozess.^[86] Die so gebildete LED besitzt keine weiteren Strukturen wie Drähte auf der rauen Oberfläche und ermöglicht so das flächige Aufbringen der Lumiramic™-Platte.

6.5.6.3 Lumiramic™ aus Nitridosilicaten

Das Verfahren des Sinterns von transluzenten Keramiken ist auch auf die Substanzklasse der Nitridosilicate übertragbar. So konnten erfolgreich Lumiramic™-Platten aus 2-5-8- und 1-2-2-2-Phosphor-Material hergestellt werden.^[25,168] Von besonderem Interesse ist dabei die Synthese von $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ -Platten, da diese wie bereits erwähnt hervorragende optische Eigenschaften aufweisen.^[187] Darüber hinaus schließen sie die Lücke des „yellow gap“ der Primär-LEDs (großer orangefarbener Kreis in Abbildung 6-32). Die Quanteneffizienzen der primären LEDs in untenstehender Graphik sind jedoch auf 25 °C bezogen und sinken bei 150 °C auf ein Zehntel ihres ursprünglichen Wertes. Die guten Thermal Quenching-Werte der 2-5-8-Phasen erlauben auch bei Temperaturen von 150 °C noch externe Quanteneffizienzen im Bereich bis 30 %.^[25] Heutige Hochleistungs-LEDs können Betriebstemperaturen bis zu diesen Werten erreichen.

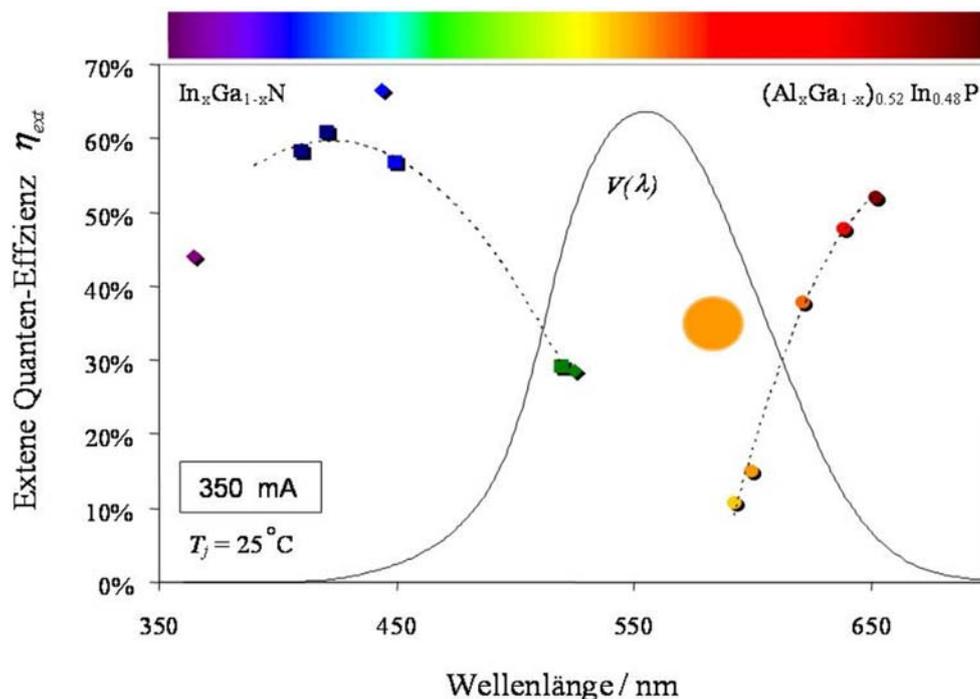


Abbildung 6-32: „Yellow Gap“ der Primär-LEDs mit Effizienzbereich einer $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ Lumiramic™^[193].

Das Sinterverfahren hat entscheidenden Einfluss auf die Profile der erhaltenen Lumiramic™. Abbildung 6-33 zeigt transluzente Lumiramic™-Platten des $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ Phosphor-Materials. Die „Wafer“ werden in Stücke geschnitten und auf den Chip aufgebracht.

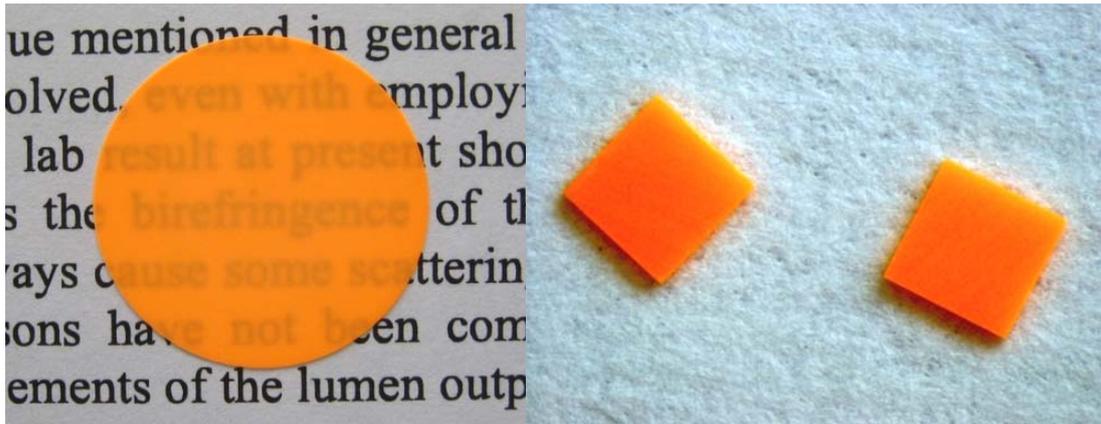


Abbildung 6-33: Transluzente Lumiramics™-Platten aus $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$, Quelle: Philips Research.^[187]

6.5.6.4 Keramiken aus nanokristallinen $\text{Ba}_{1,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ -Precursoren

Die synthetisierten Phosphore der Verbindung $\text{Ba}_{1,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ aus single-source-Precursor-Material (vgl. Kapitel 6.5.1) wurden in den Philips Research Laboratories Aachen zu einer Keramik-Platte gesintert. Das Sintern erfolgte bei 1650 °C unter H_2/N_2 (5/95%). Das Beugungsdiagramm der hergestellten Keramikprobe wird in Abbildung 6-34 mit einer gesinterten Referenzsubstanz verglichen.

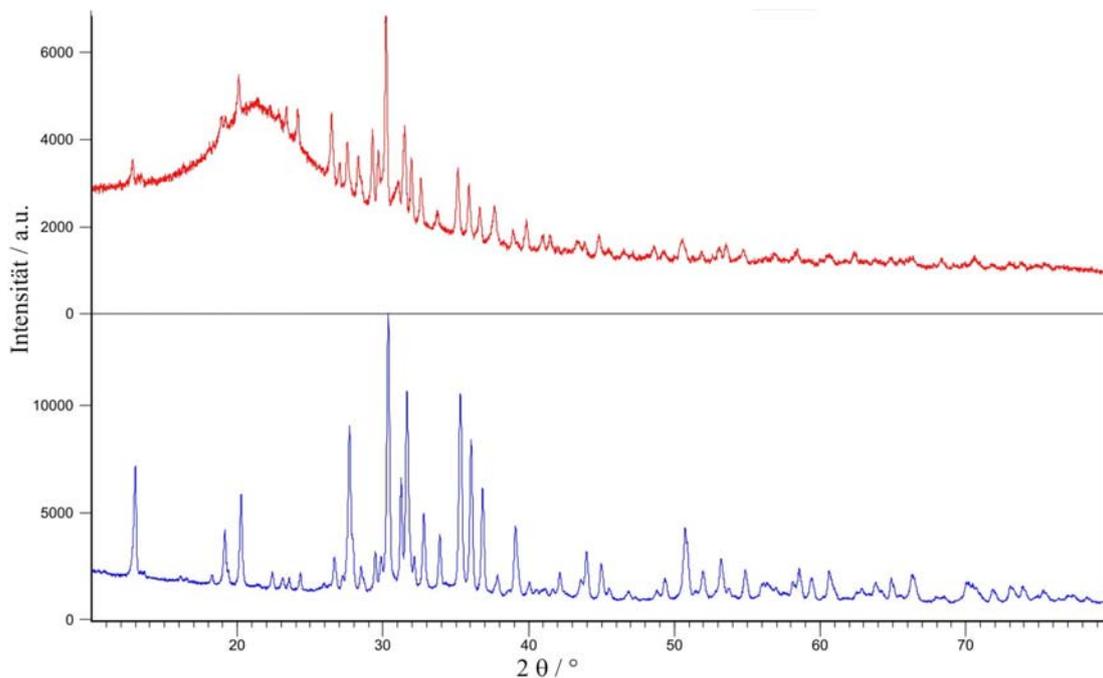
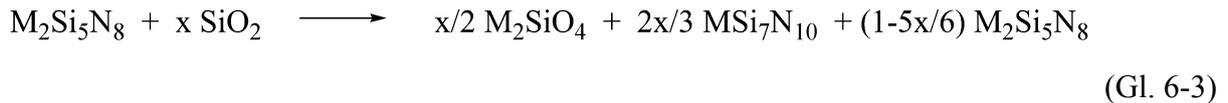


Abbildung 6-34: Pulverdiffraktogramm ($\text{Cu-K}\alpha_1$) von $\text{Ba}_{1,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ („as-sintered ceramic“ aus single-source-Precursor-Material, oben) und Referenz einer $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ -Lumiramic™. Beide enthalten die Nebenphase $\text{BaSi}_7\text{N}_{10}$.

Die Keramik aus single-source-Material zeigt einen deutlichen amorphen Untergrund, der für einen hohen Anteil an glasartigen Phasen spricht. Ferner zeigt sie größere Mengen an $\text{BaSi}_7\text{N}_{10}$ als Nebenphase, deren Bildung wahrscheinlich durch Oxosilicat-Verunreinigungen begünstigt wird (Gleichung 6-3). $\text{BaSi}_7\text{N}_{10}$ stört die Emissionsfarbe nicht direkt, da es selbst nicht luminesziert, jedoch verschiebt sich so das Mengen-Verhältnis von Strontium zu Barium innerhalb der Probe, was zur Verschiebung des Farbpunktes der Emission führen könnte.



REM-Aufnahmen an der Bruchkante der LumiramicTM-Platte bestätigen die Bildung von Glassphasen (Abbildung 6-35). Der in Kapitel 6.5.1 beschriebene Anteil an Sauerstoff in dem Phosphormaterial erweist sich bei diesem Verfahren als Störfaktor.

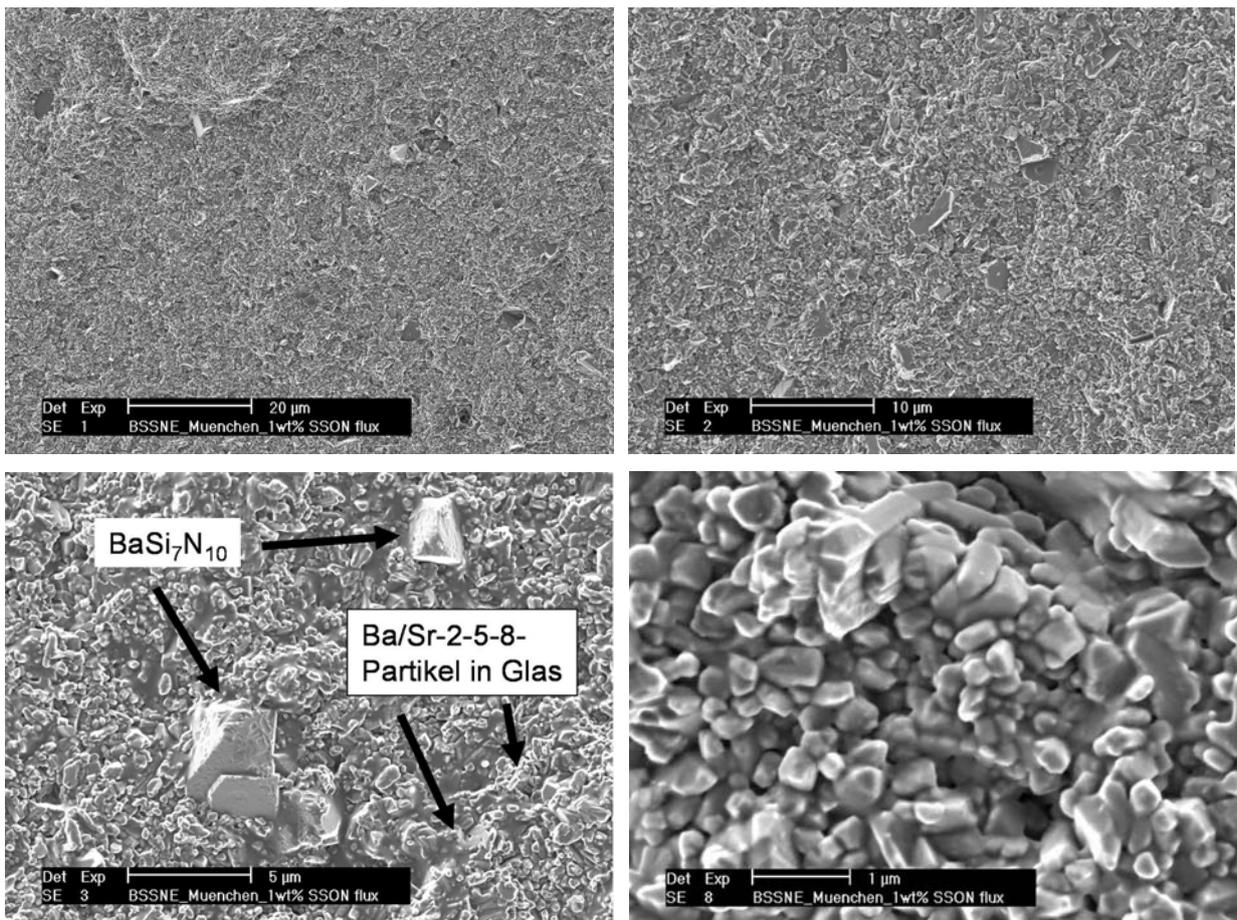


Abbildung 6-35: REM-Aufnahmen der LumiramicsTM-Bruchkante des $\text{Ba}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ -Phosphors („as-sintered ceramic“ aus single-source-Precursor-Material): Blick auf die Bruchkante bei geringen Vergrößerungen (oben links und rechts). In Glas eingeschlossene Ba/Sr-2-5-8 Partikel und Kristallite der Nebenphase $\text{BaSi}_7\text{N}_{10}$ (unten links); Blick auf die Phosphorpartikel (unten rechts).

Der Blick auf die Bruchkante bei geringeren Vergrößerungen zeigt eine zunächst homogen erscheinende Partikelverteilung. Die Bruchkante bei stärkerer Vergrößerung zeigt größere Kristallite von $\text{BaSi}_7\text{N}_{10}$ in Übereinstimmung mit dem Pulverdiffraktogramm. Diese sind eingebettet zwischen um ein vielfaches kleineren Ba/Sr-2-5-8 Partikeln, welche sich wiederum teilweise in einer glasartigen Matrix befinden. Bei näherer Betrachtung können überwiegend Partikel im Bereich von < 500 nm gefunden werden. Dies spricht für eine enge PSD der Phosphorpartikel, jedoch gleichzeitig für ein sehr geringes Kornwachstum während des Sinterprozesses. Befinden sich die Partikel im Bereich um 500 nm, so liegen sie in der Größenordnung der Wellenlänge des blauen Lichtes. Nach der Mie-Theorie hat das die maximale Streuung des blauen Lichtes zur Folge.^[196] Als Mie-Streuung oder auch Lorenz-Mie-Streuung bezeichnet man die Streuung elektromagnetischer Wellen an sphärischen Objekten, deren Durchmesser in etwa der Wellenlänge der Strahlung entspricht. Diese maximale Streuung an den Partikeln kann zu unerwünschten Reabsorptionsverlusten durch die LED selbst führen.^[197] Keramiken mit grober Gefügestruktur sind daher wünschenswert, um hohe Transmissionen zu ermöglichen. Die Partikel der LumiramicTM-Platte des $\text{Ba}_{1,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ -Phosphors müssten ein vierfaches Kornwachstum während des Sinterns aufweisen um optimale Lichtausbeute zu erreichen. Hierfür kann eine Senkung des Sauerstoffgehaltes und somit Reduktion der Glassphasen nötig sein, da die Bildung letzterer das Kristallitwachstum beeinträchtigen könnte.

Auf der anderen Seite der Phosphorpartikelgrößen sind Kristallite < 100 nm vorteilhaft, da man sich aus der Streuung nach der Mie-Theorie hinausbewegt. Diese Partikelgrößen bedingen jedoch meist schlechtere Quantenausbeuten. Bei diesen Korngrößen wäre es möglich mittels Dispersion dieser Partikel z.B. in Wasser oder organischen Lösemitteln eine durchsichtige Lösung zu erzeugen, da die Partikel mit bloßem Auge nicht mehr ausgemacht werden können. Diese Suspension luminesziert aber dennoch bei Bestrahlung mit blauem Licht. Darüber hinaus könnten sich weitere Einsatzmöglichkeiten der nanokristallinen Phosphore durch Dispersion in Polymeren wie PMMA-Platten ergeben. So sind bereits Anwendungen der 2-5-8-Phosphormaterialien in Handyschalen als hochbeständiges Kunststoffbauteil, wobei die Partikel in einer Matrix aus Kunststoff eingebettet sind, patentiert.^[198] Diese Schalen sind bei Tageslicht orangefarben, innerhalb der Handyschale befindet sich eine blaue LED, die nach Einschalten des Handys mit der Hülle zusammen als pc-LED dient und weißes Licht erzeugt.

7 Lithium-Nitridosilicate

7.1 Alkalimetallschmelzen

Die Verwendung von Alkalimetallschmelzen zur Synthese von Nitridosilicaten oder Nitridogermanaten ist eine gängige Methode in der Festkörperchemie. So wurde das erste Gruppen-Nitridosilicat $\text{Ba}_5\text{Si}_2\text{N}_6$ mit Hilfe eines Natrium-Fluxes bei $760\text{ }^\circ\text{C}$ im Jahre 1996 dargestellt. Die Ausbildung dieser niederkondensierten Verbindung mit $[\text{Si}_2\text{N}_6]^{10-}$ -Einheiten kann hierbei auf die niedrige Synthesetemperatur zurückgeführt werden, welche durch eine Kombination aus gelösten Metallen und erhöhten Diffusionsgeschwindigkeiten ermöglicht wird.^[95] Synthesen im Natrium-Flux ermöglichten ebenfalls die Darstellung und Aufklärung der Nitridosilicate MSiN_2 mit $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$.^[96] Ferner wurden eine Vielzahl an weiteren nitridischen Verbindungen wie etwa Subnitride (NaBa_3N) ^[199] aus Natrium-Flux gewonnen. Lithiumschmelzen dagegen finden vor allem Anwendung in der Synthese von Boriden und Carbiden.^[200-202] Die Reaktivität von Lithiumschmelzen mit Silicium bzw. Stickstoff ist ein gut untersuchtes Gebiet, da sich beide Elemente bei moderaten Temperaturen im gleichen Maße in der Schmelze lösen.

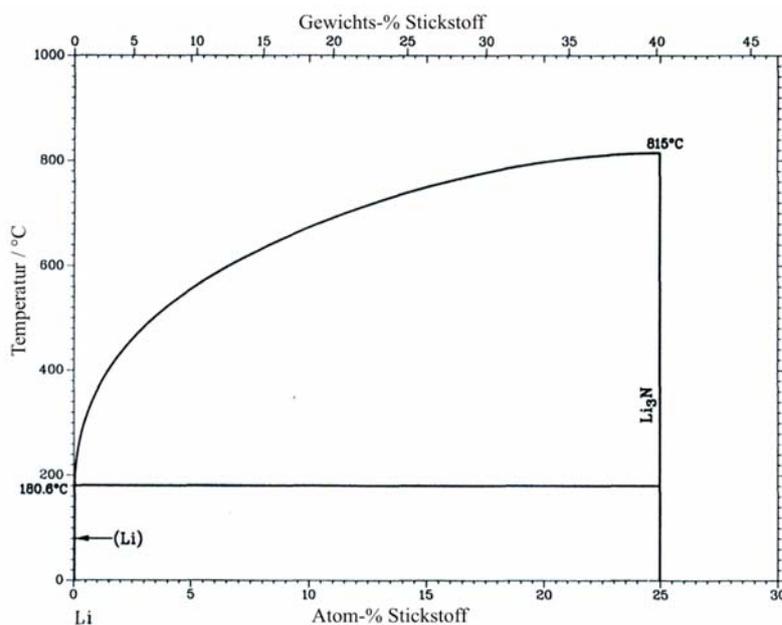


Abbildung 7-1: Ausschnitt aus dem Phasendiagramm des Systems Lithium-Stickstoff.^[203]

Im Phasendiagramm Lithium-Stickstoff wird N_2 bei lithiumreichen Zusammensetzungen in der flüssigen Phase über $800\text{ }^\circ\text{C}$ weitgehend gelöst (Abbildung 7-1). Ferner reagiert N_2 mit Lithium bei höheren Temperaturen zu Li_3N , Na_3N dagegen zersetzt sich über $104\text{ }^\circ\text{C}$.^[204]

Auch im System Li-Si sollte ein molares Verhältnis Li : Si = 1 : 1 nicht unterschritten werden, da sich bei Synthesetemperaturen von 900 - 1000 °C in siliciumreichen Zusammensetzungen keine Schmelze ausbilden kann. Durch Arbeiten in lithiumreichen Systemen kann von einer homogenen Schmelze über 800 °C ausgegangen werden (Abbildung 7-2).

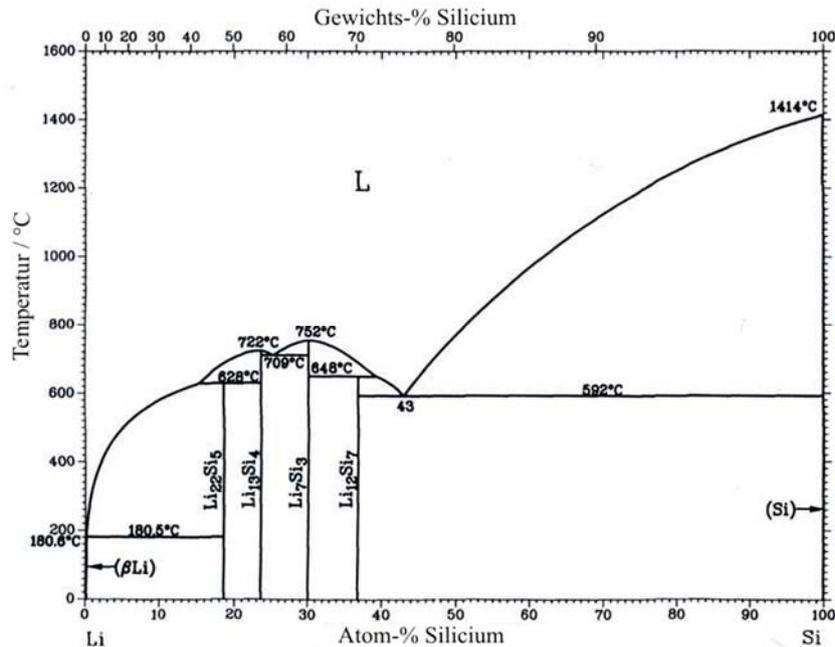


Abbildung 7-2: Phasendiagramm des Systems Lithium-Silicium.^[203]

Bei Verwendung eines Na-Flussmittels finden sich deutlich unterschiedliche Reaktivitäten, so löst sich Silicium z. B. kaum in Natrium. Untersuchungen zeigen weiterhin, dass gelöste, binäre Nichtmetallverbindungen mit Lithium aufgrund dessen geringerer Größe höhere Stabilität aufweisen als mit Natrium.^[205] Durch Zugabe von Alkalimetallen wie z. B. Barium kann die Silicium-Löslichkeit in Natriumschmelzen jedoch entscheidend gesteigert werden,^[199] dennoch ist mit NaSi_2N_3 bislang lediglich ein Natrium-Nitridosilicat bekannt.^[206] Im System Li/Si/N sind dagegen einige ternäre Lithium-Nitridosilicate bekannt, von denen wenige strukturell aufgeklärt sind (LiSi_2N_3 , Li_2SiN_2).^[207,208] Die Verbindungen Li_2SiN_2 und Li_8SiN_4 sind vor allem wegen ihrer Lithium-Ionenleitfähigkeit von bis zu $5.0 \times 10^{-2} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ von besonderem Interesse.^[209-212]

Auch im ternären System Li/M/N (M = Ca, Sr, Ba) sind homogene Lösungen bekannt.^[213]

Des Weiteren konnten aus Lithiumschmelzen quaternäre Nitrido-Gallate und -Germanate erhalten werden (LiCaGaN_2 , $\text{Li}_4\text{Sr}_3\text{Ge}_2\text{N}_6$).^[214,215]

Auf dem Gebiet der Lithium-Erdalkali-Nitridosilicate waren zu Beginn dieser Arbeit keine Verbindungen bekannt. Durch Kombination der Tantal-Ampullen-Synthesetechnik (Kapitel 2.1.6) mit Lithiumschmelzen bzw. Lithiumfluxen konnten erste Verbindungen dieser Klasse

in Zusammenarbeit mit *Pagano* dargestellt werden.^[117,216] Da das binäre Phasendiagramm Li-Ta keine Mischbarkeit im flüssigen oder gasförmigen Bereich besitzt, sind Reaktionen mit der Ampullenwand gehemmt. Ferner ermöglicht der Einsatz von Lithiumfluxen sogar die Steuerung der Dimensionalität der gebildeten Lithium-Nitridosilicate. Ein „Tuning“ der Dimensionalität von 1D- über 2D- bis hin zu 3D-Strukturen ist z. B. durch Variation des Stickstoffdruckes möglich. Dies ermöglichte die Synthese von Gruppen-Nitridosilicaten ($\text{Li}_4\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{N}_6$), Band-Nitridosilicaten ($\text{LiCa}_3\text{Si}_2\text{N}_5$) und hochvernetzten, zeolithanalogen Strukturen ($\text{Li}_2\text{Sr}_4\text{Si}_4\text{N}_8\text{O}$).^[117,216]

7.2 Das Lithium-Nitridosilicat $\text{Li}_2\text{CaSi}_2\text{N}_4$

Das Phasendiagramm des Systems Lithium-Calcium zeigt die Bildung einer Li-Ca-Schmelze bei hohem Lithiumanteil und Temperaturen über 550 K (Abbildung 7-3). Bei 60 Atom-% Lithium-Gehalt liegt bei etwa <50 % des Schmelzpunktes von Calcium eine homogene Schmelze vor. Da bei den Umsetzungen zu $\text{Li}_2\text{CaSi}_2\text{N}_4$ mit einem Li-Anteil >90 % gearbeitet wurde, kann von einer tieferen Schmelztemperatur ausgegangen werden.

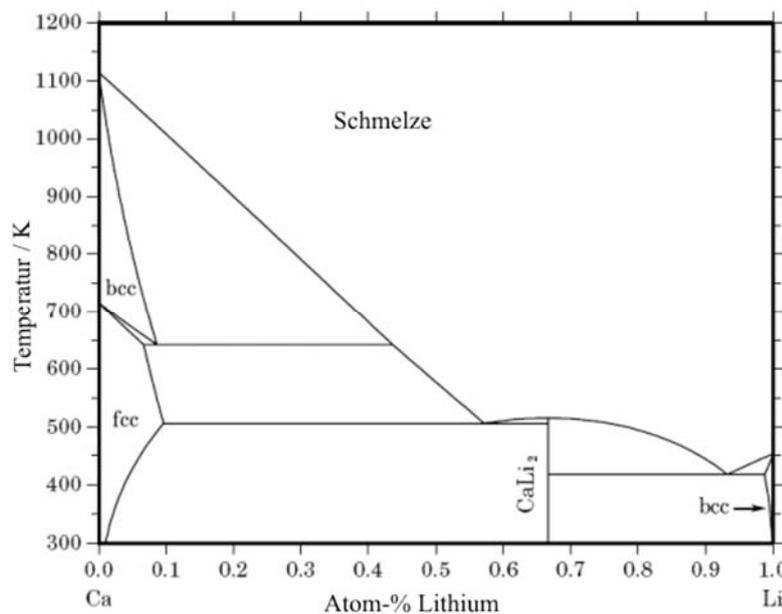


Abbildung 7-3: Phasendiagramm des Systems Lithium-Calcium.^[217]

$\text{Li}_2\text{CaSi}_2\text{N}_4$ ist isotyp zu der entsprechenden Strontiumverbindung $\text{Li}_2\text{SrSi}_2\text{N}_4$, die zeitgleich zu dieser Arbeit von *Pagano*^[117] synthetisiert wurde und auf die im Kapitel 7.4 näher eingegangen wird.

7.2.1 Darstellung und EDX-Analytik

Das Lithium-Nitridosilicat $\text{Li}_2\text{CaSi}_2\text{N}_4$ wurde ausgehend von einem innig verriebenen Gemenge aus 50 mg (0.86 mmol) Siliciumdiimid, 32 mg (0.44 mmol) Calciumdiamid und 14 mg (0.29 mmol) Lithiumazid, welches als Stickstofflieferant diente, dargestellt. Diesem Gemenge wurde ein Flussmittel aus 40 mg (5.73 mmol) elementarem Lithium zugegeben. Nach Abwiegen in der Glovebox wurde das Gemenge in eine Tantalampulle überführt und unter Argon verschlossen (Kapitel 2.1.6). Der Ansatz wurde unter Ar-Atmosphäre in einem Röhrenofen mit einer Heizrate von $2\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ auf $900\text{ }^\circ\text{C}$ gebracht und bei dieser Temperatur 24 h umgesetzt. Anschließend wurde die Temperatur mit einer Abkühlrate von $0.05\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ auf $500\text{ }^\circ\text{C}$ gesenkt, bevor die Ampulle durch Abschalten des Ofens rasch auf Raumtemperatur abgekühlt wurde. $\text{Li}_2\text{CaSi}_2\text{N}_4$ konnte in Form von farblosen Kristallen erhalten werden.

Wie bereits erwähnt kann durch die Menge an Lithiumflux sowie Variation des Stickstoffdrucks die Dimensionalität der Lithium-Nitridosilicate beeinflusst werden. Lithiumazid ist für die Synthese von $\text{Li}_2\text{CaSi}_2\text{N}_4$ wichtig, da neben der Druckerzeugung bei der Zersetzung in Li_3N und N_2 innerhalb der Ampulle eine größere Menge an Stickstoff angeboten wird. Bei Umsetzungen mit Lithiumnitrid statt -azid ist keine Bildung von $\text{Li}_2\text{CaSi}_2\text{N}_4$ zu beobachten, das System verschiebt sich zu niederkondensierten Verbindungen wie $\text{Li}_4\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{N}_6$.^[216]

Abbildung 7-4 zeigt die Aufnahme von $\text{Li}_2\text{CaSi}_2\text{N}_4$ -Kristalliten unter dem Rasterelektronenmikroskop. Die Größe der Kristallite wird in der linken Aufnahme deutlich, der dort erkennbare sphärische Kristall (weißes Rechteck) ist rechts vergrößert dargestellt, sein annähernd kuboktaedrischer Habitus lässt die kubische Symmetrie bereits erahnen.

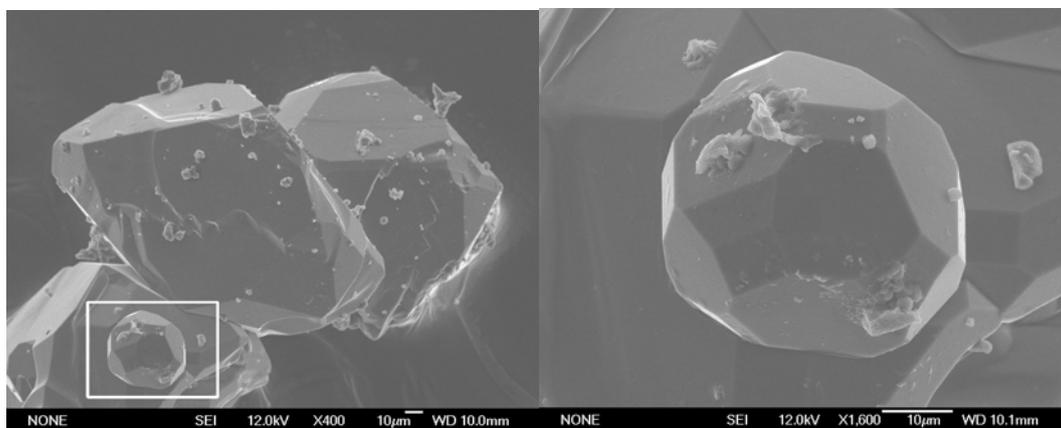


Abbildung 7-4: REM-Aufnahmen von Einkristallen der Verbindung $\text{Li}_2\text{CaSi}_2\text{N}_4$.

Die molare Zusammensetzung der Verbindung wurde durch EDX-Analysen bestätigt (Tabelle 7-1). Lithium kann aufgrund des Leichtmetallcharakters im EDX nicht detektiert werden. Auf der Oberfläche der Kristallite sind geringe Verunreinigungen, die vermutlich von SiO₂ stammen, zu beobachten.

Tabelle 7-1: Ergebnisse der EDX-Analyse an Li₂CaSi₂N₄ (Gewichts-%).

| | theoretisch | EDX (Ø 3 Messungen) |
|----|-------------|---------------------|
| Ca | 24.2 | 21.1 |
| Si | 33.8 | 33.3 |
| O | 0 | 3.0 |
| N | 33.7 | 42.6 |
| Li | 8.4 | nicht detektierbar |

7.2.2 Röntgenographische Charakterisierung

7.2.2.1 Einkristallstrukturanalyse

Die Kristallstruktur von Li₂CaSi₂N₄ konnte mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmt werden. Die Datensammlung wurde an einem STOE IPDS-Diffraktometer durchgeführt. Die Strukturlösung (Direkte Methoden^[55]) und Verfeinerung war in der kubischen Raumgruppe $Pa\bar{3}$ (Nr. 205) mit Gütefaktoren von $R1 = 0.0439$ und $wR2 = 0.0839$ (alle Daten) erfolgreich. Die wichtigsten Daten der Kristallstrukturanalyse sind in Tabelle 7-2 zusammengefasst. Die Ortsparameter sowie äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter der Atome sind in Tabelle 7-3, die anisotropen Auslenkungsparameter in Tabelle 7-4 dargestellt.

Tabelle 7-2: Daten der Einkristallstrukturanalyse von $\text{Li}_2\text{CaSi}_2\text{N}_4$.

| | |
|--|---|
| Summenformel | $\text{Li}_2\text{CaSi}_2\text{N}_4$ |
| Molmasse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ | 166.16 |
| Kristallsystem | kubisch |
| Raumgruppe | $Pa\bar{3}$ (Nr. 205) |
| Gitterparameter / pm | $a = 1056.9(12)$ |
| Zellvolumen / 10^6 pm^3 | 1180.4(2) |
| Formeleinheiten Z pro Zelle | 12 |
| röntgenographische Dichte ρ / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ | 2.805 |
| Absorptionskoeffizient μ / mm^{-1} | 2.026 |
| F(000) | 984 |
| Kristallgröße / mm^3 | 0.1 x 0.08 x 0.07 |
| Diffraktometer | STOE IPDS |
| Strahlung / pm, Monochr. | Mo-K α ($\lambda = 71.073$), Graphit |
| Messtemperatur / K | 295(2) |
| Messbereich / $^\circ$ | 3.34 – 28.7 |
| h, k, l | -13 \leq h \leq 14, -14 \leq k \leq 13, -14 \leq l \leq 14 |
| gemessene Reflexintensitäten | 6662 |
| symmetrieunabhängige Reflexintensitäten | 513 |
| davon beobachtete Reflexe ($F_o^2 \geq 2\sigma(F_o^2)$) | 412 |
| Strukturlösung | SHELXS-97 (Direkte Methoden) |
| Verfeinerung | SHELXL-97 |
| Absorptionskorrektur | semi-empirisch |
| min. / max. Transmission | 0.824, 0.907 |
| verfeinerte Parameter | 42 |
| GoF | 0.979 |
| $R_{\text{int}} / R_{\sigma}$ | 0.0715 / 0.0284 |
| R -Werte ($F_o^2 \geq 2\sigma(F_o^2)$) | $R1 = 0.0331, wR2 = 0.0795$ |
| R -Werte (alle Daten) | $R1 = 0.0439, wR2 = 0.0839$ |
| Wichtung | $w = [\sigma^2(F_o^2) + (0.0584 P)^2 + 0.0 P]^{-1}$ $P = (F_o^2 + 2 F_{\sigma}^2) / 3$ |
| max. / min. Restelektronendichte / $\text{e}\ \text{\AA}^{-3}$ | 0.388 / -0.434 |

Tabelle 7-3: Verfeinerte Ortsparameter, äquivalente isotrope Auslenkungsparameter $U_{eq} / \text{\AA}^2$, Standardabweichungen in Klammern.

| Atom | Wyckoff-Position | x | y | z | U_{eq} |
|------|------------------|------------|------------|------------|------------|
| Ca1 | 8c | 0.20499(5) | 0.20499(5) | 0.20499(5) | 0.0103(3) |
| Ca2 | 4b | 1/2 | 0 | 0 | 0.0169(3) |
| Si1 | 24d | 0.48475(7) | 0.37258(7) | 0.25162(7) | 0.0073(2) |
| N1 | 24d | 0.2813(2) | 0.1097(2) | 0.0036(2) | 0.0096(5) |
| N2 | 24d | 0.2759(2) | 0.1378(2) | 0.4214(2) | 0.0128(5) |
| Li1 | 24d | 0.2217(6) | -0.0476(5) | 0.1136(5) | 0.0207(11) |

Tabelle 7-4: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter / \AA^2 , Standardabweichungen in Klammern.

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|------|------------|------------|------------|-------------|-------------|-------------|
| Ca1 | 0.0103(3) | 0.0103(3) | 0.0103(3) | 0.00039(18) | 0.00039(18) | 0.00039(18) |
| Ca2 | 0.0169(3) | 0.0169(3) | 0.0169(3) | 0.0037(3) | -0.0037(3) | 0.0037(3) |
| Si1 | 0.0080(4) | 0.0074(4) | 0.0064(4) | -0.0003(2) | 0.0003(2) | 0.0001(2) |
| N1 | 0.0109(10) | 0.0095(10) | 0.0085(10) | 0.0013(8) | 0.0002(8) | -0.0003(8) |
| N2 | 0.0124(11) | 0.0121(11) | 0.0141(12) | -0.0012(9) | 0.0001(9) | -0.0005(8) |
| Li1 | 0.026(3) | 0.014(3) | 0.021(3) | -0.002(2) | 0.003(2) | 0.004(2) |

7.2.2.2 Pulverdiffraktometrie

Durch Umsetzungen in Tantal-Ampullen mit Li-Flussmittel konnte $\text{Li}_2\text{CaSi}_2\text{N}_4$ nicht phasenrein dargestellt werden. Abbildung 7-5 zeigt das gemessene Röntgenpulverdiffraktogramm des erhaltenen Gemenges, welches in Reflexlagen und Intensitäten mit dem aus Einkristalldaten simulierten Pulverdiffraktogramm gut übereinstimmt; Li_2CO_3 ist jedoch als Nebenphase zu erkennen. Um anhaftenden Li-Flux zu entfernen, war das Produkt vor Aufnahme des Pulverdiffraktogramms in Isopropanol gewaschen worden. Dadurch wurde Lithiumhydroxid gebildet, welches durch Absorption von CO_2 aus der Umgebungsluft Lithium-Carbonat bildete. Aufgrund dieser Eigenschaft wird Lithiumhydroxid zur CO_2 -Absorption in geschlossenen Räumen (z. B. Raumkapseln) eingesetzt.^[45]

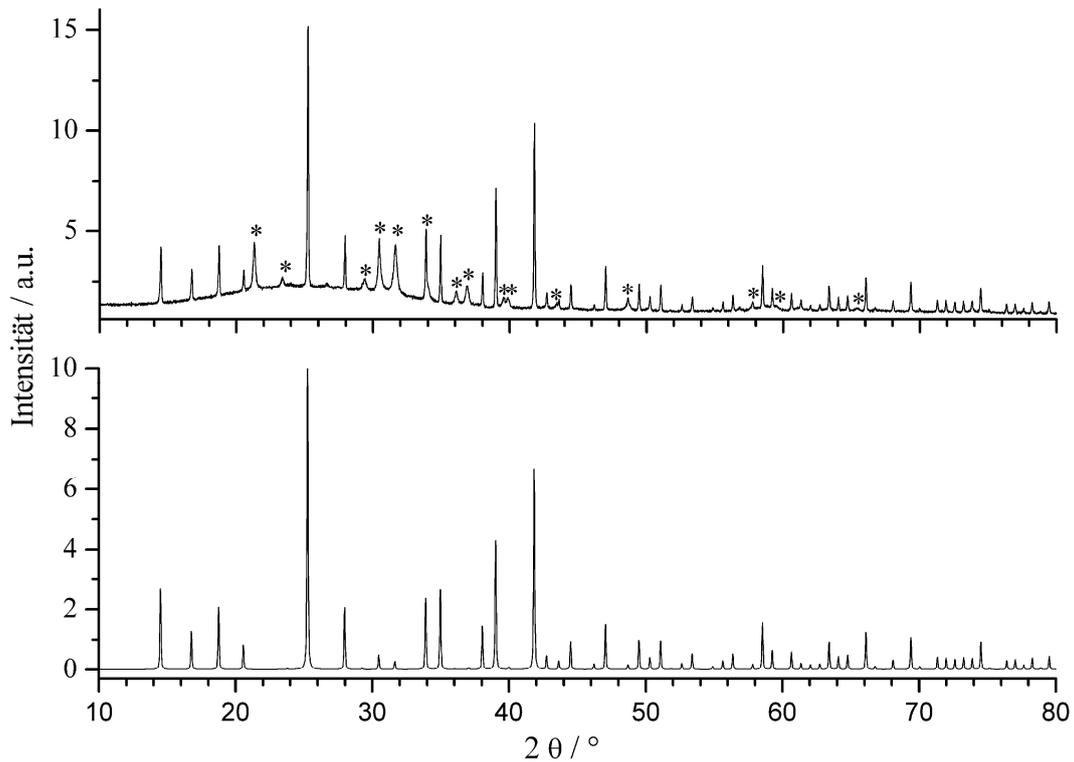


Abbildung 7-5: Gemessenes (Cu-K α_1 ; oben) und aus Einkristalldaten simuliertes (unten) Pulverdiffraktogramm von $\text{Li}_2\text{CaSi}_2\text{N}_4$. Reflexpositionen der Nebenphase LiCO_3 sind mit Sternchen (*) markiert.

7.2.2.3 Kristallstrukturbeschreibung

Das Lithium-Nitridosilicat $\text{Li}_2\text{CaSi}_2\text{N}_4$ ist aus über alle vier Ecken verknüpften SiN_4 -Tetraedern (Q^4) aufgebaut und bildet so ein dreidimensional ausgedehntes Gerüstsilicat aus, dessen Hohlräume mit Ca^{2+} - und Li^+ -Ionen besetzt sind (Abbildung 7-6).

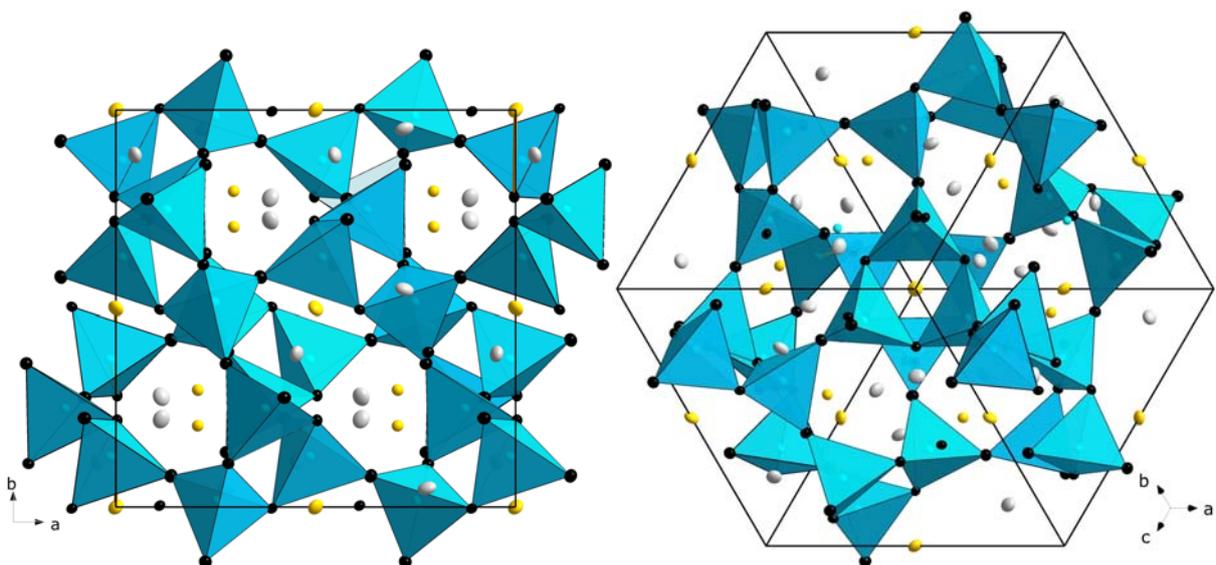
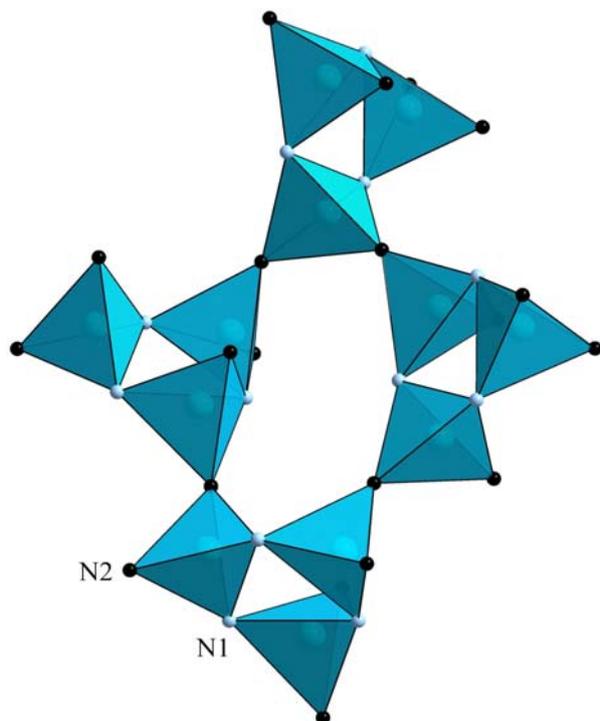


Abbildung 7-6: Kristallstruktur von $\text{Li}_2\text{CaSi}_2\text{N}_4$; SiN_4 -Tetraeder hellblau, Calcium gelb, Lithium grau. Links: Blick entlang $[001]$, die Calcium- und Lithium-Atome befinden sich in den von SiN_4 -Tetraedern gebildeten Kanälen. Rechts: Blick entlang $[111]$, zentral befinden sich zwei senkrecht zur Blickrichtung (dreizählige Achse) stehende Dreieringe.

Die Stickstoff-Atome sind gemäß ${}^3_{\infty}[(\text{Si}_2^{[4]}\text{N}_4^{[2]})^{4-}]$ kovalent an jeweils zwei Silicium-Atome gebunden. Die luft- und hydrolyse stabile Verbindung weist einen Kondensationsgrad von $\kappa = 0.5$ auf, vergleichbar mit SiO_2 oder MSiN_2 ($M = \text{Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, Zn}$).^[96,218-220]

Die SiN_4 -Tetraeder bilden ein Gerüst aus Dreieringen, von denen jeweils vier einen Siebenering aufspannen (vgl. Abbildung 7-7). Die Struktur kann nach der Klassifizierung kubischer Elementarzellen von *O'Keeffe* als *Net39* eingeordnet werden, wonach die Elementarzelle aus 24 Tetraedern (8 Dreieringe, 6 Siebeneringe) besteht.^[221] Die Dreieringe stehen jeweils senkrecht auf den vier dreizähligen Achsen. Die Struktur ist nahe verwandt mit den Calcium- und Strontiumboraten MB_2O_4 , die ebenfalls im *Net39* kristallisieren.^[222,223] Dieses



Strukturmotiv kann ferner bei ternären Sulfiden wie BaGa_2S_4 und BaAl_2S_4 beobachtet werden.^[224] Die Si-N-Bindungslängen liegen mit Werten zwischen 171.4(3) und 176.6(2) pm in den üblichen Bereichen (Tabelle 7-5). Die N1-Atome verbrücken ausschließlich die Tetraeder der Dreieringe miteinander und sind annähernd regulär trigonal planar umgeben ($\angle_{(\text{N1-Si1-N1})} = 119.08(12)^\circ$ (3x)). Jede Dreiering-Einheit partizipiert mit zwei N2-Atomen an einem Siebenering, der über drei N1- und vier N2-Atome verknüpft ist (vgl. Abbildung 7-7).

Abbildung 7-7: Baueinheit des Si-N-Gerüsts in $\text{Li}_2\text{CaSi}_2\text{N}_4$. Die SiN_4 -Tetraeder bilden Dreieringe, von denen jeweils vier einen Siebenering bilden. N1-Atome hellblau, N2-Atome schwarz.

Tabelle 7-5: Ausgewählte interatomare Abstände / pm in $\text{Li}_2\text{CaSi}_2\text{N}_4$, Standardabweichungen in Klammern.

| | | | | |
|---------|----------|------|---------|----------|
| Ca1-N1 | 248.9(2) | (3x) | Si1-N2 | 171.4(3) |
| Ca1-N2 | 251.0(3) | (3x) | Si1-N2 | 172.2(3) |
| Ca2-N1 | 258.6(2) | (6x) | Li1-N1 | 212.4(6) |
| Ca1-Li1 | 284.4(5) | (3x) | Li1-N1 | 219.9(6) |
| Ca1-Li1 | 289.3(5) | (3x) | Li1-N2 | 224.4(6) |
| Si1-N1 | 173.6(2) | | Li1-N2 | 229.2(6) |
| Si1-N1 | 176.6(2) | | Li1-N2 | 241.5(6) |
| | | | Ca1-Ca2 | 437.1(6) |

Bei einer Betrachtung der Koordinationssphäre der Ca^{2+} -Ionen fällt die hochsymmetrische Umgebung der beiden Metalllagen auf. Ca1 ist in der ersten Koordinationssphäre hexagonal prismatisch von jeweils drei N1- und N2-Atomen umgeben (Abbildung 7-8).

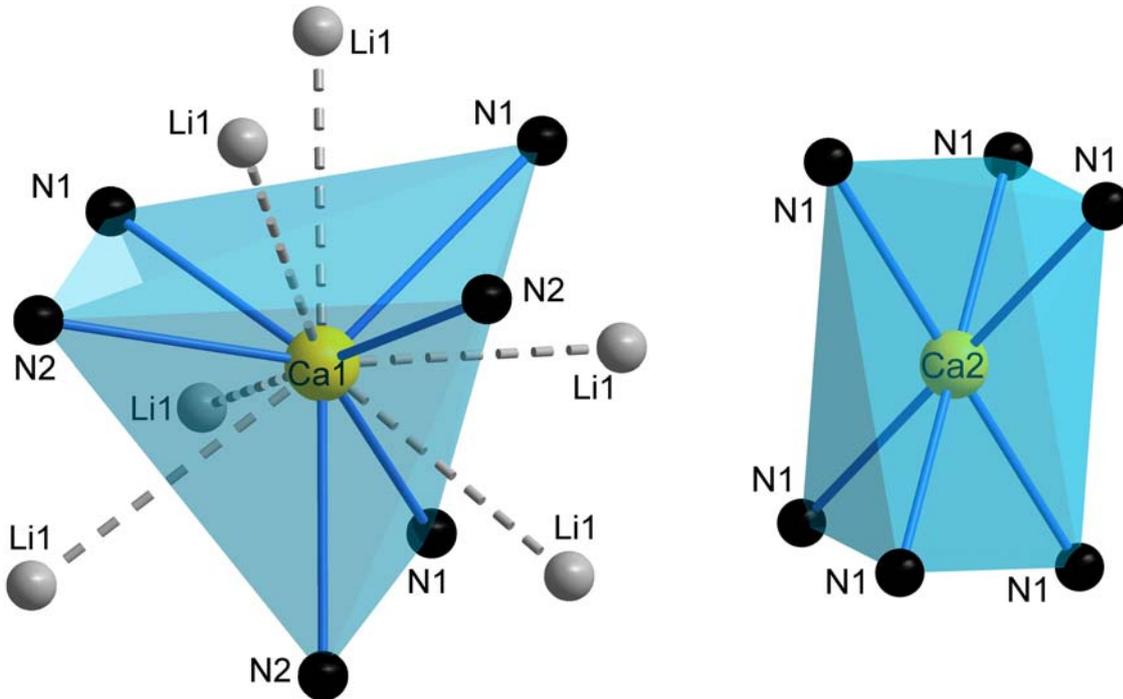


Abbildung 7-8: Koordinationssphäre von Ca^{2+} in $\text{Li}_2\text{CaSi}_2\text{N}_4$. Links: Ca1 mit erster Koordinationssphäre (Stickstoff) und zweiter Koordinationssphäre (Lithium). Rechts: Koordinationssphäre von Ca2.

Die Abstände Ca-N stimmen dabei mit der Summe der Ionenradien überein. In der nächsten Koordinationssphäre (284.4(5) bis 289.3(5) pm) ist das Ca-Atom ebenfalls hexagonal prismatisch von Li-Atomen umgeben, die das Ca-N-Prisma überkappen. Die Ca2-Lage ist trigonal antiprismatisch von sechs N1-Atomen koordiniert. In der zweiten Koordinationssphäre ist Ca2 verzerrt oktaedrisch von Li-Atomen umgeben, die sich jedoch in signifikant größerem Abstand verglichen zur Ca1-Lage aufhalten (321.6(5) pm (6x)). Die Li-Atome sind verzerrt quadratisch pyramidal von N-Atomen umgeben (Abbildung 7-9) und bilden allseitig eckenverknüpfte Li-N-Polyeder mit einem Li-Li-Abstand von 344.7(9) pm aus. Lithium-Ionenleitfähigkeit ist unwahrscheinlich, da ein Ionenwechsel über allseitig eckenverknüpfte Polyeder stark gehindert ist. Ferner ist der Li-Li-Abstand verglichen mit Li-Ionenleitern wie Li_2SiN_2 deutlich länger (kürzester Li-Li-Abstand in $\text{Li}_2\text{SiN}_2 = 233.5(7)$ pm).^[208]

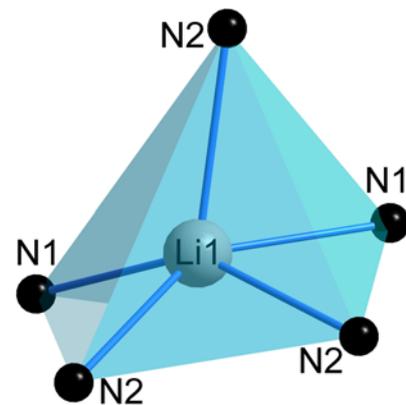


Abbildung 7-9: Li1-Koordinations-sphäre in $\text{Li}_2\text{CaSi}_2\text{N}_4$.

7.2.3 Gitterenergie-Berechnungen (MAPLE)

Die ermittelten partiellen MAPLE-Werte der kristallographischen Lagen liegen in den üblichen Bereichen der verschiedenen Ionen (vgl. Tabelle 7-6).^[42,67] Die MAPLE-Werte für Calcium sind etwas niedriger als bei anderen Calcium-Nitridosilicaten (2100 - 2200).^[58] Diese tieferen Werte können jedoch für andere Lithium-Nitridosilicate ebenfalls beobachtet werden, bei denen sich die MAPLE-Werte für Calcium im Bereich von 1800-2200 bewegen ($\text{LiCa}_3\text{Si}_2\text{N}_5$ und $\text{Li}_4\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{N}_6$).^[225] Die Übereinstimmung des Gesamt-MAPLE-Wertes für $\text{Li}_2\text{CaSi}_2\text{N}_4$ ($44834 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) mit der Summe der Gesamt-MAPLE-Werte der Inkremente laut Gleichung 7-1 ($43826 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) ist mit 1.2 % im akzeptablem Bereich, es kann von einem konsistenten Modell gesprochen werden.

$$2x \text{ MAPLE} (\text{Li}_2\text{SiN}_2) + 1/3x \text{ MAPLE} (\text{Ca}_3\text{N}_2) - 2/3x \text{ MAPLE} (\text{Li}_3\text{N}) = \text{MAPLE} (\text{Li}_2\text{CaSi}_2\text{N}_4) \quad (\text{Gl. 7-1})$$

Tabelle 7-6: Madelung-Anteil der Gitterenergie in $\text{Li}_2\text{CaSi}_2\text{N}_4$. Alle MAPLE-Werte sind in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ angegeben.

| | | | |
|---------------------|------|--------------------------------------|-------|
| $\text{Ca}(1)^{2+}$ | 1980 | Gesamt-MAPLE | |
| $\text{Ca}(2)^{2+}$ | 1747 | $\text{Li}_2\text{CaSi}_2\text{N}_4$ | 44834 |
| $\text{Si}(1)^{4+}$ | 9789 | Gesamt-MAPLE | |
| $\text{N}(1)^{3-}$ | 5490 | nach Gl. 7-1 | 43826 |
| $\text{N}(2)^{3-}$ | 5526 | | |
| $\text{Li}(1)^{1+}$ | 670 | Abweichung Δ | 1.2 % |

7.2.4 Lumineszenz-Untersuchungen an $\text{Li}_2\text{CaSi}_2\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$

Der Zugang zur bis dato unbekanntem Substanzklasse der Lithium-Nitridosilicate mittels Lithium-Flux-Technik in verschweißten Tantal-Ampullen eröffnete ein breites Feld an möglichen Anwendungen dieser Materialien. So ist bei dem Band-Nitridosilicat $\text{LiCa}_3\text{Si}_2\text{N}_5$ z. B. Li-Ionenleitfähigkeit zu vermuten.^[216] Durch den Einbau von Lithium können neuartige Nitridosilicat-Strukturtypen synthetisch zugänglich gemacht werden. Aufgrund der hervorragenden optischen Eigenschaften seltenerd-dotierter Nitridosilicate (vgl. Kapitel 6.2) wurden Dotierungsexperimente mit Eu^{2+} bei $\text{Li}_2\text{CaSi}_2\text{N}_4$ durchgeführt. Bei Dotierung ist die Bildung von gelb-orangen Kristalliten zu beobachten, die bei Bestrahlung mit UV-Licht gelb-orange lumineszieren (Abbildung 7-10).

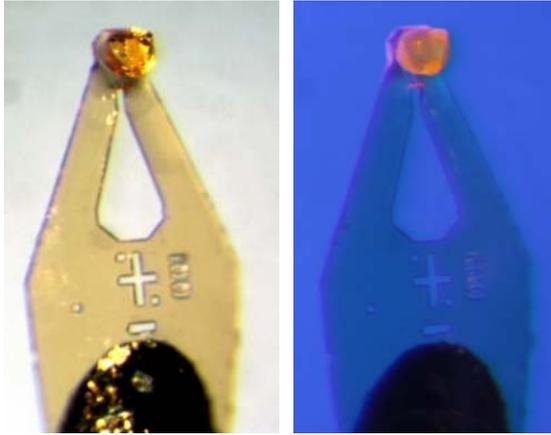


Abbildung 7-10: Einkristall der Verbindung $\text{Li}_2\text{CaSi}_2\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ (1 %) unter Tageslicht (links) und UV-Licht (rechts, $\lambda = 450 \text{ nm}$).

Die Umsetzungen in Tantal-Ampullen weisen Nachteile bei der Synthese größerer Mengen phasenreiner Proben auf, wie auch das Pulverdiffraktogramm zeigt. So können neben lumineszierenden Kristallen der $\text{Li}_2\text{CaSi}_2\text{N}_4$ -Phase das hydrolyseempfindliche Gruppen-nitridosilicat $\text{Li}_4\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{N}_6$ sowie metallische Reste gefunden werden. Abbildung 7-11 zeigt eine Fotografie der Bulkprobe.



Abbildung 7-11: Fotografie der der Verbindung $\text{Li}_2\text{CaSi}_2\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ (1 %) unter Tageslicht (links) und UV-Bestrahlung (rechts, $\lambda = 450 \text{ nm}$). Verunreinigungen (dunkle Stellen) zeigen keine Lumineszenz.

Die Lumineszenz-Untersuchungen an $\text{Li}_2\text{CaSi}_2\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ -Einkristallen (Abbildung 7-12) wurden in den Philips Research Laboratories Aachen mittels eines dort entwickelten Einkristall-Lumineszenz-Spektrometers durchgeführt.

Das Emissionsspektrum zeigt die typische Breitband-Emission von Eu^{2+} mit einem Maximum bei $\lambda = 585 \text{ nm}$ ($\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$). Damit liegt die Emission im gelb-orangen Bereich zwischen der Emission von $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ und $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ und weist eine verhältnismäßig schmale Halbwertsbreite auf ($\text{FWHM} = 79 \text{ nm}$; 2168.8 cm^{-1}). Dies kann neben dem festen Wirtsgitter der Nitridosilicate auf die vergleichsweise hochsymmetrische Umgebung der Ca^{2+} -Lagen zurückzuführen sein. Die Bande bei 410 nm stammt von der Anregungsquelle.

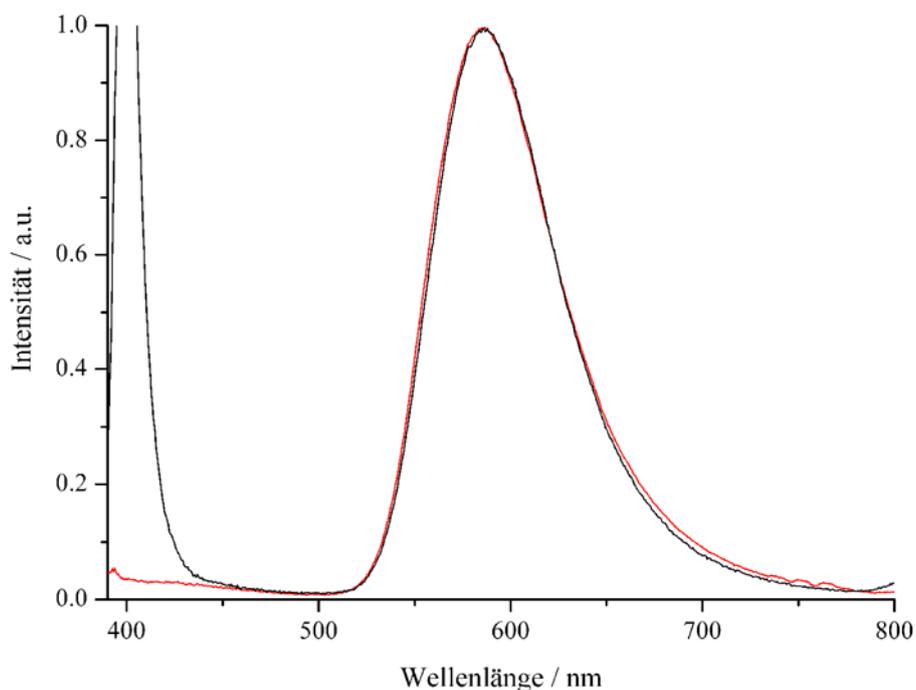
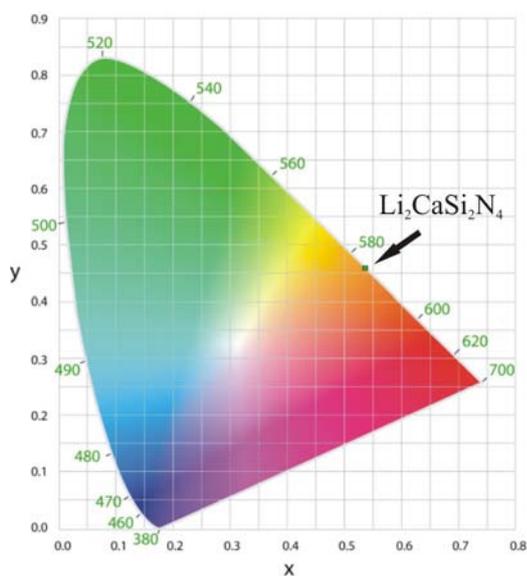


Abbildung 7-12: Emissionsspektrum eines Einkristalls der Verbindung $\text{Li}_2\text{CaSi}_2\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ (1 %). Gemessen wurde bei verschiedenen Anregungswellenlängen ($\lambda_{\text{exc}} = 365$ nm, rot und $\lambda_{\text{exc}} = 410$ nm, schwarz).



An Einkristallen können der Farbpunkt sowie das Lumenäquivalent einer Verbindung bestimmt werden, allerdings keine Aussage über Quantenausbeuten getroffen werden. Die Farbkoordinaten liegen bei $x = 0.539$ und $y = 0.459$, Abbildung 7-13 zeigt die Einordnung in das CIE-Farbdigramm. Das Lumenäquivalent liegt mit 402 lm/W im sehr guten Bereich, analog der Mischkristallverbindung $\text{Ba}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ (399 lm/W), die ein Emissionsmaximum bei 583 nm aufweist.^[58]

Abbildung 7-13: Farbpunkt des $\text{Li}_2\text{CaSi}_2\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ -Einkristalls im CIE-Farbdigramm.

Die Bulkprobe (Abbildung 7-11) von $\text{Li}_2\text{CaSi}_2\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ wurde mit dem im eigenen Arbeitskreis neu eingerichteten Lumineszenz-Spektrometer (Kapitel 2.2.5) untersucht. Die Messungen bestätigten das Emissionsmaximum im Bereich um 583 nm, mit einem Farbpunkt bei $x = 0.534$ und $y = 0.464$, sowie einem Lumenäquivalent von 430 lm/W. Trotz nicht lumineszierender Verunreinigungen kann vor allem aufgrund der sehr geringen Abweichung des Farbpunktes von einer aussagekräftigen Messung ausgegangen werden. Mit einer

Halbwertsbreite von 71 nm (2083.8 cm^{-1}) ist die Emission der gemessenen Bulkprobe deutlich schmaler verglichen mit der Einkristallmessung. Das Rauschen über 700 nm ist Untergrund, der nach Subtraktion des gemessenen Dunkelspektrums entstehen kann. Die starken Banden im Bereich von 350 bis 450 nm und von 400 bis 460 nm stammen von den beiden Anregungsquellen mit Maxima bei 385 bzw. 450 nm. Um Überlappungen des Anregungslichtes mit der Emission des Phosphors zu verhindern, blockt ein spezieller Blau-Filter das Anregungslicht über 460 nm. Die Anregungen mit verschiedenen Wellenlängen zeigen keinen spektralen Shift der Emission (Abbildung 7-14).

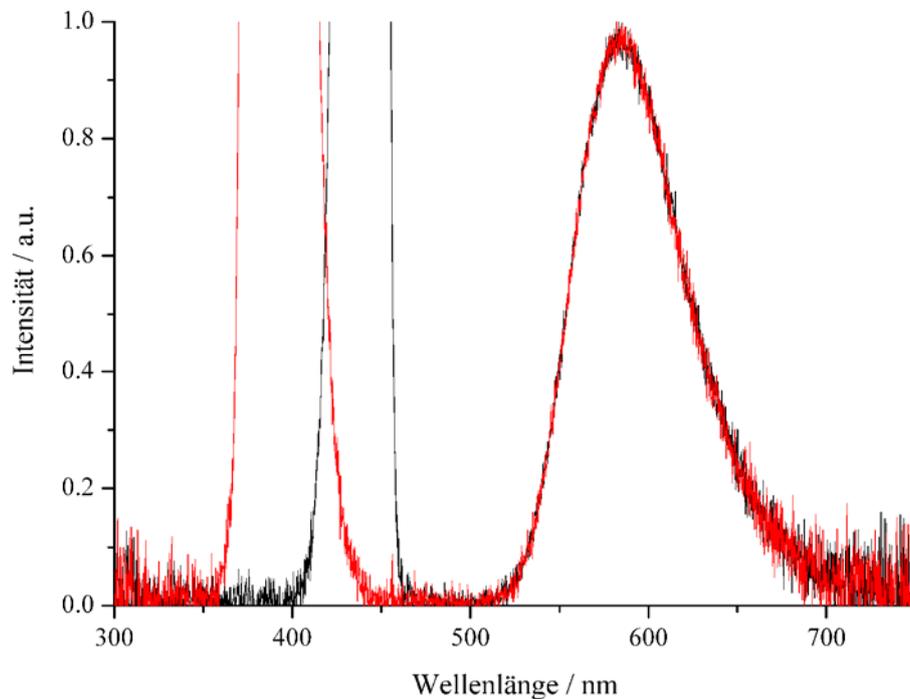


Abbildung 7-14: Photolumineszenz-Spektren der $\text{Li}_2\text{CaSi}_2\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ -Bulkprobe. Gemessen wurde bei verschiedenen Anregungswellenlängen ($\lambda_{\text{exc}} = 385 \text{ nm}$, rot und $\lambda_{\text{exc}} = 450 \text{ nm}$, schwarz).

7.3 Die Mischkristallreihe $\text{Li}_2\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Si}_2\text{N}_4$

Die Verbindung $\text{Li}_2\text{CaSi}_2\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ zeigt neben einem hohen Lumenäquivalent und schmaler Emissionsbande eine zu den 2-5-8-Phasen analoge Stabilität gegenüber Luft und Feuchtigkeit. Da die 2-5-8-Phasen bereits breite industrielle Anwendung finden und nun durch den Einbau von Lithium und den damit verbundenen strukturellen Unterschieden eine neue, jedoch verwandte Substanzklasse synthetisiert wurde, ist diese von besonderem Interesse bezüglich ihrer Lumineszenz-Eigenschaften. Da die entsprechende Strontium-Verbindung $\text{Li}_2\text{SrSi}_2\text{N}_4$ isotyp kristallisiert und Einkristalle ebenfalls Hinweise auf vielversprechende Lumineszenzmerkmale aufweisen,^[117] wurde die Synthese von Mischkristallen im System $\text{Li}_2\text{MSi}_2\text{N}_4$ mit $M = \text{Ca}, \text{Sr}$ sowie die Untersuchung deren Lumineszenz-Eigenschaften angestrebt.

7.3.1 Unterschiede der Gitterparameter

In der Mischkristallreihe $\text{Li}_2\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Si}_2\text{N}_4$ konnten sowohl Ca-reiche als auch Ca-arme Verbindungen im Bereich $0 \leq x \leq 1$ ohne erkennbare Mischungslücken synthetisiert werden. Analog der Mischkristallreihe $\text{Ba}_x\text{Sr}_{2-x}\text{Si}_5\text{N}_8$ ist eine lückenlose Mischkristallbildung denkbar. Durch den Einbau von Strontium in das Kristallgitter ist eine Aufweitung der a -Achse bzw. des Volumens zu beobachten. Diese Veränderung der Gitterparameter ist ebenfalls in den Pulverdiffraktogrammen erkennbar. Ein Ausschnitt der Pulverdiffraktogramme einiger synthetisierter Mischphasen ist in Abbildung 7-15 vergleichend mit den aus Einkristallen simulierten Diffraktogrammen der reinen $\text{Li}_2\text{MSi}_2\text{N}_4$ -Verbindungen ($M = \text{Ca}, \text{Sr}$) dargestellt. Mit steigendem Sr-Gehalt ist eine Aufweitung der Gitterparameter ($r_{\text{Ca}^{2+}} = 114 \text{ pm}$; $r_{\text{Sr}^{2+}} = 132 \text{ pm}$ bei $\text{KZ} = 6$) und damit eine Verschiebung zu kleineren Winkeln zu erkennen. Die beiden schwächeren Reflexe im Bereich zwischen $2\theta = 16.5 - 17.5^\circ$ zeigen deutliche Unterschiede bei den beiden Endgliedern. So verliert ersterer an Intensität von der reinen Sr-Phase hin zur Ca-Phase während letzterer ein umgekehrtes Verhalten zeigt.

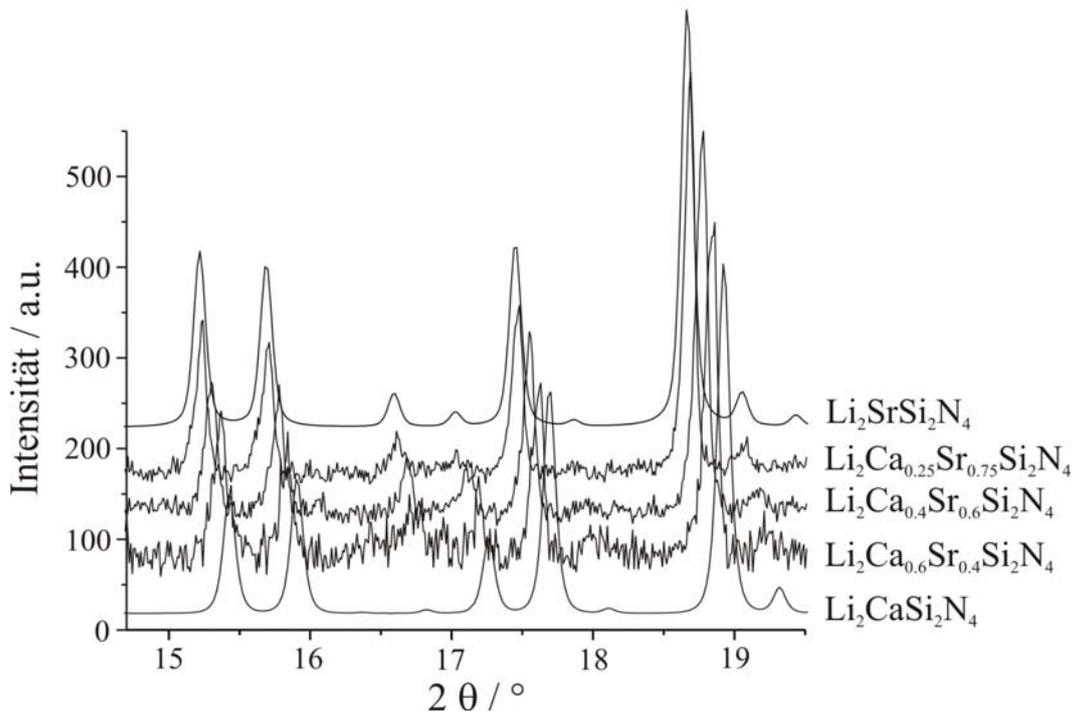


Abbildung 7-15: Ausschnitt der Pulverdiffraktogramme ausgewählter Mischphasen der Reihe $\text{Li}_2\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Si}_2\text{N}_4$ ($0 \leq x \leq 1$, Mo- $K\alpha_1$ -Strahlung). Die Diffraktogramme der Verbindungen $\text{Li}_2\text{MSi}_2\text{N}_4$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}$) wurden aus Einkristalldaten simuliert.

Durch Indizierung der Diffraktogramme konnten die Gitterparameter der synthetisierten Verbindungen ermittelt werden. Aufgrund der genaueren Bestimmung von Gitterkonstanten mittels pulverdiffraktometrischer Methoden wurden die Parameter der Endglieder ebenfalls aus Pulverdaten indiziert und verfeinert (Tabelle 7-7).^[195] Das Verhalten der Gitterparameter mit steigendem Strontium-Einbau ist in Abbildung 7-16 illustriert. Da die Verbindungen des Systems $\text{Li}_2\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Si}_2\text{N}_4$ kubisch kristallisieren, ist die a -Achse repräsentativ für alle Parameter dargestellt.

Tabelle 7-7: Gitterparameter und Volumina ausgewählter Verbindungen der Mischkristallreihe $\text{Li}_2\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Si}_2\text{N}_4$ ($0 \leq x \leq 1$).

| Summenformel | Verfeinerte Gitterparameter | | FOM |
|--|-----------------------------|-------------------------|-----|
| | a / pm | $V / 10^6 \text{ pm}^3$ | |
| $\text{Li}_2\text{CaSi}_2\text{N}_4$ | 1057.6(1) | 1182.9(2) | 59 |
| $\text{Li}_2\text{Ca}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Si}_2\text{N}_4$ | 1061.5(1) | 1196.2(2) | 49 |
| $\text{Li}_2\text{Ca}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Si}_2\text{N}_4$ | 1065.5(2) | 1209.6(2) | 38 |
| $\text{Li}_2\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{Si}_2\text{N}_4$ | 1070.3(5) | 1226.1(1) | 104 |
| $\text{Li}_2\text{SrSi}_2\text{N}_4$ | 1072.2(2) | 1232.7(5) | 95 |

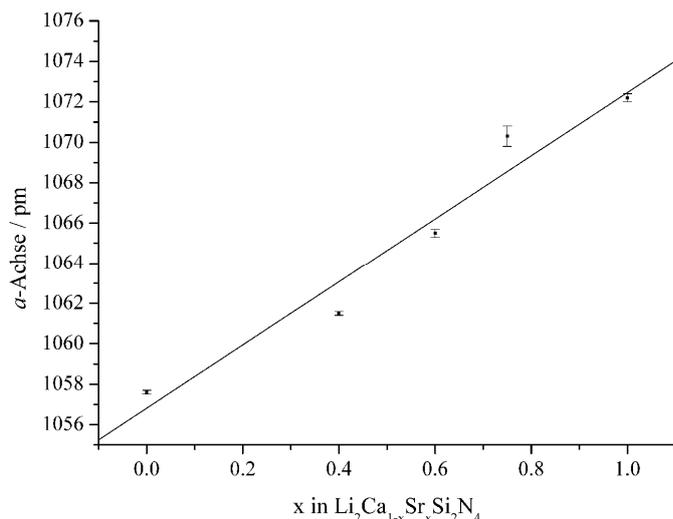


Abbildung 7-16: Auswirkungen des Sr-Einbaus in der Reihe $\text{Li}_2\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Si}_2\text{N}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) auf die Gitterparameter der *a*-Achse.

Neben den Gitterparametern zeigen Einkristalldaten, dass bei einem niedrigen Sr-Gehalt (< 0.5) bevorzugt die antiprismatisch durch Stickstoff koordinierte Lage (M2) wegen des größeren Platzangebotes mischbesetzt werden. Erhöht man den Besetzungsgrad von Sr in einen Bereich zwischen $0.5 < x < 0.8$, wird die prismatisch durch Stickstoff koordinierte Metall-Lage (M1) vermehrt durch die größeren Sr^{2+} -Ionen besetzt. Diese Lage weist die kürzeren Metall-N-Abstände im Vergleich zur antiprismatisch koordinierten Lage (M2) auf, wodurch bei einem Sr-Einbau eine signifikant größere Aufweitung der Struktur stattfindet und damit der stärkste Anstieg der Gitterparameter zu beobachten ist. Bei sehr hohem Sr-Besetzungsgrad beginnen die Gitterparameter gegen den Maximalwert der $\text{Li}_2\text{SrSi}_2\text{N}_4$ -Phase zu stagnieren.

Diese Daten decken sich mit der Einkristallstrukturanalyse eines Mischkristalls mit der Zusammensetzung $\text{Li}_2\text{Ca}_{0.53}\text{Sr}_{0.47}\text{Si}_2\text{N}_4$, welcher die Bevorzugung der M1-Lage durch Calcium deutlich macht. Hier ergab die Verfeinerung, dass die M1-Lage lediglich mit 3 % Strontium-Anteil besetzt wurde. Die M2-Lage dagegen wurde zu gleichen Anteilen mit Sr und Ca besetzt. Die Mischbesetzung der M2-Lage führt zu einer signifikanten Aufweitung der Bindungslängen M2-N1 (vgl. Tabelle 7-5, Tabelle 7-8).

Tabelle 7-8: Ausgewählte interatomare Abstände / pm in $\text{Li}_2\text{Ca}_{0.53}\text{Sr}_{0.47}\text{Si}_2\text{N}_4$, Standardabweichungen in Klammern.

| | | |
|--------|----------|------|
| M1 -N1 | 253.1(2) | (3x) |
| M1 -N2 | 250.4(2) | (3x) |
| M2-N1 | 265.3(2) | (6x) |

7.3.2 Optische Kenngrößen

Wie erwartet liegen die Emissionsmaxima der mit Europium dotierten $\text{Li}_2\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Si}_2\text{N}_4$ -Mischphasen zwischen den Maxima der beiden Endglieder. Dies ist ebenfalls bei den Mischkristallen der $\text{Ba}_x\text{Sr}_{2-x}\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ -Phosphore zu beobachten.^[58] Das Auftreten einer Rotverschiebung mit zunehmendem Sr^{2+} -Gehalt (bzw. zunehmenden Gehalt des kleineren Kations) dagegen ist gegenläufig zu den $\text{Ba}_x\text{Sr}_{2-x}\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ -Mischphasen und verhält sich analog der Mischkristallreihe $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$.^[19] Ein Vergleich mit $\text{Ca}_x\text{Sr}_{2-x}\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ -Phasen gestaltet sich schwierig, da die beiden Endglieder unterschiedliche Kristallstrukturen und Umgebungen der Kationen besitzen.^[58] Tabelle 7-9 vergleicht optische Kenngrößen wie Farbpunkte, Emissionsmaxima (λ_{em}), Lumenäquivalente (LE) und Halbwertsbreiten (FWHM) einiger Mischkristalle $\text{Li}_2\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Si}_2\text{N}_4$ bei einem Dotierungsgrad von 2 % Europium.

Tabelle 7-9: Farbpunkte und optische Kenngrößen der Mischkristallreihe $\text{Li}_2\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Si}_2\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ (2 %).

| Phase | Farbkoordinaten | | $\lambda_{\text{em}} / \text{nm}$ | LE | FWHM |
|---|-----------------|-------|---|--------|------|
| | x | y | ($\lambda_{\text{exc}}=365 \text{ nm}$) | / lm/W | / nm |
| $\text{Li}_2\text{CaSi}_2\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ | 0.539 | 0.459 | 585 | 402 | 79 |
| $\text{Li}_2\text{Ca}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Si}_2\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ | 0.545 | 0.455 | 590 | 360 | 84 |
| $\text{Li}_2\text{Ca}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Si}_2\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ | 0.553 | 0.439 | 610 | 305 | 120 |
| $\text{Li}_2\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{Si}_2\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ | 0.555 | 0.429 | 612 | 295 | 103 |
| $\text{Li}_2\text{SrSi}_2\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ | 0.610 | 0.388 | 613 | 282 | 86 |

Die Bestimmung der optischen Kenngrößen erfolgte am Einkristall der jeweiligen Mischphase, da wie erwähnt in Tantal-Ampullen kein Bulk-Material ohne Lithium-Verunreinigungen erhalten werden konnte. Bereits geringe Abweichungen des Dotierungsgrades zeigen starken Einfluss auf den Farbpunkt. Abbildung 7-17 veranschaulicht die Farbpunkte der Phosphore im CIE-Farbdigramm. Die Verschiebung der Farbpunkte von orange nach orange-rot ist deutlich zu erkennen. Das Lumenäquivalent nimmt mit steigender Rotverschiebung ab, was auf die Abhängigkeit der Augenempfindlichkeit bei dieser Kenngröße zurückzuführen ist. Ferner ist ein Anstieg der Halbwertsbreite der Mischkristalle verglichen zu den Endgliedern zu beobachten. Abbildung 7-18 vergleicht die Emissionsspektren der untersuchten Einkristalle.

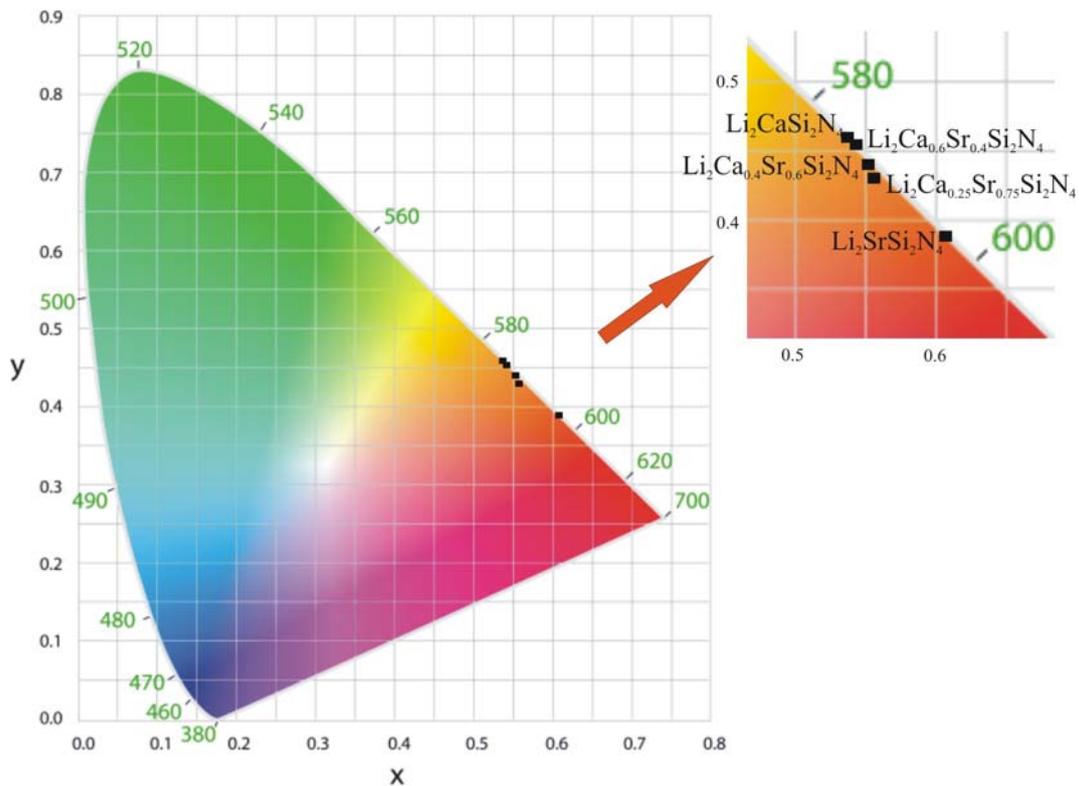


Abbildung 7-17: Einordnung der Mischkristalle der Reihe $\text{Li}_2\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Si}_2\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ ($0 \leq x \leq 1$) im CIE-Farbdigramm.

Die Halbwertsbreiten der Ca-reichen Mischkristalle sind signifikant schmäler, verglichen mit Mischkristallen, die einen Sr-Gehalt von 60 % und mehr aufweisen. Als Ursache könnte hier die bevorzugte Substituierung der Sr-Ionen der M2-Lage mit Eu-Atomen bei Verhältnissen unter 50 % diskutiert werden. Steigt der Sr-Gehalt über diesen Wert, so ist die steigende Besetzung der M1-Lage mit Strontium und damit Bildung eines zweiten Aktivatorzentrums bei Europium-Dotierung eine mögliche Ursache für die breite Emission.

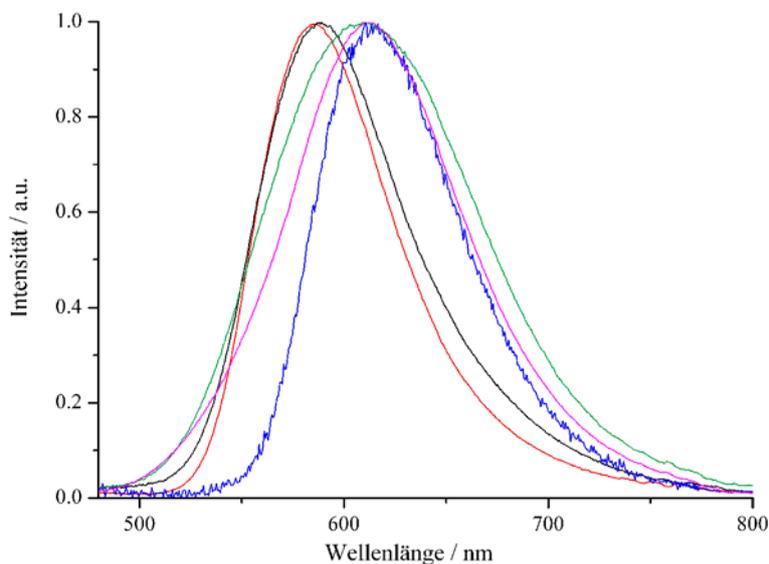


Abbildung 7-18: Emissionsspektren der Mischkristalle der Reihe $\text{Li}_2\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Si}_2\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ (2 %) mit steigendem Sr-Gehalt (rot: $x = 0$; schwarz: $x = 0.4$; grün: $x = 0.6$; magenta: $x = 0.75$, blau: $x = 1$).

7.4 Das Lithium-Nitridosilicat $\text{Li}_2\text{SrSi}_2\text{N}_4$

7.4.1 Synthese im offenen System

Die phasenreine Synthese der Lithium-Nitridosilicate der Reihe $\text{Li}_2\text{MSi}_2\text{N}_4$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}$) in Tantal-Ampullen erwies sich aufgrund der Bildung von Nebenprodukten wie Siliciden und Lithium-Resten als schwierig. Ein Aussortieren der Verbindung war ausschließlich bei dotierten Proben mit größeren Kristallen möglich. Um die optischen Eigenschaften dieser Phasen zu untersuchen, wurde die Synthese von Bulk-Material angestrebt.

Das Phasendiagramm Li-N (Abbildung 7-1) macht die Bildung einer flüssigen Phase bei hohem Lithium-Gehalt und Temperaturen um 700 - 1000 °C deutlich. Ferner besitzt Lithium den größten Flüssigkeits-Bereich (ca. 180 °C bis 1340 °C) der Alkalimetalle.^[45] Durch die Umsetzung mit reaktiven Strontiumamid-Precursoren (Kapitel 5.2.1.2) konnte die Synthesetemperatur für $\text{Li}_2\text{SrSi}_2\text{N}_4$ analog den 2-5-8-Phasen gesenkt werden und ermöglichte so Umsetzungen im offenen Wolfram-Tiegel.

Es wurden 50.0 mg (0.86 mmol) Siliciumdiimid, 51.5 mg (0.43 mmol) Strontiumamid und 50.0 mg (1.44 mmol) Lithiumnitrid in der Glovebox verrieben, im HF-Ofen in 12 h auf 900 °C erhitzt und diese Temperatur für 24 h beibehalten. Anschließend wurde zunächst in 24 h auf 700 °C und in weiteren 2 h auf 400 °C abgekühlt, bevor der Ofen ausgeschaltet und die Probe auf Raumtemperatur abgeschreckt wurde. $\text{Li}_2\text{SrSi}_2\text{N}_4$ fiel als farbloses, leicht gräuliches Pulver an; Dotierung mit 2 % Europiumamid ergab ein rot-oranges Pulver.

Bei den Synthesen verhinderte der Stickstoffdruck eine vorzeitige Sublimation des Li_3N und hielt diese Phase im flüssigen Zustand. Die Synthesetemperatur ermöglichte den voll-

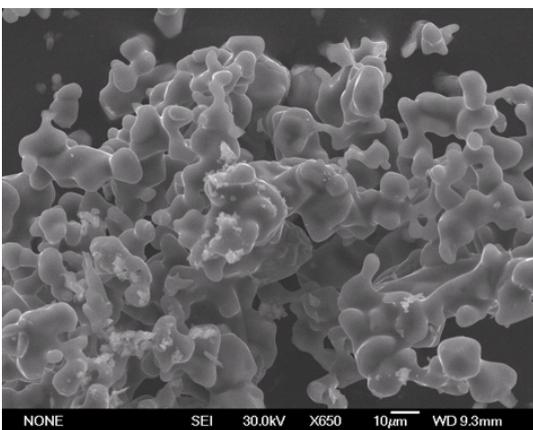


Abbildung 7-19: REM-Aufnahme ver wachsener Kristallite von $\text{Li}_2\text{SrSi}_2\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ (2 %).

ständigen Einbau von Lithium in das Nitridosilicat-Gitter, überschüssiges Li_3N sublimierte anschließend aus dem System und ein Beschlagen der Reaktorwand wurde beobachtet. Analog den 2-5-8-Phasen konnte bei Umsetzungen mit Strontiumamid und Dotierung mit $\text{Eu}(\text{NH}_2)_2$ die Bildung von kleinen verwachsenen Kristalliten mit abgerundeten Kanten beobachtet werden (Abbildung 7-19). Wird mit EuF_3 dotiert, bilden sich deutlich größere Kristallite aus.

7.4.2 Rietveld-Verfeinerung

Zur Bestätigung der Reinheit der dargestellten Pulverprobe von $\text{Li}_2\text{SrSi}_2\text{N}_4$ wurde eine Rietveld-Verfeinerung eines bei Raumtemperatur gemessenen Pulverdiffraktogramms durchgeführt. Die Gitterparameter der Einkristallstrukturanalyse sowie Ortskoordinaten der Atome konnten bestätigt werden. Abbildung 7-20 zeigt das angepasste Diagramm sowie den Differenzplot. Details der Rietveld-Verfeinerung sind in Tabelle 7-10 aufgelistet.

Die Rechnung zeigt das Vorliegen von 95.1 % $\text{Li}_2\text{SrSi}_2\text{N}_4$ neben 4.9 % Li_2SiN_2 . Es konnten keine metallischen Verunreinigungen oder Li_3N gefunden werden.

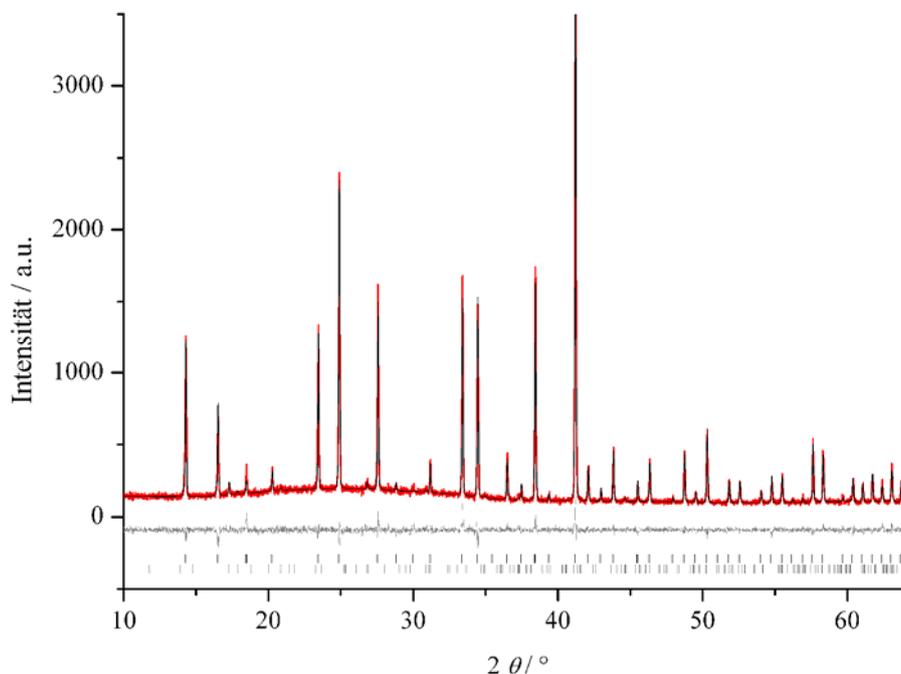


Abbildung 7-20: Beobachtetes (rote Linie) und berechnetes (schwarze Linie) Pulverdiffraktogramm sowie Differenzplot und mögliche Reflexpositionen (Striche oben) der Phase $\text{Li}_2\text{SrSi}_2\text{N}_4$. Li_2SiN_2 wurde mit 4.9 % als Nebenphase angepasst (Striche unten).

Tabelle 7-10: Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung von $\text{Li}_2\text{SrSi}_2\text{N}_4$.

| | |
|--|--|
| Summenformel | $\text{Li}_2\text{SrSi}_2\text{N}_4$ |
| Molmasse / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ | 401.88 |
| Kristallsystem | kubisch |
| Raumgruppe | $Pa\bar{3}$ (Nr. 205) |
| Gitterparameter / pm | $a = 1072.9(5)$ |
| Zellvolumen / 10^6 pm^3 | 1229.8(3) |
| Formeleinheiten Z pro Zelle | 12 |
| röntgenographische Dichte ρ / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ | 6.87 |
| Diffraktometer | STOE STADI P |
| Strahlung / pm, Monochr. | $\text{Cu-K}\alpha_1$ ($\lambda = 154.06$), Quarz |
| Messtemperatur / K | 293(2) |
| Messbereich / ° | 5.0 - 32.5 |
| Anzahl Datenpunkte | 6000 |
| Anzahl beobachteter Reflexe | 77 |
| Parameter | 64 |
| Programm | TOPAS |
| Gütefaktoren | $R_p = 0.0623$; $R_p = 0.2480$ (background) $wR_p = 0.0794$; $wR_p = 0.1992$ (background) $R_F^2 = 0.0310$ $\chi^2 = 1.035$ |

7.4.3 Lumineszenz

Durch den synthetischen Zugang zu $\text{Li}_2\text{SrSi}_2\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ -Bulk-Material konnten Lumineszenz-Untersuchungen an Pulvern durchgeführt und die wichtigsten optischen Kenngrößen bestimmt werden. Ferner ist die Aufnahme eines Absorptionsspektrums bezüglich dessen Maxima von besonderem Interesse. Die Banden der Anregung zeigen die $4f^7 \rightarrow 4f^6 5d^1$ -Übergänge in Eu^{2+} ($\lambda \approx 325 - 500 \text{ nm}$, Abbildung 7-21). Im Falle von $\text{Sr}_2\text{Si}_2\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ kann neben der Anregung des Aktivators Europium ($\lambda \approx 360 - 500 \text{ nm}$) auch die des Wirtsgitters bei ($\lambda \approx 260 - 360 \text{ nm}$) erkannt werden (vgl. Kapitel 6.3.4.1), ein Anregungsminimum kann zwischen diesen beiden Banden bei 350 nm beobachtet werden. Die spezifischen Anregungsbanden des Wirtsgitters in $\text{Li}_2\text{SrSi}_2\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ können nicht einzeln erkannt werden, das Fehlen eines Minimums deutet auf ein Verschwimmen der Banden von Wirtsgitter und Aktivator hin.

Die Banden lassen auf sehr gute Anregung mit UV- bzw. blauem Licht schließen. Es wurden Proben gemessen, die mit 2 % und 5 % Europium dotiert waren.

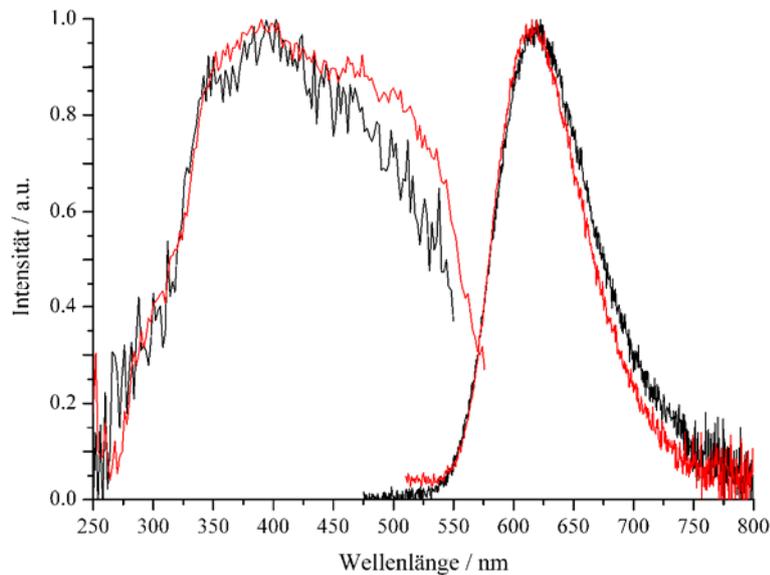


Abbildung 7-21: Photolumineszenz-Spektren von $\text{Li}_2\text{SrSi}_2\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$. Gemessen wurden Proben mit 2 % (rot) und 5 % (schwarz) Eu^{2+} -Dotierungsgrad.

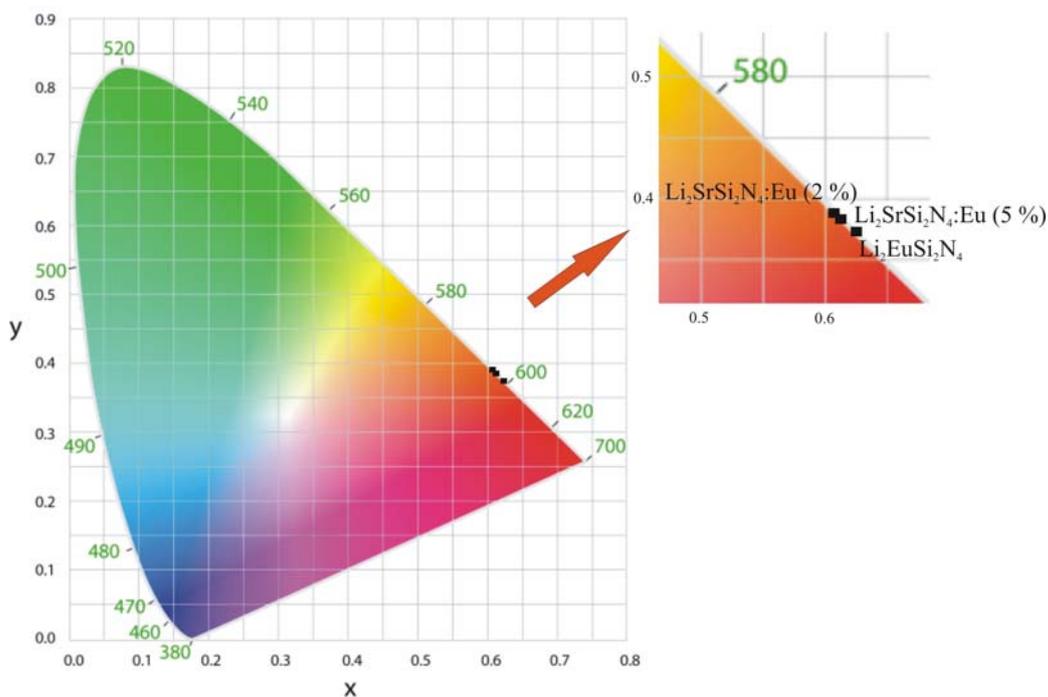
Die Emissionsspektren zeigen die Breitband-Emission von Eu^{2+} mit Maxima bei $\lambda = 613$ und 622 nm bei 2 % bzw. 5 % Dotierungsgrad. Die Emissionsbande bei 2 % Dotierung weist ein FWHM von 86 nm (2224.9 cm^{-1}) auf. Bei 5 % Dotierungsgrad ist eine Linienverbreiterung (FWHM = 93 nm, 2400.8 cm^{-1}) sowie ausgeprägtes „tailing“ in den tiefroten-Bereich zu erkennen. Aufgrund der analogen Ionenradien von Sr und Eu sind keine signifikanten Änderungen der interatomaren Abstände mit steigendem Europium-Gehalt zu erwarten. Dies führt zu einem geringen Shift des Maximums bei steigender Dotierung. Im Bereich der Ba-2-5-8-Phasen ist bei einem Dotierungsunterschied von 2 % bereits eine Verschiebung des Maximums von mehr als 15 nm zu beobachten.^[58]

Tabelle 7-11 vergleicht weitere optische Kenngrößen dieser beiden $\text{Li}_2\text{SrSi}_2\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ -Phosphore. Das höhere Lumenäquivalent bei 2 % gegenüber 5 % Dotierung ist auf den steilen Abfall der Augenempfindlichkeitskurve im roten Bereich zurückzuführen. So hat der rote Phosphor $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ mit einem Emissionsmaximum bei 650 nm ein LE von 120 - 150 .^[9,168] Auffällig bei $\text{Li}_2\text{SrSi}_2\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ ist die niedrige Quantenausbeute, die neben hoher Totalabsorption beobachtet werden kann. Verglichen mit $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ zeigt der Verbindung ähnliche Emissionsbreite wie -lage und LE-Werte, der Unterschied in den QE ist bislang ungeklärt.

Tabelle 7-11: Farbpunkte und optische Kenngrößen von $\text{Li}_2\text{SrSi}_2\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ (2 % und 5 %).

| Phase | x | y | $\lambda_{\text{em}} / \text{nm}$ ($\lambda_{\text{exc}}=365 \text{ nm}$) | LE / lm/ W | FWHM / nm | QE |
|---|-------|-------|--|---------------|--------------|------|
| $\text{Li}_2\text{SrSi}_2\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ (2 %) | 0.610 | 0.388 | 613 | 282 | 86 | 12 % |
| $\text{Li}_2\text{SrSi}_2\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ (5 %) | 0.616 | 0.382 | 622 | 224 | 93 | 7 % |

Bei sehr hohem Europium-Gehalt während der Synthese konnte die Bildung von einzelnen Kristalliten der Zusammensetzung $\text{Li}_2\text{EuSi}_2\text{N}_4$ beobachtet werden. Die Europiumverbindung wurde mittels Einkristallstrukturanalyse und EDX-Messungen desselben Kristalls näher untersucht. Die a -Achse liegt mit $1066.9(1) \text{ pm}$ zwischen den Achsenlängen der reinen Ca- bzw. Sr-Verbindung. EDX-Messungen bestätigen das Vorliegen einer reinen Europiumverbindung mit dem molaren Verhältnis $\text{Eu} : \text{Si} = 1 : 2$. Einkristall-Lumineszenz-Untersuchungen ergaben ein Emissionsmaximum bei 615 nm mit einer Halbwertsbreite von 86 nm ($\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$) (2191.9 cm^{-1}). Die Lage des Maximums der Eu-Phase mit sehr ähnlichen Werten im Vergleich zur Emission der Sr-Verbindung überrascht, ebenso wie die genauso schmale Halbwertsbreite. Die hochsymmetrische Umgebung beider Eu-Lagen sowie ähnliche Radien von Sr^{2+} und Eu^{2+} könnten hier ausschlaggebend sein. Der Farbpunkt ist mit $x = 0.624$ und $y = 0.376$ jedoch deutlich in den roten Spektralbereich verschoben (Abbildung 7-24).

**Abbildung 7-22:** Einordnung der Verbindungen $\text{Li}_2\text{SrSi}_2\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ (2 % und 5 %) sowie $\text{Li}_2\text{EuSi}_2\text{N}_4$ im CIE-Farbdigramm.

7.4.4 NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektroskopie ist eine sehr empfindliche Untersuchungsmethode für die lokale chemische Umgebung eines untersuchten Atom-Kerns. Da $\text{Li}_2\text{SrSi}_2\text{N}_4$ durch Synthesen im HF-Ofen in ausreichender Menge und Reinheit synthetisiert werden konnte, waren Messungen an undotierten Proben möglich.

Die MAS-Spektren (^7Li und ^{29}Si) von $\text{Li}_2\text{SrSi}_2\text{N}_4$ sind in Abbildung 7-23 dargestellt, Details zur Messung vergleicht Tabelle 7-12. Das ^7Li -Signal zeigt einen isotropen Peak bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 2.2$ ppm (FWHM: 2.8 ppm; 544.4 Hz), vergleichbar mit dem ^7Li -Signal von Li_2SiN_2 ($\delta = 1.7$ ppm).^[208] Die hohe Intensität des Signals und das Auftreten vieler geordneter Seitenbanden lässt auf eine hochsymmetrische Umgebung von Lithium schließen und steht im Einklang mit den Ergebnissen der Einkristallstrukturanalyse. Das breite Signal des ^{29}Si -Spektrums ist mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = -55.6$ ppm (Abbildung 7-23, links) im analogen Bereich zu Verschiebungen von SiN_4 -Tetraedern anderer Nitridosilicate ($\text{BaSi}_6\text{N}_8\text{O}$: $\delta = -56.3$ ppm bzw. LaSi_3N_5 : $\delta = -56.5$ und -64.5 ppm).^[58,226]

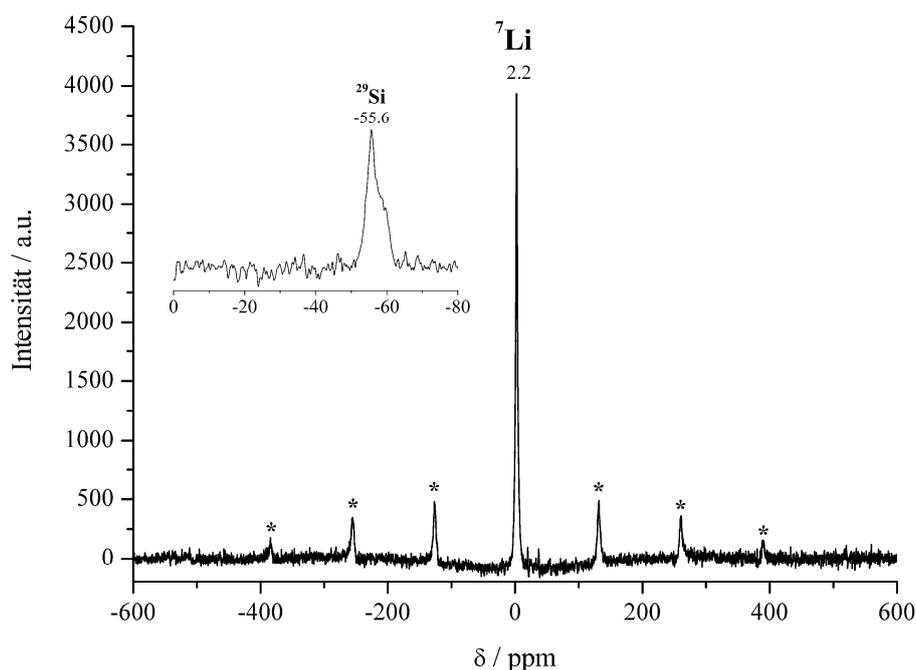


Abbildung 7-23: ^7Li - und ^{29}Si -Festkörper-NMR-Spektren von $\text{Li}_2\text{SrSi}_2\text{N}_4$. Rotationsseitenbanden sind mit Sternchen (*) markiert.

Verglichen mit den chemischen Verschiebungen dotierter Proben von $\text{Li}_2\text{SrSi}_2\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ ($\delta^{7\text{Li}} = 2.0$ ppm; $\delta^{29\text{Si}} = -55.7$)^[117] zeigen die undotierten Proben sehr ähnliche Werte. Die fast identische Verschiebung der ^{29}Si -Signale beider Messungen resultiert vermutlich aus der Abschirmung des Si-Atoms durch die N-Atome bezüglich der Metall-Lage und damit den

Eu²⁺-Ionen; in beiden Messungen kann ein breites Signal beobachtet werden. An der undotierten Probe zeichnet sich eine schwache Schulter ab. Der nähere Kontakt des Li-Atoms zu den Metall-Atomen könnte die etwas stärker ausgeprägte Verschiebung des ⁷Li-Signals verursachen. Vorteil der Messung von dotierten Proben ist die Kopplung der Eu²⁺-Ionen mit dem Kernspin der angeregten ²⁹Si-Kerne und die daraus resultierenden verkürzten Relaxationszeiten,^[58] Nachteil sind die sich möglicherweise ändernden chemischen Verschiebungen, welche die Interpretation des Spektrums erschweren können. Ferner führt Dotierung im Allgemeinen zur Signalverbreiterung und verschlechtert so die Auflösung.

Tabelle 7-12: Messparameter der FK-NMR-Spektroskopie von Li₂SrSi₂N₄.

| | ⁷ Li | ²⁹ Si |
|-------------------|--|------------------|
| Rotationsfrequenz | 25 kHz | 25 kHz |
| Resonanzfrequenz | 194.420 MHz | 99.379 MHz |
| Pulswinkel | 90° | 90° |
| Pulslänge | 1.5 μs | 2.0 μs |
| Wiederholzeit | 16 s | 256 s |
| Rotor | 2,5 mm ZrO ₂ | |
| Spektrometer | FK-NMR-Spektrometer DSX 500 Avance FT (Bruker) | |
| Referenz | TMS | |

7.4.4 Electron energy-loss spectroscopy (EELS)

Mit EELS, einer Variante der Atomspektroskopie können leichte Elemente, Übergangsmetallelemente und Seltenerdmetalle mit hoher Genauigkeit detektiert und identifiziert werden. Dabei ionisieren hochenergetische Elektronen beim Durchgang durch die Probe einzelne Atome, indem sie Innerschalenelektronen heraus schlagen und auf unbesetzte Energieniveaus ins Leitungsband anheben. Im Spektrum erscheint die für ein Element spezifische Ionisationskante entsprechend dem Energieverlust der detektierten Elektronen.^[227] Die Ionisationskanten besitzen eine Feinstruktur, die Rückschlüsse auf den chemischen Bindungszustand des angeregten Atoms ermöglicht. Diese Feinstrukturen werden in den Nahkantenbereich (ELNES = Energy-Loss Near Edge Fine Structure) und den kantenfernen EXELFS-Bereich (Extended Energy-Loss Fine Structure) unterteilt. Um eine Interpretation der Feinstrukturen zu ermöglichen, ist die Messung von eigenen Standards erforderlich. Dementsprechend wurden an β-Si₃N₄, welches auch für Synthesen von Nitridosilicaten verwendet wird, Si- und N-Kanten gemessen.

Die Luft- und Hydrolysestabilität des Li₂SrSi₂N₄-Materials ermöglichte die Durchführung von EELS-Messungen zum Nachweis sowie zur Charakterisierung des inkorporierten

Lithiums. Diese wurden in Kooperation mit dem Arbeitskreis *Scheu* im Fachbereich Physikalische Chemie der LMU München durchgeführt. Abbildung 7-24 zeigt das gemessene Spektrum mit Silicium- bzw. Stickstoff-Ionisationskanten. Die Intensitäten für bestimmte Energiebereiche variieren in EELS-Spektren sehr stark, weshalb die Stickstoffkante vergrößert dargestellt ist.

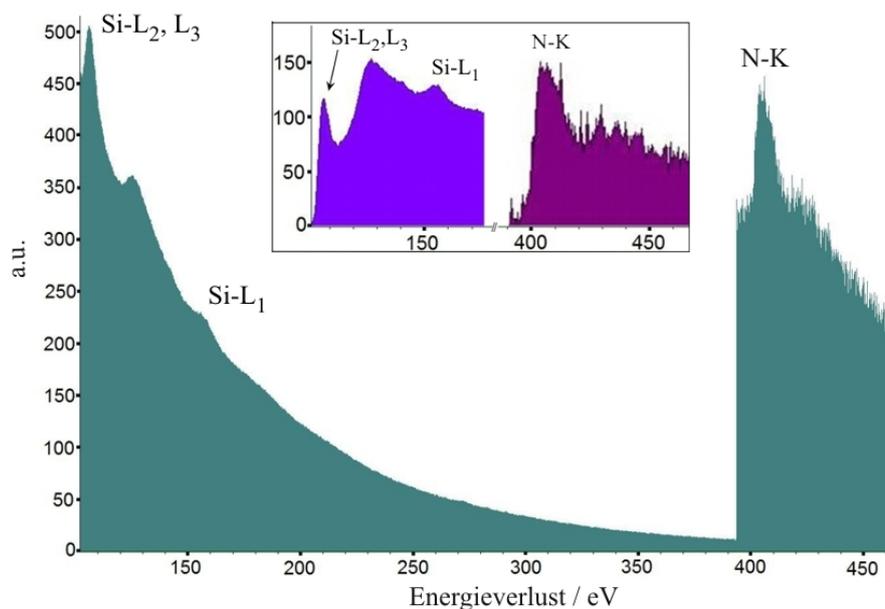


Abbildung 7-24: EELS-Spektrum von $\text{Li}_2\text{SrSi}_2\text{N}_4$ im Bereich der Ionisationskanten von Silicium und Stickstoff. Das Fenster oben zeigt die Plasmon-korrigierten Feinstrukturen der Nahkanten (Silicium blau; Stickstoff lila).

Anhand der Silicium- $\text{L}_{2,3}$ -Kante bei einem Energieverlust von etwa 107 eV kann Silicium in den Nanokristalliten nachgewiesen werden. Die Form ist vergleichbar mit den EELS-Spektren von SiC oder $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$. Die Ionisationskante bei etwa 405 eV kann Stickstoff-K-Schalen zugeordnet werden und zeigt einen analogen Verlauf zu $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ -EELS-Spektren.

Die Skalierung der Kanten für Silicium und Stickstoff unterscheiden sich in ihrer Intensität, letztere wurde stark vergrößert. Der Einsatz in Abbildung 7-24 zeigt die Untergrund-korrigierten Ionisationskanten.

Die Lithium-Ionisationskante bei etwa 60 eV wird nahezu vollständig vom Plasmon-Peak überdeckt (Abbildung 7-25). Dennoch konnte die Lithium-K-Kante mit zwei Maxima bei 59 und 66 eV bestimmt werden, wodurch der Einbau von Lithium in den Kristalliten nachgewiesen werden konnte. Vergleichbare Bereiche der Li-Maxima wurden von *Mauchamp* et al. bei Li, LiMn_2O_4 sowie Li_2O gemessen und die Feinstruktur der Kanten mittels theoretischer Rechnungen näher bestimmt.^[228]

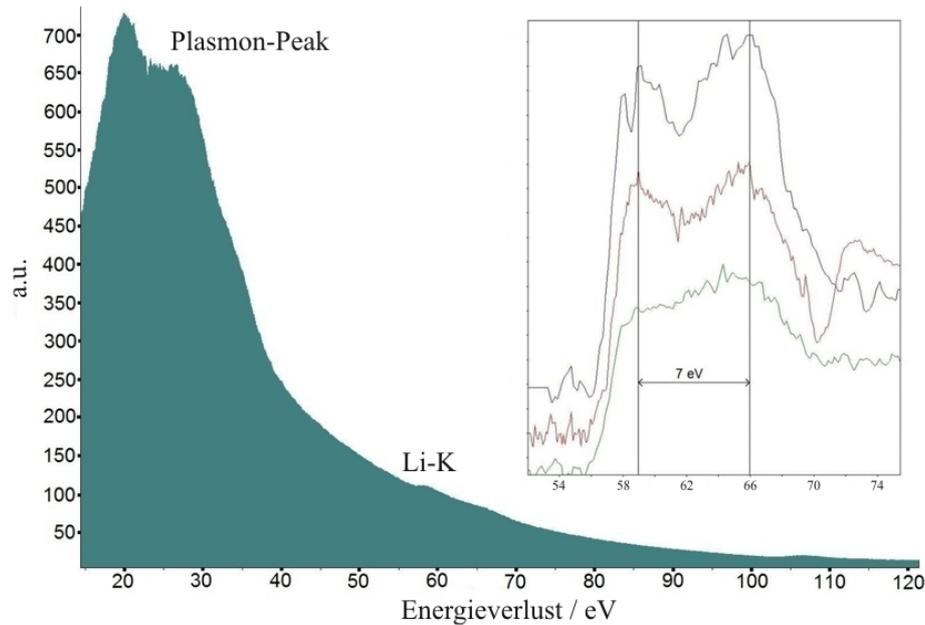


Abbildung 7-25: EELS-Spektrum von $\text{Li}_2\text{SrSi}_2\text{N}_4$ im Bereich der K-Kante von Lithium, welche durch den Plasmon-Peak überdeckt wird. Der Einsatz zeigt Untergrund-korrigierte Li-K-Kanten von drei verschiedenen Messstellen.

Eine genaue Interpretation der Feinstruktur erwies sich als schwierig, da neben starkem Rauschen kein Lithium-Nitridosilicat als Referenz zugänglich war. Umfangreiches Referenzmaterial soll durch vertiefte Zusammenarbeit der Arbeitskreise Prof. *Scheu* und Prof. *Schnick* mit Messungen an weiteren Lithium-Nitridosilicaten geschaffen werden. Gegenwärtige Projekte bezüglich der Präparation von luftsensiblen Proben am Transmissions-Elektronen-Mikroskop könnten diese Untersuchungsmethode für weitere Lithium-Nitridosilicate zugänglich machen.

7.5 Das Lithium-Seltenerd-Nitridosilicat $\text{Li}_5\text{La}_5\text{Si}_4\text{N}_{12}$

7.5.1 Lithium-Seltenerd-Nitridosilicate

In der Substanzklasse sauerstoffhaltiger Seltenerd-Nitridosilicate sind seit längerem einige Verbindungen bekannt.^[42,67] Sauerstofffreie Seltenerd-Nitridosilicate wurden erstmals mit LaSi_3N_5 von *Inoue* et al. 1980 synthetisiert und charakterisiert.^[229] Wenig später berichteten *Gaudé* et al. über die Verbindung $\text{Sm}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$.^[230] Umfangreiche strukturelle Untersuchungen in diesen Systemen wurden von *Schlieper* et al. und *Woike* et al. an den Verbindungen LnSi_3N_5 mit $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$ und $\text{Ln}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$ mit $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ durchgeführt.^[231,232] Diese Verbindungen konnten durch verschiedene Synthesewege ausgehend von binären Seltenerd-Siliciden und Stickstoff bei 1500 °C, sowie Umsetzungen von Cer und Siliciumdiimid bei 1660 °C zugänglich gemacht werden. Im Bereich der sauerstofffreien Seltenerd-Nitridosilicate sind überwiegend höherkondensierte Netzwerke bekannt.^[88,233-235] Kürzlich berichteten *Schmolke* et al. über $\text{Ln}_5\text{Si}_3\text{N}_9$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$), ein verzweigtes Ketten-Nitridosilicat, bestehend aus eckenverknüpften Q^2 - und Q^3 - SiN_4 -Tetraedern mit zusätzlich eckenverknüpften Q^1 -Einheiten an Q^3 -Tetraedern.^[236] $\text{Pr}_9\text{Se}_6[\text{Si}_3\text{N}_9]$ stellt mit diskreten Nitridocyclo-Trisilicat-Einheiten $[\text{Si}_3\text{N}_9]^{15-}$ das bislang einzig bekannte Cyclo-Nitridosilicat dar. Die Synthese wurde bei 900 °C mit Hilfe eines NaCl-Flussmittels durchgeführt.^[237]

Für die Bildung von niederkondensierten Verbindungen scheint die Kombination von Flux- und Tieftemperaturmethoden in geschlossenen Ampullen hilfreich zu sein. So konnte im System $\text{Li}/(\text{Ca}/\text{Sr})/\text{Si}/\text{N}$ der Kondensationsgrad unter anderem durch den Flux gesteuert werden. Hier spielen Parameter wie Druck und die Menge an Metall sowie Flussmittel eine entscheidende Rolle (vgl. Kapitel 7.1).^[216] Darüber hinaus konnte im Bereich der Nitridogallate und -Germanate diese Tendenz ebenfalls beobachtet werden. So konnten *Clarke* et al. 1D-, 2D- sowie 3D-Struktur motive bei Alkalimetall-Gallium-Nitriden, ausgehend von entsprechenden Na/Sr- bzw. Na/Ca-Schmelzen und Synthesen in Nb-Ampullen bei 760 °C beobachten.^[238]

Die erfolgreichen Synthesen im Bereich der Lithium-Erdalkali-Nitridosilicate wurden auf das Gebiet der Lithium-Seltenerd-Nitridosilicate übertragen. Die Kombination von Lithium-Schmelzen in Verbindung mit Tantal-Ampullen-Technik im System $\text{Li}/\text{Ln}/\text{Si}/\text{N}$ stellt ein bislang gänzlich unerforschtes Gebiet dar. Durch Synthesen im Bereich der frühen Seltenerden (La, Ce) konnte erstmals die Bildung niederkondensierter Lithium-Seltenerd-Nitridosilicate beobachtet werden.

7.5.2 Synthese und EDX-Charakterisierung

Zur Synthese von $\text{Li}_5\text{La}_5\text{Si}_4\text{N}_{12}$ wurden 50 mg (0.86 mmol) $\text{Si}(\text{NH})_2$ mit 216 mg (0.88 mmol) LaCl_3 und 18.8 mg (0.29 mmol) NaN_3 in der Glovebox vermengt und in einer Tantal-Ampulle mit 40 mg (5.73 mmol) Li überschichtet. Die Ampulle wurde unter Argon verschlossen, mit einer Heizrate von $2\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ auf $900\text{ }^\circ\text{C}$ gebracht und bei dieser Temperatur 24 h umgesetzt. Anschließend wurde mit $0.09\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ auf $500\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt und die Ampulle durch Ausschalten des Ofens auf Raumtemperatur abgeschreckt. $\text{Li}_5\text{La}_5\text{Si}_4\text{N}_{12}$ konnte in Form grobkristalliner, stark verwachsener und leicht bräunlicher Kristallite erhalten werden. Es konnte keine phasenreine Umsetzung zu dem luft- und hydrolyseempfindlichen Produkt beobachtet werden (siehe Kapitel 7.5.3.2). Abbildung 7-26 zeigt eine Aufnahme der stark verwachsenen Kristallite unter dem Rasterelektronenmikroskop. Das molare Verhältnis La : Si konnte durch EDX-Analysen bestätigt werden (Tabelle 7-13).

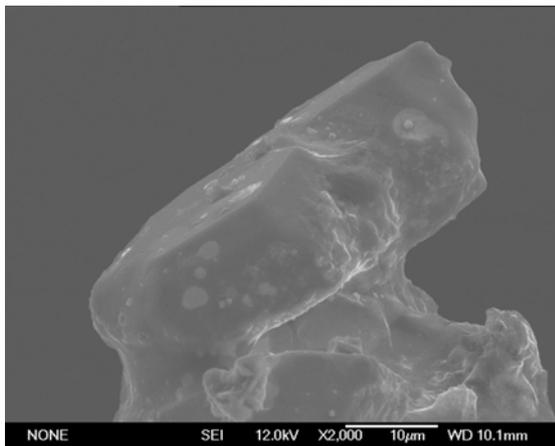


Tabelle 7-13: Ergebnisse der EDX-Analyse an $\text{Li}_5\text{La}_5\text{Si}_4\text{N}_{12}$ (Gewichts-%).

| | theoretisch | EDX (\varnothing 3 Messungen) |
|----|-------------|-------------------------------------|
| La | 68.8 | 70.0 |
| Si | 11.1 | 14.7 |
| O | 0 | 0 |
| N | 16.7 | 25.3 |
| Li | 3.4 | nicht detektierbar |

Abbildung 7-26: REM-Aufnahme stark verwachsener Kristallite der Verbindung $\text{Li}_5\text{La}_5\text{Si}_4\text{N}_{12}$.

7.5.3 Röntgenographische Charakterisierung

7.5.3.1 Einkristallstrukturanalyse

Die Kristallstruktur von $\text{Li}_5\text{La}_5\text{Si}_4\text{N}_{12}$ wurde mit Direkten Methoden^[55] gelöst, in der Raumgruppe $P\bar{4}b2$ verfeinert und konvergierte gegen Gütefaktoren von $R1 = 0.0498$ und $wR2 = 0.1293$ (alle Daten). Die Li-Atome wurden isotrop verfeinert. Die Einzelheiten der Einkristallstrukturanalyse sind in Tabelle 7-14 zusammengefasst. Die Tabellen 7-15 und 7-16 listen die verfeinerten Ortsparameter sowie äquivalenten isotropen und anisotropen Auslenkungsparameter auf. Während der Anfertigung dieser Arbeit wurde die isotype Cer-Verbindung $\text{Li}_5\text{Ce}_5\text{Si}_4\text{N}_{12}$ von *Lupart* synthetisiert und ebenfalls mittels Einkristallstrukturanalyse charakterisiert.^[239]

Tabelle 7-14: Daten der Einkristallstrukturanalyse von $\text{Li}_5\text{La}_5\text{Si}_4\text{N}_{12}$.

| | |
|--|---|
| Summenformel | $\text{Li}_5\text{La}_5\text{Si}_4\text{N}_{12}$ |
| Molmasse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ | 1009.73 |
| Kristallsystem | tetragonal |
| Raumgruppe | $P\bar{4}b2$ (Nr. 117) |
| Gitterparameter / pm | $a = 1104.28(16)$ $b = 557.30(11)$ |
| Zellvolumen / 10^6 pm^3 | 679.59(19) |
| Formeleinheiten Z pro Zelle | 2 |
| röntgenographische Dichte ρ / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ | 4.934 |
| Absorptionskoeffizient μ / mm^{-1} | 15.741 |
| $F(000)$ | 880 |
| Kristallgröße / mm^3 | 0.02 x 0.04 x 0.04 |
| Diffraktometer | STOE IPDS |
| Strahlung / pm, Monochr. | Mo-K α ($\lambda = 71.073$), Graphit |
| Messtemperatur / K | 293(2) |
| Messbereich / $^\circ$ | 4.49 – 27.72 |
| h, k, l | $-14 \leq h \leq 14,$ $-14 \leq k \leq 14,$ $-7 \leq l \leq 7$ |
| gemessene Reflexintensitäten | 6002 |
| symmetrieunabhängige Reflexintensitäten | 782 |
| davon beobachtete Reflexe ($F_o^2 \geq 2\sigma(F_o^2)$) | 748 |
| Strukturlösung | SHELXS-97 (Direkte Methoden) |
| Verfeinerung | SHELXL-97 |
| Absorptionskorrektur | semi-empirisch |
| min. / max. Transmission | 0.366, 0.854 |
| verfeinerte Parameter | 56 |
| GoF | 1.233 |
| $R_{\text{int}} / R_\sigma$ | 0.0524 / 0.0236 |
| R -Werte ($F_o^2 \geq 2\sigma(F_o^2)$) | $R1 = 0.0482, wR2 = 0.1278$ |
| R -Werte (alle Daten) | $R1 = 0.0498, wR2 = 0.1293$ |
| Wichtung | $w = [\sigma^2(F_o^2) + (0.0932 P)^2 + 0.0 P]^{-1}$ $P = (F_o^2 + 2 F_\sigma^2) / 3$ |
| max. / min. Restelektronendichte / $\text{e}\text{Å}^{-3}$ | 2.218 / -1.502 |

Tabelle 7-15: Verfeinerte Ortsparameter, äquivalente isotrope Auslenkungsparameter $U_{eq} / \text{\AA}^2$, Standardabweichungen in Klammern.

| Atom | Wyckoff-Position | x | y | z | U_{eq} |
|------|------------------|------------|------------|-------------|------------|
| La1 | 8i | 0.11531(6) | 0.12437(6) | 0.26466(12) | 0.0311(3) |
| La2 | 2d | 1/2 | 0 | 1/2 | 0.0395(4) |
| Si1 | 8i | 0.2691(3) | -0.1073(3) | 0.2386(8) | 0.0341(7) |
| N1 | 8i | 0.3316(8) | 0.0363(9) | 0.204(2) | 0.0348(19) |
| N2 | 8i | 0.1102(8) | -0.1048(9) | 0.2586(16) | 0.030(2) |
| N3 | 4g | 0.2101(11) | 0.2899(11) | 0 | 0.040(3) |
| N4 | 4h | 0.3268(7) | -0.1732(7) | 1/2 | 0.033(3) |
| Li1 | 8i | 0.384(2) | 0.214(3) | 0.149(6) | 0.046(6) |
| Li2 | 2c | 1/2 | 0 | 0 | 0.058(12) |

Tabelle 7-16: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter / \AA^2 , Standardabweichungen in Klammern.

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|------|------------|------------|------------|------------|-----------|--------------|
| Ca1 | 0.0315(4) | 0.0291(4) | 0.0326(4) | 0.0003(3) | 0.0010(3) | -0.00039(14) |
| Ca2 | 0.0389(5) | 0.0389(5) | 0.0407(7) | 0.0000 | 0.0000 | -0.0004(5) |
| Si1 | 0.0324(13) | 0.0338(12) | 0.0360(18) | 0.0019(13) | 0.0000 | -0.0005(10) |
| N1 | 0.027(4) | 0.035(4) | 0.042(5) | 0.012(4) | -0.004(4) | 0.006(3) |
| N2 | 0.029(4) | 0.031(4) | 0.030(5) | -0.010(5) | -0.020(5) | -0.004(3) |
| N3 | 0.044(4) | 0.044(4) | 0.032(7) | 0.008(4) | 0.008(4) | -0.011(6) |
| N4 | 0.027(3) | 0.027(3) | 0.046(8) | 0.001(4) | -0.001(4) | -0.005(4) |

7.5.3.2 Pulverdiffraktometrie

Die Umsetzungen in Tantal-Ampullen erschwerten eine phasenreine Darstellung von $\text{Li}_5\text{La}_5\text{Si}_4\text{N}_{12}$. Die Anwesenheit von farblosen, scharfkantigen Kristalliten ließ auf die Bildung von Li_2SiN_2 schließen. Abbildung 7-27 zeigt das gemessene Pulverdiffraktogramm des erhaltenen Gemenges, welches in Reflexlagen und Intensitäten mit dem aus Einkristalldaten simulierten Pulverdiffraktogramm gut übereinstimmt. Neben dem Schweratom Lanthan ist die Zuordnung von Nebenphasen des Systems Li/Si/N erschwert.

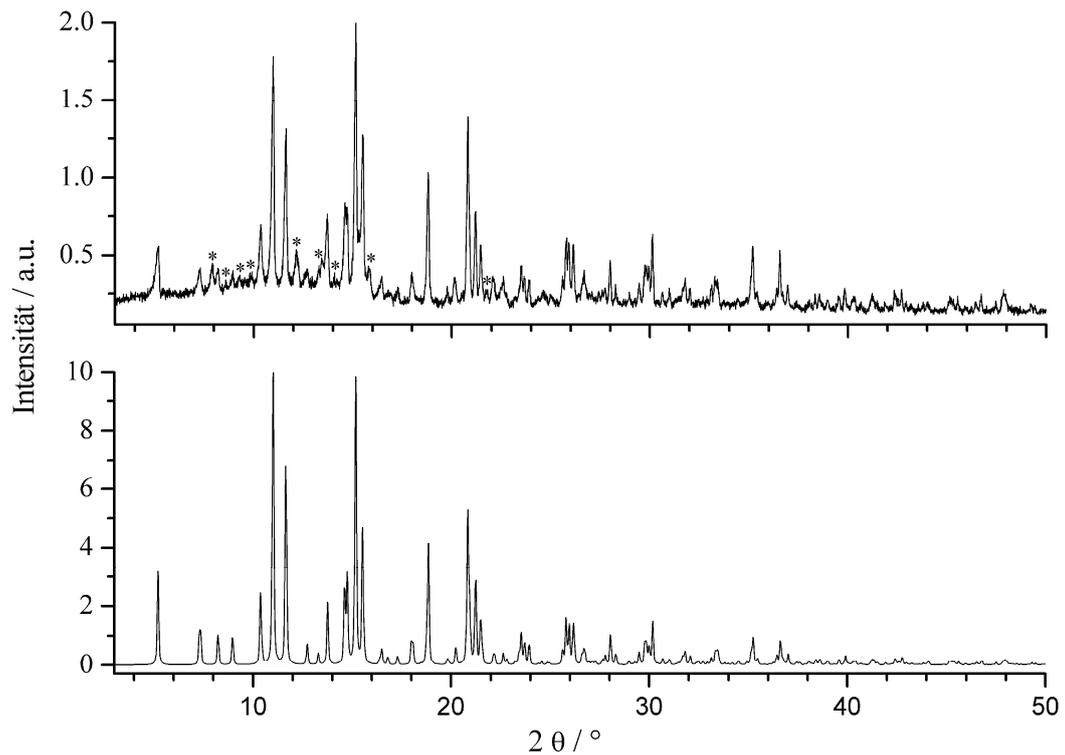


Abbildung 7-27: Gemessenes (Mo-K α_1 ; oben) und aus Einkristalldaten simuliertes (unten) Pulverdiffraktogramm von $\text{Li}_5\text{La}_5\text{Si}_4\text{N}_{12}$. Die mit Sternchen (*) markierten Reflexe bezeichnen eine unbekannte Nebenphase.

7.5.3.3 Kristallstrukturbeschreibung

Das Lithium-Nitridosilicat $\text{Li}_5\text{La}_5\text{Si}_4\text{N}_{12}$ kristallisiert in linearen, unverzweigten *Zweierketten* eckenverknüpfter SiN_4 -Tetraeder. Abbildung 7-28 zeigt den Blick entlang $[00\bar{1}]$.

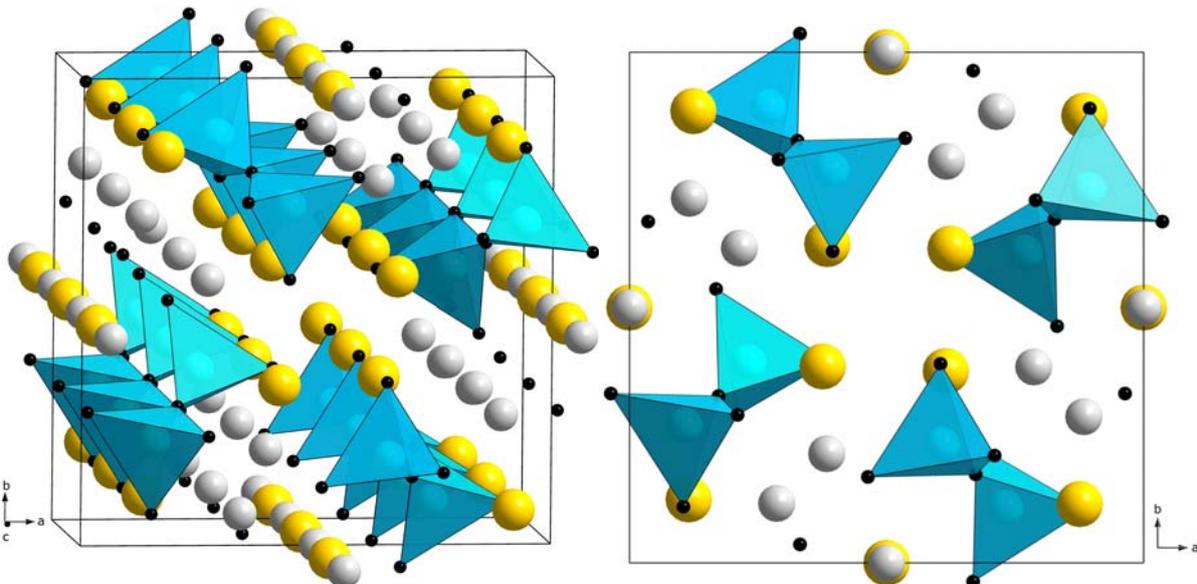


Abbildung 7-28: Kristallstruktur von $\text{Li}_5\text{La}_5\text{Si}_4\text{N}_{12}$. Links: perspektivischer Blick entlang $[00\bar{1}]$, Lanthan-Atome gelb, Lithium grau, SiN_4 -Tetraeder blau. Rechts: Blick entlang $[00\bar{1}]$, die Tetraeder-Spitzen der Si-N-Ketten stehen im Uhrzeigersinn um 90° zueinander versetzt.

Die Bindungslängen Si-N der Tetraederstränge liegen im Bereich von 174.0(10) - 176.3(7) pm. Die vier Si-N-Stränge einer Elementarzelle sind im Uhrzeigersinn um die *c*-Achse um jeweils 90° zueinander gedreht (Abbildung 7-27 rechts). Die Ketten weisen einen Streckungsfaktor von $f_s = 0.98$ auf, vergleichbar mit dem Mineral Johannsenit $\text{CaMn}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ ($f_s = 0.98$).^[240]

Der Streckungsfaktor ist eine von *Liebau* eingeführte Größe zur Klassifizierung vor allem von Ketten- und Schicht-Silicaten und kann ebenfalls auf die Klasse der Nitrido-(Oxo)-Phosphate oder Nitrido-(Oxo)-Silicate angewandt werden. Er ist ein Maß für die Streckung der unendlich ausgedehnten Ketten und berechnet sich nach Gleichung 7-2.^[240]

$$f_s = \frac{I_{\text{Kette}}}{l_T \times P} \quad (\text{Gl. 7-2})$$

Dabei steht I_{Kette} für den Abstand z. B. der Si-Atome einer Periode, P für die Periodizität der Kette und l_T für die Kantenlänge der Tetraeder, die durch die verbrückenden Atome verbunden werden.

Abbildung 7-29 illustriert den Blick entlang [100] auf $[\text{Si}_4\text{N}_{12}]_n^{20-}$ -Ketten ohne Metall-Kationen.

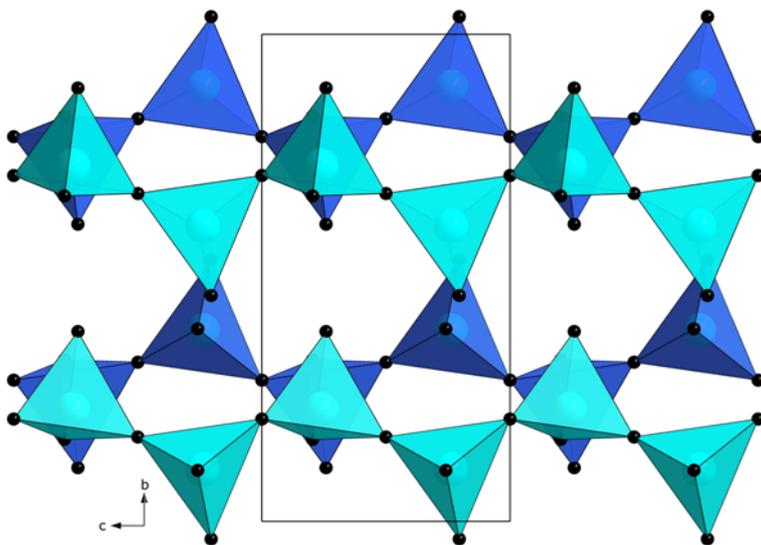


Abbildung 7-29: Blick auf $[\text{Si}_4\text{N}_{12}]_n^{20-}$ -Ketten von $\text{Li}_5\text{La}_5\text{Si}_4\text{N}_{12}$. Obere SiN_4 -Tetraeder türkis, untere blau.

Die La^{3+} -Ionen sind 7-fach (La1) bzw. 6-fach (La2) von Stickstoff-Atomen der Kettenstränge umgeben und verknüpfen drei (La1) bzw. zwei (La2) Stränge miteinander. Die La1-N-Bindungslängen liegen zwischen 249.9(9) und 292.3(9) pm, La2 ist im Abstand von 251.6(9)

bis 270.6(11) pm von N-Atomen koordiniert (Abbildung 7-30, Tabelle 7-17), die Abstände liegen im Bereich anderer Lanthan-Nitridosilicate wie z. B. $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$ und LaSi_3N_5 .^[232]

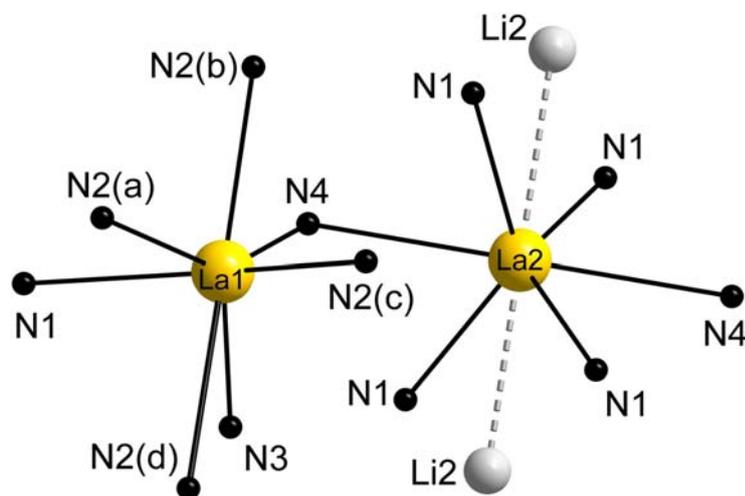


Abbildung 7-30: Koordinationssphären von La1 und La2 in $\text{Li}_5\text{La}_5\text{Si}_4\text{N}_{12}$. La1 ist 7-fach von N-Atomen koordiniert, La2 6-fach, in der zweiten Koordinationssphäre von La2 finden sich Li2-Atome.

Tabelle 7-17: Ausgewählte interatomare Abstände / pm in $\text{Li}_5\text{La}_5\text{Si}_4\text{N}_{12}$, Standardabweichungen in Klammern.

| | | | | |
|-----------|-----------|-----------|-----------|------|
| La1-N1 | 260.1(9) | La2-N1 | 251.6(9) | (4x) |
| La1-N2(a) | 253.2(10) | La2-N4(c) | 270.6(11) | (2x) |
| La1-N2(b) | 266.4(9) | | | |
| La1-N2(c) | 249.9(9) | | | |
| La1-N2(d) | 292.3(9) | La2-Li2 | 278.7(2) | (2x) |
| La1-N3 | 257.1(4) | | | |
| La1-N4 | 266.9(5) | Li1-N1 | 207(3) | |
| | | Li1-N1 | 221(3) | |
| | | Li1-N2 | 210(3) | |
| Si1-N1 | 174.0(10) | Li1-N3 | 225(3) | |
| Si1-N2 | 175.8(10) | Li2-N1 | 221.7(10) | (4x) |
| Si1-N3 | 176.3(7) | | | |
| Si1-N4 | 174.9(4) | Li1-Li2 | 281(3) | |
| | | Li1-Li1 | 225(6) | |

Die beiden Li-Lagen sind verzerrt tetraedrisch von N-Atomen koordiniert (Abbildung 7-31), welche in diskreten $[\text{Li}_5\text{N}_{10}]^{15-}$ -Einheiten insgesamt fünf Li-Atome miteinander verknüpfen. Lanthan-Atome der zweiten Koordinationssphäre von Li2 bilden Li2-La2-Ketten entlang [001] aus (vgl. Abbildung 7-28).

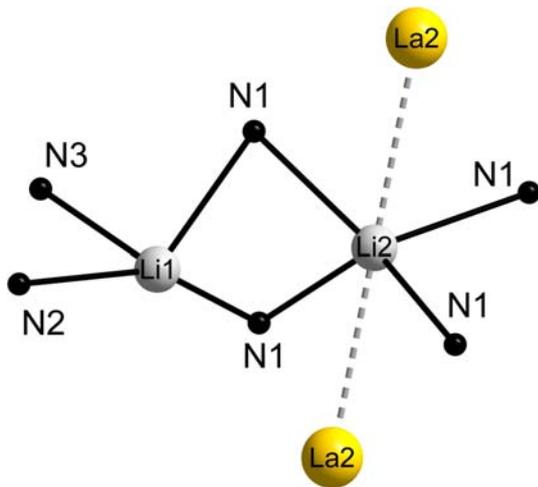


Abbildung 7-31: Li-Koordinationssphären in $\text{Li}_5\text{La}_5\text{Si}_4\text{N}_{12}$, die Li-Lagen sind verzerrt tetraedrisch von N-Atomen umgeben, in der zweiten Koordinationssphäre von Li2 befinden sich La2-Atome.

Die Lithium-Atome bilden in ihrer zweiten Koordinationssphäre diskrete Li_5 -Einheiten aus (Abbildung 7-32). Dabei wird die Li2-Lage verzerrt tetraedrisch von Li1-Atomen umgeben. Der signifikant kürzere Li1-Li1-Abstand von 225(6) pm liegt im Bereich von Li-Nitridosilicaten wie $\text{Li}_4\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{N}_6$ (221.4(6) pm), bei $\text{Li}_2\text{Sr}_4\text{Si}_4\text{N}_8\text{O}$ beträgt der kürzeste Li-Li-Abstand 199(3) pm.^[216] Auch bei ternären Li-Nitridophosphaten wie Li_7PN_4 können Li-Li-Abstände bis hin zu 224.9 pm gefunden werden.^[241] Die aufgespannten Ebenen der Li1-Li1-Li2-Atome stehen mit $94.9(2)^\circ$ nahezu orthogonal zueinander (Abbildung 7-32 rechts).

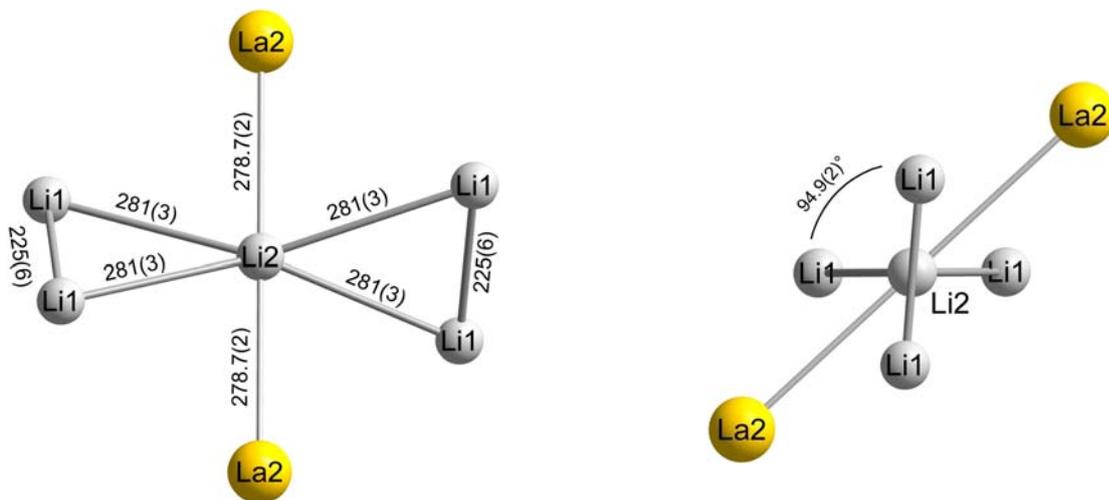


Abbildung 7-32: Zweite Koordinationssphäre von Li2 in $\text{Li}_5\text{La}_5\text{Si}_4\text{N}_{12}$. Die Li2-Lage ist verzerrt tetraedrisch von Li1-Atomen umgeben und bildet diskrete Li_5 -Einheiten aus (links); die Ebenen, die Li1-Li1-Li2 aufspannen sind um $94.9(2)^\circ$ zueinander verdreht; N-Atome weggelassen.

7.5.4 Gitterenergie-Berechnungen (MAPLE)

Zur Bestimmung der Gitterenergie und Überprüfung der elektrostatischen Konsistenz der Kristallstruktur wurden MAPLE-Berechnungen an $\text{Li}_5\text{La}_5\text{Si}_4\text{N}_{12}$ durchgeführt (Tabelle 7-18). Die partiellen MAPLE-Werte der kristallographisch unterschiedlichen Atome liegen in den bekannten Bereichen.^[42,67] Ähnlich wie bei $\text{LiCa}_3\text{Si}_2\text{N}_5$ können etwas niedrigere Werte für die endständigen N-Atome (N1, N2) beobachtet werden, die MAPLE-Werte der Li-Lagen liegen im Bereich anderer Li-Nitridosilicate von 600 - 800 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (vgl. Kapitel 7.2.3).^[117,225] Ein Gesamt-MAPLE-Wert von 122698 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ wurde aus den verfeinerten Strukturdaten von $\text{Li}_5\text{La}_5\text{Si}_4\text{N}_{12}$ berechnet. Verglichen mit dem Gesamt-MAPLE-Wert, errechnet aus den einzelnen Inkrementen (Gleichung 7-3) ergibt sich lediglich eine Abweichung von 0.75 %, dies spricht für ein elektrostatisch konsistentes Modell.

$$5/3x \text{ MAPLE} (\text{Li}_3\text{N}) + 5x \text{ MAPLE} (\text{LaN}) + 4/3x \text{ MAPLE} (\text{Si}_3\text{N}_4) = \text{MAPLE} (\text{Li}_5\text{La}_5\text{Si}_4\text{N}_{12})$$

(Gl. 7-3)

Tabelle 7-18: Madelung-Anteil der Gitterenergie in $\text{Li}_5\text{La}_5\text{Si}_4\text{N}_{12}$. Alle MAPLE-Werte sind in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ angegeben.

| | | | |
|---------------------|------|--|--------|
| $\text{La}1^{2+}$ | 4020 | Gesamt-MAPLE | |
| $\text{La}2^{2+}$ | 3873 | $\text{Li}_5\text{La}_5\text{Si}_4\text{N}_{12}$ | 123412 |
| Si^{4+} | 9838 | | |
| $\text{N}1^{[1]3-}$ | 4754 | Gesamt-MAPLE | |
| $\text{N}2^{[1]3-}$ | 4832 | nach Gl. 7-3 | 122698 |
| $\text{N}3^{[2]3-}$ | 5407 | | |
| $\text{N}4^{[2]3-}$ | 5544 | | |
| $\text{Li}1^{1+}$ | 798 | | |
| $\text{Li}2^{1+}$ | 715 | Abweichung Δ | 0.75 % |

8 Das gemischtvalente Nitridosilicat Eu_2SiN_3

8.1 Niederkondensierte Nitridosilicate

In den letzten Jahren wurde die vielfältige Strukturchemie der (Oxo-)Nitridosilicate durch eine Fülle an interessanten Verbindungen erweitert. Vor allem höherkondensierte Verbindungen konnten mit Hilfe der „Diimid-Route“ in Hochfrequenzöfen synthetisiert werden.^[188] Dabei führen variantenreiche Verknüpfungsmöglichkeiten der (Oxo-)Nitridosilicate aufgrund der höheren Verbrückungsmöglichkeiten der Stickstoffatome ($\text{N}^{[3]}$ und $\text{N}^{[4]}$)^[234,242] gegenüber den Sauerstoffatomen bei Silicaten zur Bildung dreidimensionaler Struktur motive. Dagegen sind niederkondensierte (Oxo-)Nitridosilicate viel weniger bekannt; Tabelle 8-1 stellt beispielhaft einige typische Vertreter dieser Substanzklasse dar.

Tabelle 8-1: Vertreter niederkondensierter (Oxo-)Nitridosilicate.

| Phase | Klassifizierung gemäß Silicaten |
|---|---------------------------------|
| $\text{Gd}_3[\text{SiN}_3\text{O}]\text{O}^{[243]}$ | Inselsilicat |
| $\text{Ba}_5\text{Si}_2\text{N}_6^{[95]}$ | Gruppensilicat |
| $\text{Ca}_5[\text{Si}_2\text{N}_6]^{[244]}$ | Gruppensilicat |
| $\text{Ca}_7[\text{NbSi}_2\text{N}_9]^{[244]}$ | Gruppensilicat |
| $\text{Pr}_9\text{Se}_6[\text{Si}_3\text{N}_9]^{[237]}$ | Ringsilicat |
| $\text{Ln}_5\text{Si}_3\text{N}_9$ (Ln = La, Ce) ^[236] | Kettensilicat |

Dennoch sind inzwischen für alle Silicat-Klassifizierungen Gegenstücke seitens der (Oxo-)Nitridosilicate bekannt. $\text{Gd}_3[\text{SiN}_3\text{O}]\text{O}$ stellt den bislang einzigen anhand von Röntgen-Einkristalldaten charakterisierten nitridischen Vertreter der Inselsilicate dar. Weitere Verbindungen dieser Substanzklasse sind $\text{Li}_6\text{Si}[\text{O}_2\text{N}_2]$, $\text{LaEu}[\text{SiO}_3\text{N}]$ und $\text{Li}_8[\text{SiN}_4]$, deren Strukturen aus Pulverdaten gelöst wurden.^[67,245] *Yamane* et al. beschrieben 1996 mit $\text{Ba}_5\text{Si}_2\text{N}_6$ ein Gruppen-Nitridosilicat mit kantenverknüpften SiN_4 -Tetraedern (vgl. auch $\text{Ca}_5[\text{Si}_2\text{N}_6]$ und $\text{Ca}_7[\text{NbSi}_2\text{N}_9]$),^[244] ein im Bereich der Silicate unbekanntes Strukturmerkmal. Mit $\text{Pr}_9\text{Se}_6[\text{Si}_3\text{N}_9]$ berichteten *Lissner* et al. über das bislang einzige Cyclo-Nitridosilicat mit

diskreten Nitrido-cyclo-Trisilicat-Einheiten $[\text{Si}_3\text{N}_9]^{15-}$.^[237] Den einzigen Vertreter verzweigter Ketten-Nitridosilicate stellten *Schmolke* et al. mit $\text{Ln}_5\text{Si}_3\text{N}_9$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$) vor.^[236]

Mit dem Nitridosilicat Eu_2SiN_3 konnte erstmals ein unverzweigtes, ternäres Ketten-Nitridosilicat synthetisiert werden. Damit schließt sich die Lücke in der strukturellen Verwandtschaft von Silicaten und Nitridosilicaten, da zusammen mit $\text{Li}_5\text{La}_5\text{Si}_4\text{N}_{12}$ nun unverzweigte Ketten-Nitridosilicate mit unterschiedlichen Streckungsfaktoren (f_s) bekannt sind (vgl. Kapitel 7.5).

8.2 Eu-Nitridosilicate mit Kationen unterschiedlicher Valenz

Die Kombination von anionischen Nitridosilicat-Gittern mit gemischtvalenten Kationen einer Atomsorte ist ein unbekanntes Phänomen. Über Eu-Nitridosilicate, bei denen zwei Kationen unterschiedlicher Valenz auftreten (Eu^{2+} und Yb^{3+}), wurde mit $\text{EuYbSi}_4\text{N}_7$ erstmals im Jahre 1997 von *Huppertz* et al. berichtet.^[234] Später wurde das isotype EuYSi_4N_7 von *Hintzen* et al. untersucht.^[235] Eine Reihe an SIALON-Substitutionsvarianten ($\text{EuLn}[\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{7-x}]$ mit $\text{Ln} = \text{Ho-Yb}$) wurden von *Lieb* et al. synthetisiert.^[246] Durch Kombination von Erdalkali- und Seltenerd-Ionen gelang es *Huppertz* et al. $\text{BaEu}(\text{Ba}_{0.5}\text{Eu}_{0.5})\text{YbSi}_6\text{N}_{11}$ darzustellen, eine aus SiN_4 -Tetraedern aufgebaute, hochkondensierte Raumnetzstruktur, in deren Hohlräumen Ba^{2+} -, Eu^{2+} -, und Yb^{3+} -Ionen eingebaut sind.

Mit Eu_2SiN_3 konnte erstmals ein gemischtvalentes Nitridosilicat synthetisiert und dessen Eigenschaften näher untersucht werden.

8.3 Darstellung und EDX-Analytik von Eu_2SiN_3

Eu_2SiN_3 wurde durch Umsetzung von Europium und Siliciumdiimid in Tantal-Ampullen hergestellt. Für die Synthese wurden 130.6 mg (0.86 mmol) Europium, 25 mg (0.43 mmol) Siliciumdiimid, 19.8 mg (2.86 mmol) Lithium und 14 mg (0.29 mmol) Lithiumazid unter Argonatmosphäre vermengt und in eine Tantal-Ampulle überführt. Diese wurde unter Argon verschweißt, mit einer Heizrate von $120\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ auf $900\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt und 24 h bei dieser Temperatur belassen. Anschließend wurde das Reaktionsgemenge in $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ auf $500\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt und durch Ausschalten des Ofens auf Raumtemperatur abgeschreckt.

Eu_2SiN_3 konnte in Form grober, schwarzer Kristallite, eingebettet in einer Lithium-Matrix erhalten werden. Die hydrolyselabile Verbindung zersetzt sich an Luft innerhalb weniger Minuten in ein gelbes Abbauprodukt (Abbildung 8-1).

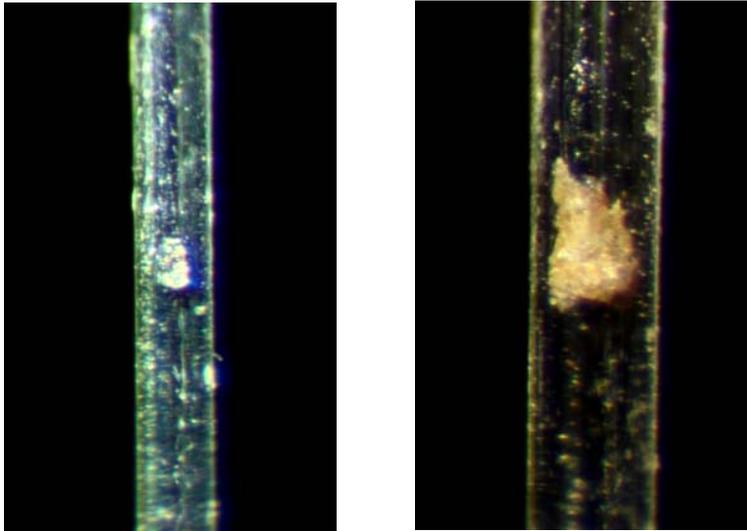


Abbildung 8-1: Fotografien der Verbindung Eu_2SiN_3 . Links: Einkristall in versiegeltem Markröhrchen. Rechts: Abbauprodukt eines Einkristalls im offenem Markröhrchen.

Abbildung 8-2 zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Eu_2SiN_3 -Kristallen, die in eine Lithium-Matrix eingebettet sind.

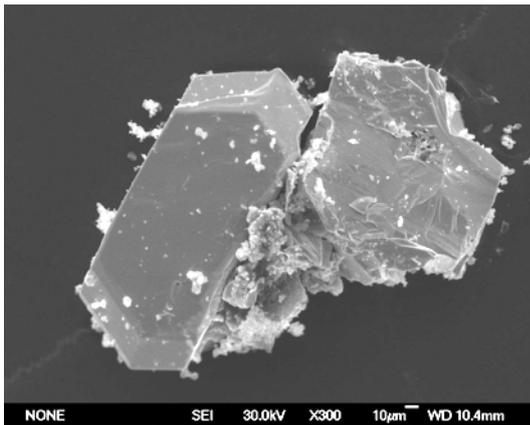


Abbildung 8-2: REM-Aufnahme eines Einkristalls der Verbindung Eu_2SiN_3 , eingebettet in Lithium.

Die Zusammensetzung der Verbindung wurde durch EDX-Analysen bestätigt (Tabelle 8-2). Die Abwesenheit von Sauerstoff im EDX-Spektrum ist ein wichtiger Hinweis auf das Vorliegen einer ternären Verbindung.

Tabelle 8-2: Ergebnisse der EDX-Analyse an Eu_2SiN_3 (Gewichts-%).

| | theoretisch | EDX (\varnothing 6 Messungen) |
|----|-------------|----------------------------------|
| Eu | 81.3 | 73.8 |
| Si | 7.5 | 7.4 |
| O | 0 | 0 |
| N | 12.2 | 18.8 |

Auffällig ist das hohe molare Verhältnis $\text{Eu} : \text{Si} = 2 : 1$, das bereits Hinweise auf das Vorliegen einer niederkondensierten Verbindung gibt. Europium-Nitridosilicate wie $\text{Eu}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ weisen ein molares Verhältnis von $2 : 5$ auf, $\text{EuYbSi}_4\text{N}_7$ bzw. EuYSi_4N_7 ein Verhältnis von $1 : 2$. Der Silicium-Gehalt steigt bei $\text{BaEu}(\text{Ba}_{0.5}\text{Eu}_{0.5})\text{YbSi}_6\text{N}_{11}$ auf ein molares Verhältnis von $1 : 3$ an. Das Nitridosilicat mit dem höchsten bekannten Kondensationsgrad ($\kappa = 0.700$) weist ein molares Verhältnis $\text{Eu} : \text{Si} = 1 : 7$ auf ($\text{BaSi}_7\text{N}_{10}$).^[234,242]

Mit einem Kondensationsgrad $\kappa = 0.333$ liegt Eu_2SiN_3 im Bereich von $\text{Ba}_5\text{Si}_2\text{N}_6$,^[95] $\text{Ca}_5[\text{Si}_2\text{N}_6]$,^[244] $\text{Ca}_7[\text{NbSi}_2\text{N}_9]$ ^[244] und $\text{Pr}_9\text{Se}_6[\text{Si}_3\text{N}_9]$.^[237]

8.4 Röntgenographische Charakterisierung

8.4.1 Einkristallstrukturanalyse

Die Bestimmung der Kristallstruktur von Eu_2SiN_3 wurde mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse durchgeführt. Die Kristallmessung sowie Datensammlung fand an einem Nonius Kappa-CCD mit Drehanode statt. Die Strukturlösung (Direkte Methoden^[55]) und Verfeinerung war in der orthorhombischen Raumgruppe *Cmca* (Nr. 64) mit Gütefaktoren von $R1 = 0.0167$ und $wR2 = 0.0320$ (alle Daten) erfolgreich. Die wichtigsten Daten der Kristallstrukturanalyse sind in Tabelle 8-3 zusammengefasst. Die Ortsparameter der Atome sowie äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter sind in Tabelle 8-4, die anisotropen Auslenkungsparameter in Tabelle 8-5 dargestellt.

Tabelle 8-3: Daten der Einkristallstrukturanalyse von Eu_2SiN_3 .

| | |
|---|---|
| Summenformel | Eu_2SiN_3 |
| Molmasse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ | 374.04 |
| Kristallsystem | orthorhombisch |
| Raumgruppe | <i>Cmca</i> (Nr. 64) |
| Gitterparameter / pm | $a = 542.3(11)$ $b = 1061.0(2)$ $c = 1162.9(2)$ |
| Zellvolumen / 10^6 pm^3 | 669.1(2) |
| Formeleinheiten <i>Z</i> pro Zelle | 8 |
| röntgenographische Dichte ρ / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ | 7.43 |
| Absorptionskoeffizient μ / mm^{-1} | 37.3 |
| F(000) | 1288 |
| Kristallgröße / mm^3 | 0.05 mm x 0.05 mm x 0.04 mm |
| Diffraktometer | Nonius Kappa-CCD |
| Strahlung / pm | Mo-K α ($\lambda = 71.073$) |
| Messtemperatur / K | 200(2) |
| Messbereich / ° | 3.1 – 34.4 |
| <i>h, k, l</i> | $-8 \leq h \leq 8,$ $-15 \leq k \leq 16,$ $-18 \leq l \leq 18$ |
| gemessene Reflexintensitäten | 7709 |
| symmetrieunabhängige Reflexintensitäten | 768 |
| davon beobachtete Reflexe ($F_o^2 \geq 2\sigma(F_o^2)$) | 749 |
| Strukturlösung | SHELXS-97 (Direkte Methoden) |
| Verfeinerung | SHELXL-97 |
| Absorptionskorrektur | Multi-Scan (SADABS) ^[247] |
| min. / max. Transmission | 0.178, 0.225 |
| verfeinerte Parameter | 37 |
| GoF | 1.182 |
| $R_{\text{int}} / R_{\sigma}$ | 0.0291 / 0.0187 |
| <i>R</i> -Werte ($F_o^2 \geq 2\sigma(F_o^2)$) | $R1 = 0.0159, wR2 = 0.0318$ |
| <i>R</i> -Werte (alle Daten) | $R1 = 0.0167, wR2 = 0.0320$ |
| Wichtung | $w = [\sigma^2(F_o^2) + (0.0P)^2 + 4.760 P]^{-1}$ $P = (F_o^2 + 2 F_{\text{c}}^2) / 3$ |
| max. / min. Restelektronendichte / $\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ | 1.35 / -1.22 |

Tabelle 8-4: Verfeinerte Ortsparameter, äquivalente isotrope Auslenkungsparameter $U_{eq} / \text{\AA}^2$, Standardabweichungen in Klammern.

| Atom | Wyckoff-Position | x | y | z | U_{eq} |
|------|------------------|-----|-------------|------------|-------------|
| Eu1 | 8 <i>f</i> | 1/2 | 0.04545(2) | 0.35413(2) | 0.00410(7) |
| Eu2 | 8 <i>f</i> | 0 | 0.14392(2) | 0.57650(2) | 0.00365(6) |
| Si1 | 8 <i>f</i> | 0 | 0.23623(13) | 0.33629(9) | 0.00099(18) |
| N1 | 8 <i>f</i> | 0 | 0.0750(4) | 0.3738(3) | 0.0047(6) |
| N2 | 8 <i>e</i> | 1/4 | 0.2757(4) | 0.2500(4) | 0.0053(4) |
| N3 | 8 <i>f</i> | 0 | 0.3326(4) | 0.4564(3) | 0.0055(6) |

Tabelle 8-5: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter / \AA^2 , Standardabweichungen in Klammern.

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|------|-------------|-------------|-------------|-------------|------------|----------|
| Eu1 | 0.00461(10) | 0.00428(10) | 0.00340(10) | 0.00056(6) | 0.0000 | 0.0000 |
| Eu2 | 0.00563(10) | 0.00284(10) | 0.00247(10) | -0.00005(6) | 0.0000 | 0.0000 |
| Si1 | 0.0006(4) | 0.0016(5) | 0.0008(4) | -0.0002(3) | 0.0000 | 0.0000 |
| N1 | 0.0070(16) | 0.0030(14) | 0.0040(13) | -0.0013(12) | 0.0000 | 0.0000 |
| N2 | 0.0033(13) | 0.0077(15) | 0.0050(13) | 0.0000 | 0.0023(11) | 0.0000 |
| N3 | 0.0080(16) | 0.0050(15) | 0.0034(14) | 0.0013(12) | 0.0000 | 0.0000 |

8.4.2 Pulverdiffraktometrie

Eine Bulk-Probe von Eu_2SiN_3 wurde mittels pulverdiffraktometrischer Messung (Mo- $K\alpha_1$ -Strahlung) untersucht und mit einem Diffraktogramm, simuliert aus Einkristalldaten, verglichen. Die Pulverdiffraktogramme passen bezüglich Reflexlagen und -intensitäten sehr gut überein. Aufgrund der nicht identifizierten Nebenphase (Sternchen), konnten mittels Rietveld-Verfeinerung nur mäßige R -Werte errechnet werden.

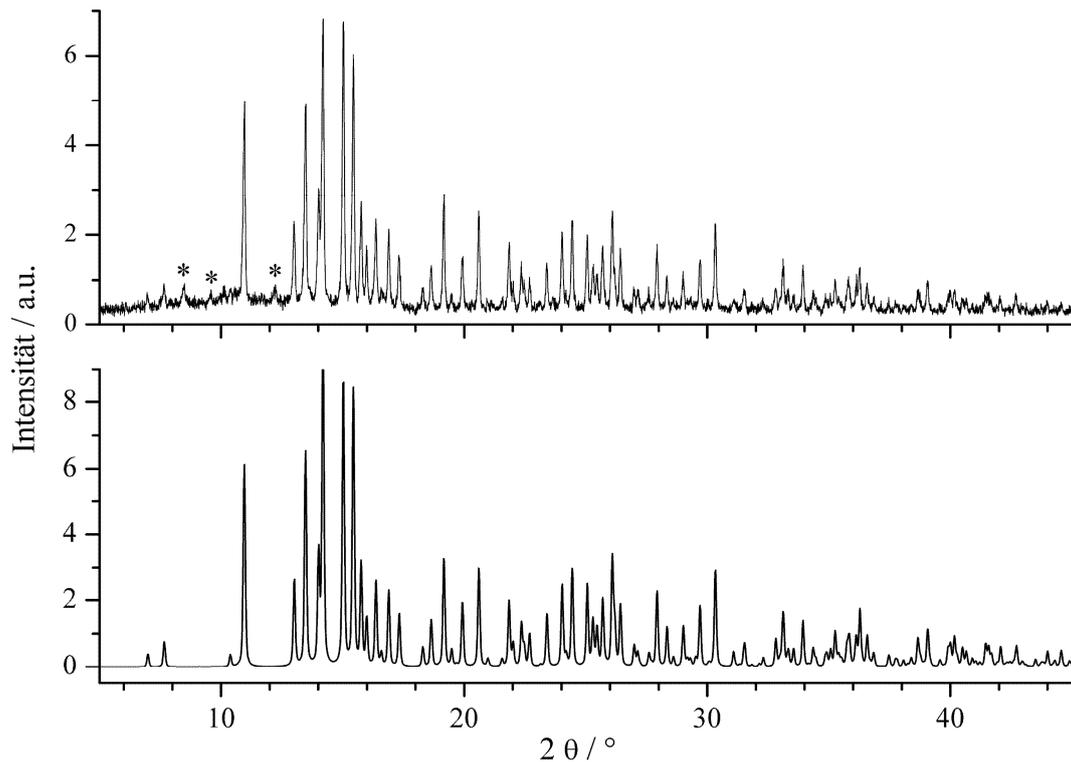


Abbildung 8-3: Gemessenes (Mo- $K\alpha_1$; oben) und aus Einkristalldaten simuliertes (unten) Pulverdiffraktogramm von Eu_2SiN_3 . Eine unbekannte Nebenphase ist mit Sternchen (*) markiert.

8.4.3 Kristallstrukturbeschreibung

Eu_2SiN_3 kristallisiert als linear unverzweigtes Kettennitridosilicat mit *Zweier*-Ketten eckenverknüpfter SiN_4 -Tetraeder mit eindimensionaler Ausrichtung entlang $[001]$. Diese Ketten weisen einen maximalen Streckungsfaktor von $f_S = 1$ auf, wie er im Bereich der Silicate etwa bei Johannsenit $\text{CaMn}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ ($f_S = 0.98$),^[240] bei den Phosphaten bei $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ ($f_S = 1$) oder im Bereich der Phosphor-Nitride bei Ca_2PN_3 ($f_S = 1$)^[248,249] gefunden wird. Eu_2SiN_3 ist isostrukturell zu Ca_2PN_3 , Rb_2TiO_3 ^[250] oder den Alkali-oxo-cobaltaten(IV) M_2CoO_3 mit $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$.^[251]

Abbildung 8-4 zeigt den Blick entlang $[\bar{1}00]$. Die Si-N Bindungslängen innerhalb der Kette (173.3(3) - 176.4(3) pm) variieren in einem sehr geringen Bereich, die verbrückenden Si-N-Si-Winkel zwischen den SiN_4 -Tetraedern über $\text{N}^{[2]}$ -Atome summieren sich auf 152.1° .

Es befinden sich vier Si-N-Stränge in einer Elementarzelle, von denen die Spitzen der Tetraeder bei jeweils zwei Strängen in eine Richtung zeigen, während die der anderen Stränge um 180° an der a -Achse gedreht sind (Abbildung 8-4, rechts).

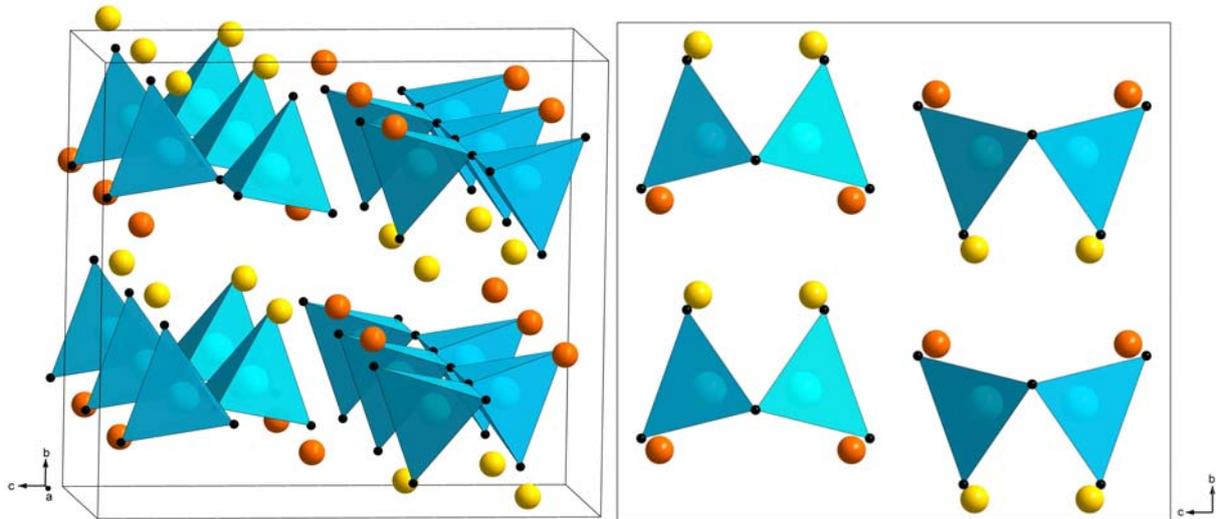


Abbildung 8-4: Kristallstruktur von Eu_2SiN_3 . Links: perspektivischer Blick entlang $[\bar{1}00]$, Europium-Atome gelb (Eu^{2+}) bzw. orange (Eu^{3+}), SiN_4 -Tetraeder blau. Rechts: Blick entlang $[\bar{1}00]$, die Tetraeder-Spitzen jeweils zweier Si-N-Ketten stehen entlang der b -Achse in eine Richtung, zwei sind um 180° dazu gedreht.

Die beiden Europium-Lagen verknüpfen jeweils drei $[\text{Si}_2\text{N}_6]_n^{10-}$ -Stränge miteinander, der Streckungsfaktor von $f_S = 1$ wird in Abbildung 8-5 deutlich.

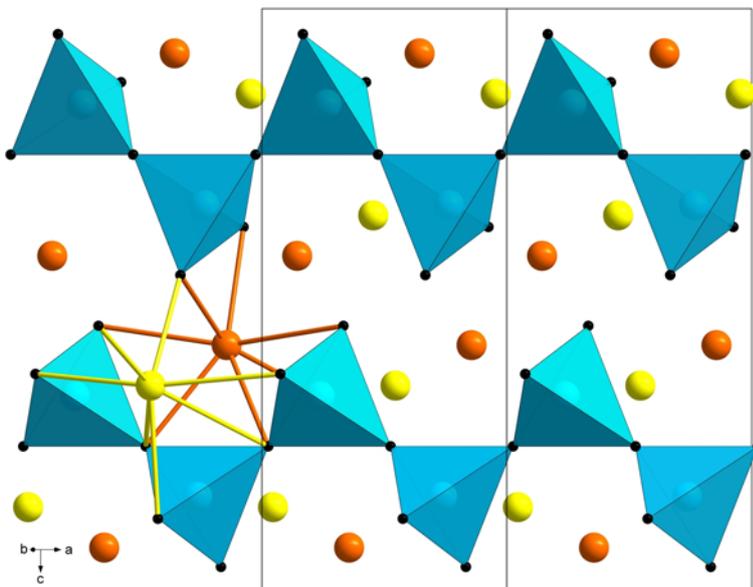


Abbildung 8-5: Blick auf die $[\text{Si}_2\text{N}_6]_n^{10-}$ -Ketten von Eu_2SiN_3 . Die beiden Europium-Lagen verbinden jeweils drei Stränge miteinander. Europium-Atome gelb (Eu^{2+}) bzw. orange (Eu^{3+}), SiN_4 -Tetraeder blau.

Die Europium-Atome sind verzerrt pentagonal-bipyramidal von Stickstoff-Atomen der $[\text{Si}_2\text{N}_6]_n^{10-}$ -Stränge koordiniert. Um Ladungsneutralität zu erreichen, liegen die Europium-Atome in zwei Valenzzuständen, Eu^{2+} und Eu^{3+} , auf zwei unterschiedlichen Wykoff-Positionen ($8f$) vor. Das $\text{Eu}1$ -Kation ist von Stickstoffen im Bereich von $255.2(1)$ bis $304.5(1)$ pm koordiniert, $\text{Eu}2$ besitzt N-Nachbarn zwischen $239.5(1)$ und $275.0(1)$ pm (vgl. Abbildung 8-6, Tabelle 8-6).

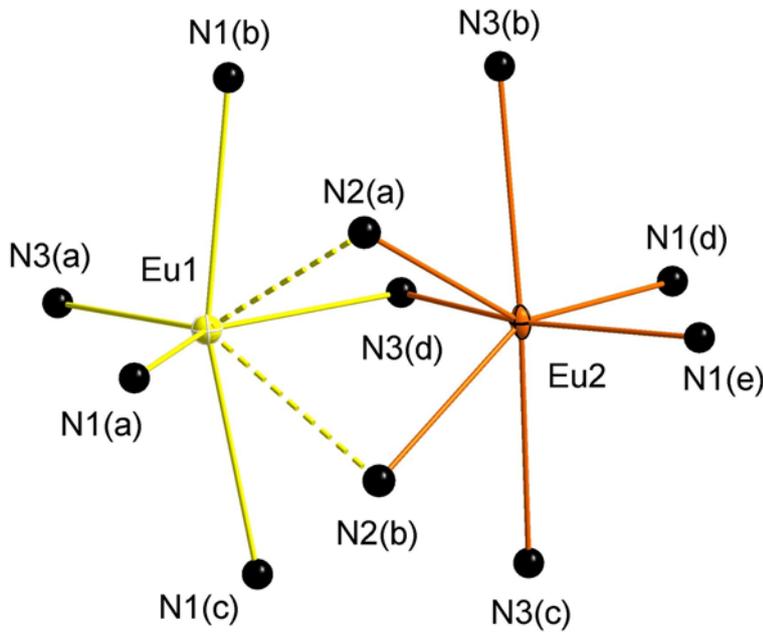


Abbildung 8-6: Koordinationssphären von Eu1 (Eu^{2+} , gelb) und Eu2 (Eu^{3+} , orange) in Eu_2SiN_3 . Auslenkungsellipsoide sind mit 90 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Tabelle 8-6: Ausgewählte interatomare Abstände / pm in Eu_2SiN_3 , Standardabweichungen in Klammern.

| | | | |
|-----------|-------------|-----------|-------------|
| Eu1-Eu2 | 339.3(6) pm | | |
| Eu1-N1(a) | 267.2(1) pm | Eu2-N1(d) | 246.5(1) pm |
| Eu1-N1(b) | 274.0(1) pm | Eu2-N1(e) | 239.5(1) pm |
| Eu1-N1(c) | 274.0(1) pm | Eu2-N2(a) | 257.6(1) pm |
| Eu1-N2(a) | 304.5(1) pm | Eu2-N2(b) | 257.6(1) pm |
| Eu1-N2(b) | 304.5(1) pm | Eu2-N3(b) | 275.0(1) pm |
| Eu1-N3(a) | 255.2(1) pm | Eu2-N3(c) | 275.0(1) pm |
| Eu1-N3(d) | 255.3(1) pm | Eu2-N3(d) | 244.2(1) pm |
| Si -N1 | 173.3(3) pm | Si-N2-Si | 152.1(2)° |
| Si -N2 | 176.4(3) pm | | |
| Si -N3 | 173.8(2) pm | | |

Analoge Metall-Stickstoff-Bindungslängen und damit Unterschiede der beiden Kationen können bereits im isostrukturellen Ca_2PN_3 mit Ca1-N: 245(3) - 300(2) pm und Ca2-N: 242(3) - 261.8(4) pm gefunden werden.^[249] Offensichtlich begünstigen diese Unterschiede in der Koordination beider Kationen die Bildung einer gemischtvalenten Verbindung Eu_2SiN_3 in diesem Strukturtyp.

Die strukturellen Daten lassen eine geordnete Verteilung des größeren Eu^{2+} - (Eu1) und des kleineren Eu^{3+} -Ions (Eu2) bereits erahnen. Typische Bindungslängen für Eu^{2+} -N in Nitrido-

silicaten befinden sich zwischen 252.9(8) - 325.6(6) pm ($\text{Eu}_2\text{Si}_5\text{N}_8$, vgl. Kapitel 6.2) und 292.5(3) - 305.7(3) pm ($\text{EuYbSi}_4\text{N}_7$).^[88] Diese Bindungslängen liegen im Bereich der Eu1-N-Bindungen (Abbildung 8-7, oben).

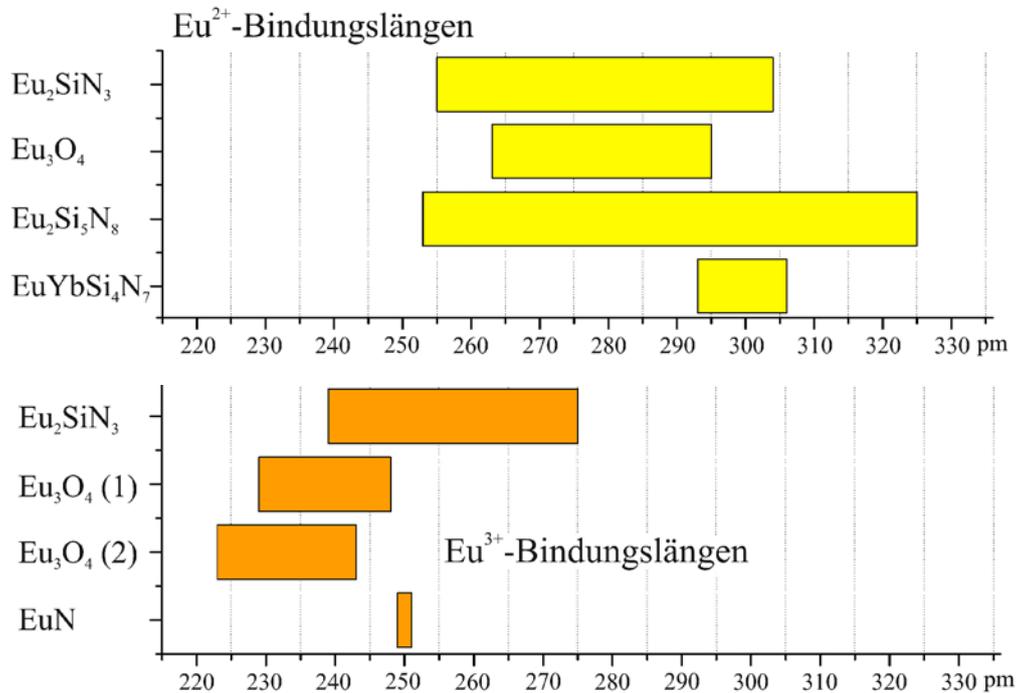


Abbildung 8-7: Eu^{2+} - (gelb) und Eu^{3+} -Bindungslängen (orange) ausgewählter Verbindungen im Vergleich zu Eu_2SiN_3 .

Da bislang keine weiteren gemischtvalenten Nitridosilicate bekannt sind, können lediglich analoge Verbindungen für weitere Bindungslängen-Vergleiche herangezogen werden. So liegen die Abstände Eu^{3+} -N in EuN bei 250.7(4) pm,^[252] vergleichbar mit den Eu^{2+} -N-Abständen in Eu_2SiN_3 (Abbildung 8-7, unten). Als geeignet für einen Bindungslängen-Vergleich stellt sich Eu_3O_4 heraus, da das Oxid gemischtvalentes Europium mit verschiedenen Koordinationen zu vergleichbaren Sauerstoffatomen aufweist. Die Abstände Eu^{2+} -O sind mit 263.8(11) - 295.5(11) pm signifikant länger als Eu^{3+} -O mit 223.6(11) - 243.0(11) pm.^[253] Aufgrund des kleineren Ionenradius des Sauerstoffes verglichen mit Stickstoff sind die Bindungen in Eu_3O_4 generell etwas kürzer, die Eu^{3+} -Lage besitzt dennoch die deutlich geringeren Bindungslängen.

Der kürzeste Abstand zwischen den Eu-Lagen liegt bei 339.3(6) pm und ist vergleichbar zu $\text{Eu}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ mit 341.7 pm und EuN mit 354.5 pm.^[252] Ein direkter Metall-Metall-Kontakt ist daher als unwahrscheinlich anzusehen.

8.5 Gitterenergie-Berechnungen (MAPLE)

Gitterenergie-Berechnungen an Eu_2SiN_3 erwiesen sich als besonders hilfreich für die Zuordnung der $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ -Lagen, da diese Methode speziell die elektronischen Wechselwirkungen der Verbindung, abhängig von den Abständen, der Ladung und der Koordination der Atome berücksichtigt. Der Gesamt-MAPLE-Wert von $31270 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ für Eu_2SiN_3 wurde aus den Inkrementen gemäß Gleichung 8-1 berechnet.



Tabelle 8-7 vergleicht die partiellen sowie die Summe der MAPLE-Werte für Eu_2SiN_3 mit ausgeordneten Valenzzuständen für $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$.

Tabelle 8-7: Madelung-Anteil der Gitterenergie in Eu_2SiN_3 . Alle MAPLE-Werte sind in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ angegeben.

| Eu_2SiN_3 (1) | MAPLE | *MAPLE ^a | Eu_2SiN_3 (2) | MAPLE | *MAPLE ^a |
|-------------------------------|-------|---------------------|-------------------------------|-------|---------------------|
| Eu1 = Eu^{2+} | 1910 | 478 | Eu1 = Eu^{3+} | 3754 | 417 |
| Eu2 = Eu^{3+} | 4254 | 473 | Eu2 = Eu^{2+} | 2228 | 557 |
| Si | 9960 | | Si | 10018 | |
| N1 | 4785 | | N1 | 4786 | |
| N2 | 5459 | | N2 | 5396 | |
| N3 | 4778 | | N3 | 4637 | |

| Typische partielle MAPLE-Werte ^b | | |
|---|---|---|
| MAPLE | MAPLE Eu_2SiN_3 (1) | MAPLE Eu_2SiN_3 (2) |
| ($\text{EuN} + \frac{1}{2} \text{Eu}_2\text{Si}_5\text{N}_8 - \frac{1}{2} \text{Si}_3\text{N}_4$) | Eu1 = Eu^{2+} ; Eu2 = Eu^{3+} | Eu1 = Eu^{3+} ; Eu2 = Eu^{2+} |
| 31270 | 31146 $\Delta^c = 0.4\%$ | 30819 $\Delta^c = 1.5\%$ |

^aMAPLE/Ladung. ^b Eu^{2+} : 1900-2000; Eu^{3+} : 4000-5000; Si^{4+} : 9000-10200; N^{3-} : 5000-6000.^[42] ^c Δ = Differenz

Bei einer Besetzung der Eu1-Lage mit Eu^{2+} bzw. Eu2-Lage mit Eu^{3+} konnte ausgehend von den verfeinerten Strukturdaten ein Gesamt-MAPLE-Wert von $31146 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ errechnet werden (Eu_2SiN_3 , 1). Dieser Wert weist eine geringe Differenz von 0.4 % zu dem aus Inkrementen errechneten MAPLE-Wert auf. Die partiellen MAPLE-Werte der kristallographisch unterschiedlichen Atome liegen in typischen Bereichen, besonderes Augenmerk sei auf die Eu^{3+} -MAPLE-Werte gerichtet, welche mit EuN oder Eu_3O_4 verglichen wurden. Die *MAPLE-Werte (MAPLE/Ladung) liegen bei der Verteilung $\text{Eu1} = \text{Eu}^{2+}$ und $\text{Eu2} = \text{Eu}^{3+}$ im

gleichen Bereich, ein Hinweis auf richtige Zuordnung. Bei Vertauschen der Lagen ($\text{Eu1} = \text{Eu}^{3+}$ und $\text{Eu2} = \text{Eu}^{2+}$, Eu_2SiN_3 , **2**) ist eine signifikant höhere Differenz des Gesamt-MAPLE-Wertes von 1.5 % zu beobachten. Das Ausbrechen der MAPLE- sowie *MAPLE-Werte aus dem bekannten Bereich spricht darüber hinaus für eine fehlerhafte Zuordnung der Ladungen.

Bei einem dynamisch gemischvalenten Modell ($\text{Eu1} = \text{Eu}^{2.5+}$, $\text{Eu2} = \text{Eu}^{2.5+}$) weicht der berechnete Gesamt-MAPLE-Wert von $30824 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ um 1.5 % vom Gesamt-MAPLE-Wert aus den Inkrementen ab. Ferner ist eine Bevorzugung der Eu1-Lage zu niedrigeren Ladungen zu beobachten.

Daher bestätigen die Gitterenergie-Berechnungen die grobe Zuordnung der Lagen $\text{Eu1} = \text{Eu}^{2+}$ und $\text{Eu2} = \text{Eu}^{3+}$.

8.6 Magnetische Messungen

Die magnetischen Eigenschaften von Seltenerdverbindungen werden deutlich durch die Besetzung der 4f-Schalen des Seltenerd-Atoms bestimmt (hier Eu^{2+} : $[\text{Xe}] 4f^7$ bzw. Eu^{3+} : $[\text{Xe}] 4f^6$). Rückschlüsse auf die elektronischen und damit verbundenen Valenzzustände sind daher aus magnetischen Messungen möglich. Es wurden Kristallite von Eu_2SiN_3 aussortiert um eine phasenreine Probe zu erhalten, die magnetischen Messungen wurden in Kooperation mit der Arbeitsgruppe *Johrendt* (LMU München) durchgeführt.

Abbildung 8-8 zeigt die Temperaturabhängigkeit der inversen magnetischen Suszeptibilität bei einem Feld von 0.1 T. Oberhalb von 24 K findet man Curie-Weiss-Verhalten.

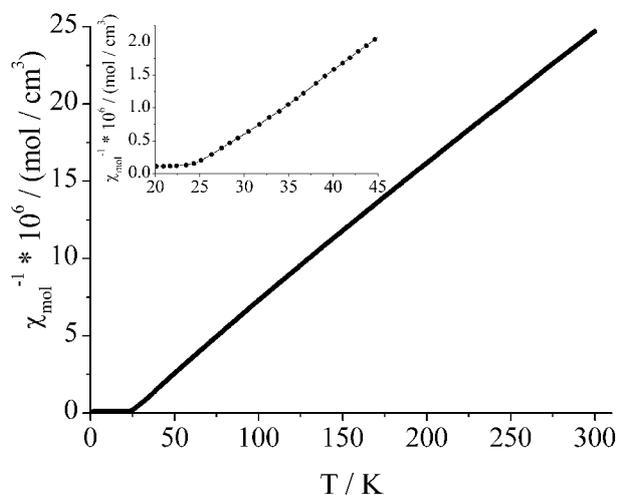


Abbildung 8-8: Temperaturabhängigkeit der inversen magnetischen Suszeptibilität von Eu_2SiN_3 , gemessen bei 0.1 T. Das Fenster zeigt das Tieftemperatur-Verhalten.

Durch Anpassung der $1/\chi(T)$ -Daten mittels des Curie-Weiss-Gesetzes konnte ein effektives magnetisches Moment $\mu_{\text{eff}} = 8.12 \mu_B$ pro Formeleinheit (FE) bestimmt werden. Verglichen

mit $7.94 \mu_B$ für Eu^{2+} ist dieser Wert jedoch etwas zu hoch. Unter Einbeziehung des Van-Vleck-Beitrages des Eu^{3+} -Ions wurde der Fit mittels eines Spin-Orbit-Kopplungs-Parameters ζ_{4f} von 1326 cm^{-1} ^[254] verbessert und ein magnetisches Moment von $7.5 \mu_B$ berechnet. Ein freier Fit des ζ_{4f} -Parameters konnte nicht durchgeführt werden, daher kann dieser nur als Näherung des geringen, jedoch bemerkbaren Beitrags des Eu^{3+} -Ions gesehen werden. Die Valenzkombinationen $\text{Eu}^{2+}\text{Eu}^{2+}\text{SiN}_3$ bzw. $\text{Eu}^{3+}\text{Eu}^{3+}\text{SiN}_3$ würden jedoch signifikant unterschiedliche magnetische Momente von $11.2 \mu_B$ bzw. $\sim 0 \mu_B$ aufweisen.

Die positive Weiss-Konstante $\theta_{\text{CW}} = 28 \text{ K}$ lässt bereits auf ferromagnetische Wechselwirkungen schließen. Zero-field-cooling- und field-cooling-Messungen bestätigen das ferromagnetische Verhalten unter $T_C = 24 \text{ K}$ (Abbildung 8-9).

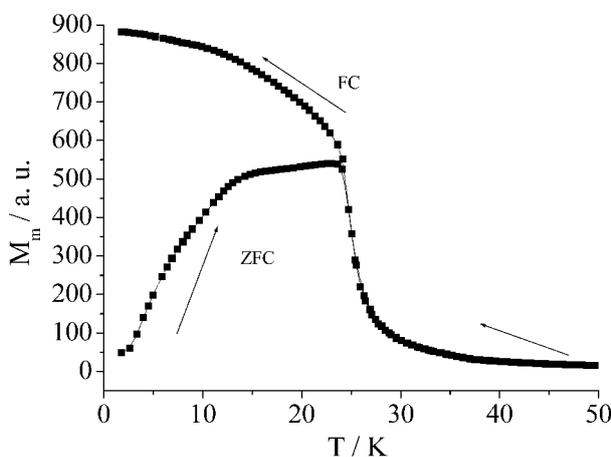


Abbildung 8-9: Tieftemperatur-Suszeptibilität von Eu_2SiN_3 , gemessen bei einem externen Feld von 0.003 T im zero-field-cooling- (ZFC) und field-cooling-Modus (FC). Unter $T_C = 24 \text{ K}$ kann ferromagnetisches Verhalten beobachtet werden.

Eu_2SiN_3 weist eine verhältnismäßig hohe Curie-Temperatur verglichen mit anderen ferromagnetischen Eu-Verbindungen auf (vgl. Tabelle 8-8).

Tabelle 8-8: Curie-Temperaturen und Weiss-Konstanten von Eu_2SiN_3 und ausgewählten Verbindungen.

| Klasse | Verbindung | T_C / K | θ / K |
|-----------------------|---|------------------|---------------------|
| (Oxo-)Nitridosilicate | Eu_2SiN_3 | 24 | 28 |
| | $\text{Eu}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ ^[186] | 13 | 18 |
| | $\text{EuSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ ^[92] | 4.5 | 2.2 |
| Silicate | Eu_2SiO_4 ^[255] | 10 | 10 |
| | Eu_3SiO_5 ^[255] | 19 | 19 |
| Oxide | EuO ^[256] | 69 | 76 |
| Sulfide | EuS ^[256] | 16 | 19 |
| Halogenide | EuI_2 ^[257] | 1.76 | 0 |

Europium-Silicate und -Sulfide liegen im Bereich des Nitridosilicates $\text{Eu}_2\text{Si}_5\text{N}_8$, während Eu-Halogenide deutlich geringere Werte aufweisen. EuO zeigt dagegen eine deutlich höhere Curie-Temperatur.

Die Magnetisierungs-Isothermen von Eu_2SiN_3 wurden bei 1.8, 25, 50 und 100 K gemessen (Abbildung 8-10).

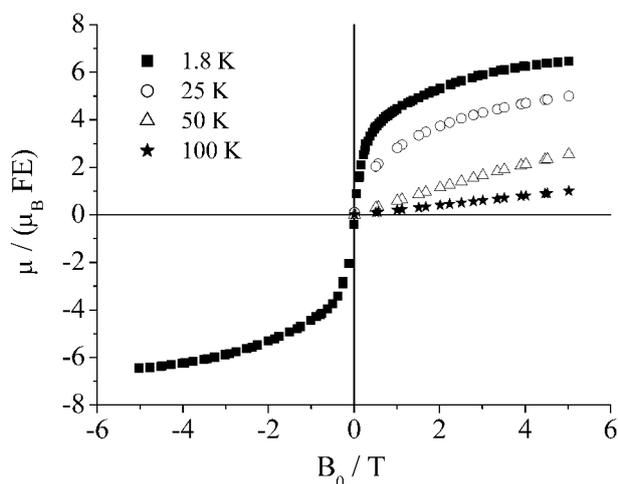


Abbildung 8-10: Magnetisierungs-Isothermen von Eu_2SiN_3 ; Auftragung des magnetischen Moments pro FE gegen die magnetische Feldstärke im Bereich von -5 bis +5 T bei 1.8, 25, 50 und 100 K.

Die Magnetisierung steigt bei 50 und 100 K, wie für einen Paramagneten erwartet, linear an. Im Bereich um die magnetische Ordnungstemperatur sind ein signifikant steiler Anstieg der Kurve bei 25 K sowie beginnende Sättigung zu erkennen, welche magnetische Ordnung andeutet.

Bei 1.8 K sättigt die Magnetisierung nahezu vollständig im Bereich $6.5 \mu_B / \text{FE}$, dies spricht für das Vorliegen eines Eu^{2+} - neben einem Eu^{3+} -Atom, was einem theoretischen Wert von $7 \mu_B / \text{FE}$ gemäß $g_J \times J$ entspricht; das Vorliegen zweier Eu^{2+} -Atome hätte Werte um $14 \mu_B / \text{FE}$ zur Folge.^[254] Eu_2SiN_3 weist ein vergleichbares paramagnetisches Moment sowie Sättigungsmagnetisierung zu den Europium-Nitridosilicaten $\text{Eu}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ sowie $\text{EuSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ auf.^[92,186] Aufgrund der sehr geringen ferromagnetischen Hysterese kann Eu_2SiN_3 als weicher Ferromagnet eingeordnet werden.

8.7 ^{151}Eu -Mößbauer-Spektroskopie

Einen eindeutigen Nachweis für das Vorliegen einer statisch gemischtvalenten Spezies liefert die ^{151}Eu -Mößbauer-Spektroskopie, durchgeführt in Kooperation mit der Arbeitsgruppe Pöttgen (WWU Münster). Es wurde dieselbe Probe wie bei den magnetischen Messungen

eingesetzt. Abbildung 8-11 zeigt experimentell bestimmte und simulierte ^{151}Eu -Mößbauer-spektren von Eu_2SiN_3 ($^{151}\text{Sm}:\text{EuF}_3$ -Quelle; Probe $\sim 10 \text{ mg Eu/cm}^2$) bei 78 und 298 K. Die Parameter der Anpassung bei diesen und weiteren Temperaturen sind in Tabelle 8-9 aufgelistet.

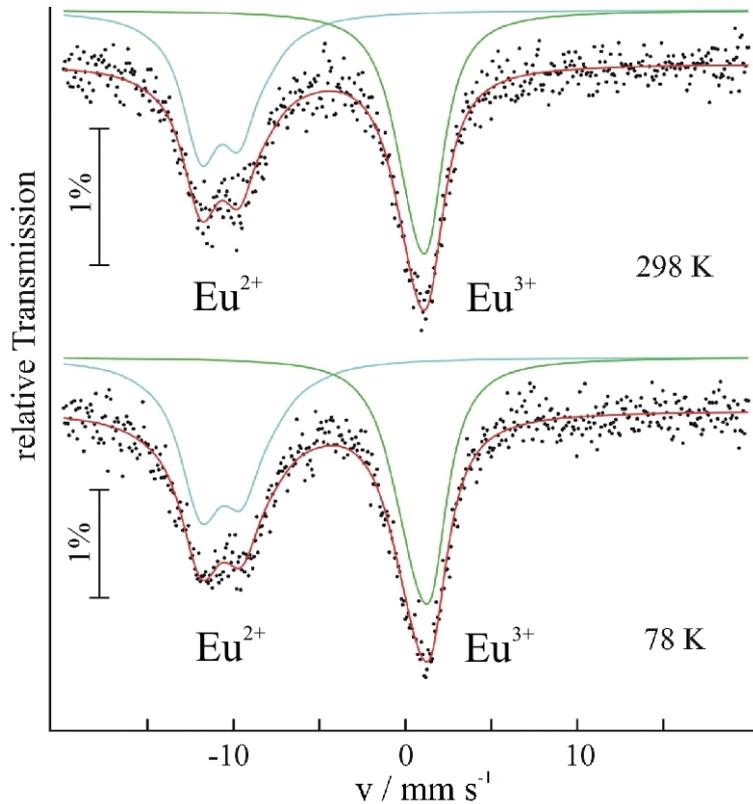


Abbildung 8-11: Experimentell bestimmte (rote Kurve: Anpassung der gemessenen schwarzen Punkte) und simulierte (blau Eu^{2+} , grün Eu^{3+}) ^{151}Eu -Mößbauerspektren von Eu_2SiN_3 bei 78 und 298 K.

Die Spektren zeigen zwei getrennte Signale gleicher Intensität, das Signal bei einer Isomerieverschiebung von $-10.57(5) \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ (78 K Messwert) kann den Eu^{2+} -Ionen zugeordnet werden. Das Signal unterliegt einer Quadrupolaufspaltung von $\Delta E_{Q1} = -7.5(2) \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ und wurde mittels eines Asymmetrie-Parameter von $\eta = 0.7$ angepasst. Verglichen mit Europium-Nitridosilicaten $\text{Eu}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ ($-11.88(5) \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$) und $\text{EuSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ ($-12.3(1) \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$) zeigt Eu_2SiN_3 die deutlich geringste Isomerieverschiebung.^[92,186] Entsprechend dem systematischen Zusammenhang der Isomerieverschiebung und der Ionizität, über den Gerth et al. berichteten, ist dies ein Hinweis auf einen höheren kovalenten Anteil der Bindungen in Eu_2SiN_3 .^[258] So spiegelt eine Abnahme der Isomerieverschiebung und damit ebenfalls eine Abnahme der Elektronendichte am Kern eine Beteiligung der 6s-Elektronen im kovalenten Bindungsanteil wieder. Dieser Trend wird durch die polarere Umgebung des Eu^{2+} -Ions durch Sauerstoff-Anionen und damit stärkster Isomerieverschiebung im $\text{EuSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ verdeutlicht. Das zweite Signal bei $0.89(3) \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ (78 K) mit einer Linienbreite $\Gamma = 3.9(3)$ spricht für Eu^{3+} -Ionen und weist eine geringere Quadrupolaufspaltung $\Delta E_{Q2} = 3.9(3) \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ als das Eu^{2+} -Signal auf. Im gesamten gemessenen Temperaturbereich (Tabelle 8-9) ist keine

Veränderung der Isomerieverschiebungen von Eu^{2+} und Eu^{3+} um mehr als eine Standardabweichung zu beobachten, ein deutlicher Hinweis auf statische Mischvalenz in Eu_2SiN_3 . Ferner sind diese Beobachtungen im Einklang mit den magnetischen Daten.

Tabelle 8-9: Parameter der Anpassung der ^{151}Eu -Mößbauer-Spektren von Eu_2SiN_3 in Abhängigkeit von der Temperatur T: Isomerieverschiebung δ , Linienbreite Γ , Quadrupolaufspaltung ΔE_Q , Asymmetrie-Parameter η . Die Indices 1 und 2 beziehen sich auf Eu^{2+} - und Eu^{3+} -Lagen.

| T | δ_1 | Γ_1 | ΔE_{Q1} | η | δ_2 | Γ_2 | ΔE_{Q2} | % |
|-----|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|--------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------|
| / K | / $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ | / $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ | / $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ | | / $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ | / $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ | / $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ | |
| 35 | -10.67(6) | 2.7(2) | -7.5(3) | 0.7 | 0.92(5) | 2.2(2) | 4.2(4) | 53(2) / 47(2) |
| 78 | -10.57(4) | 2.8(1) | -7.5(2) | 0.7 | 0.89(3) | 2.3(1) | 3.9(3) | 51(1) / 49(1) |
| 150 | -10.76(6) | 2.9(2) | -7.4(3) | 0.7 | 0.84(4) | 2.4(2) | 3.0(6) | 54(2) / 46(2) |
| 298 | -10.66(4) | 2.5(1) | -7.0(2) | 0.7 | 0.85(4) | 2.3(1) | 3.2(3) | 49(1) / 51(1) |

Das Flächenverhältnis von $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ ist innerhalb der Fehlergrenzen unabhängig von der Temperatur konstant 1 : 1. Im Gegensatz zu $\text{Eu}_{14}\text{Cl}_{33}$,^[259] das eine starke Temperatur-Abhängigkeit des $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ -Verhältnisses zeigt, könnte die Temperatur-Unabhängigkeit in Eu_2SiN_3 von dessen deutlich starrerem Nitridosilicat-Gitter stammen.^[260] Das Valenzverhalten von Eu_2SiN_3 ähnelt dem anderer statisch gemischtvalenter Europiumsulfide wie Eu_2CuS_3 ,^[261] $\text{Eu}_3\text{F}_4\text{S}_2$,^[262] $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ ^[263] oder $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$.^[264]

Messungen von Eu_2SiN_3 unterhalb der Ordnungstemperatur $T_C = 24$ K bei 4.2 K zeigten Hyperfeinfeldaufspaltung der Eu^{2+} -Lage, es konnte jedoch nach 5 Messtagen lediglich ein Spektrum mit einem schwachen Signal- zu Untergrund-Verhältnis erhalten werden. Ein verlässlicher Fit der gemessenen Werte war daher nicht möglich.

8.8 Theoretische Berechnungen (DFT)

In Kooperation mit der Arbeitsgruppe *Johrendt* (LMU München) wurde die elektronische Struktur von Eu_2SiN_3 mittels ab initio Dichtefunktionaltheorie (DFT)-Methoden^[265] unter Verwendung der Generalized Gradient Approximation (GGA) nach *Perdew et al.*^[266] für das Austausch-Korrelations-Funktional berechnet. Für die Berechnungen wurde das WIEN2k-Programmpaket verwendet, welches auf der FP-LAPW-Methode (Full-Potential Linearized-Augmented-Plane-Wave) basiert.^[267] Um Korrelations-Effekte zu berücksichtigen wurde die GGA+EECE-Methode (exact exchange of correlated electrons), wie sie im WIEN2k-Paket

enthalten ist, verwendet.^[268] Der plane-wave-cutoff wurde bei $R_{\min}^{\text{MT}} k_{\max} = 7$ festgesetzt, was zu 8662 ebenen Wellen führte. Alle Berechnungen wurden mit 100 k-Punkten in der Brillouin-Zone durchgeführt.

Die Gesamt-Zustandsdichte (DOS) sowie die Beiträge der Eu-5f-Orbitale und Silicium- bzw. Stickstoff-Atome sind in Abbildung 8-12 dargestellt.

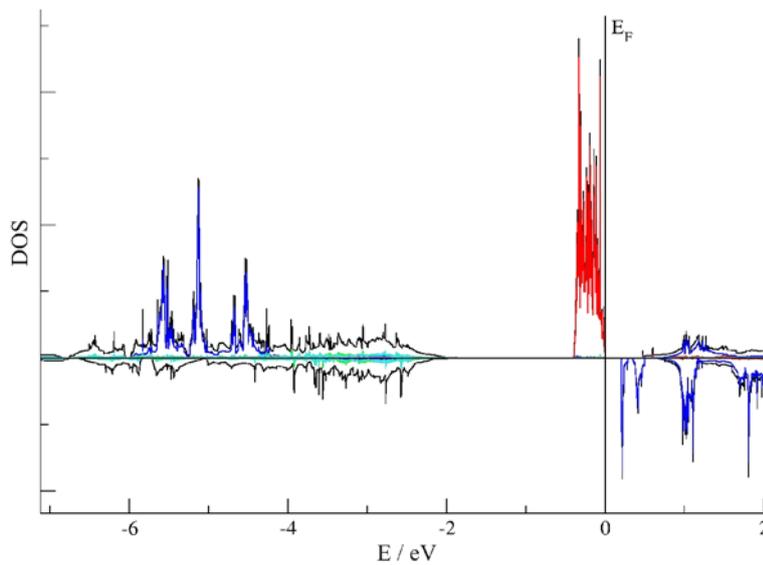


Abbildung 8-12: Zustandsdichten (DOS) von Eu_2SiN_3 , errechnet mittels des GGA+EECE Verfahrens. Eu1- (rot), Eu2- (blau) und Si-N-Banden (türkis).

Die Zustandsdichte unterhalb der Fermikante (E_F) im Bereich von -0,4 bis 0 eV wird überwiegend von Eu1 (Eu^{2+}) 4f-Zuständen gebildet. Oberhalb der Fermikante wurde eine Bandlücke $E_G \approx 0,2$ eV zwischen besetzten Eu1- und unbesetzten Eu2-Zuständen gefunden (Abbildung 8-13).

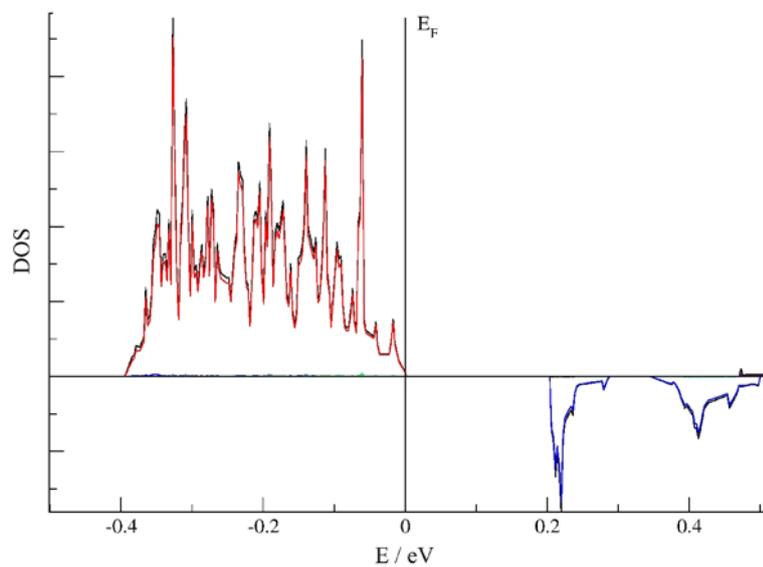


Abbildung 8-13: Zustandsdichten (DOS) von Eu_2SiN_3 , errechnet mittels des GGA+EECE Verfahrens. Eine Bandlücke von $\sim 0,2$ eV liegt zwischen den besetzten Eu1- (rot) und unbesetzten Eu2-Banden (blau).

Rechnungen ergaben 6.7 ungepaarte Elektronen an der Eu1 (Eu^{2+})- und 6.0 ungepaarte Elektronen an der Eu2 (Eu^{3+})-Lage und unterstützen damit die MAPLE-Rechnungen sowie Zuordnung der $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ -Ionen aufgrund der interatomaren Abstände.

DFT-Rechnungen haben zumeist eine Unterbestimmung der Bandlücke zur Folge, womit die experimentelle Bestimmung der Bandlücke in Eu_2SiN_3 vermutlich einen etwas größeren Wert ergeben würde, der aufgrund der schwarzen Farbe der Verbindung im Bereich von 0.2 - 1 eV liegen sollte. Die DFT-Rechnungen stützen daher das Modell von statisch gemischtvalenten Eu_2SiN_3 , obwohl aufgrund dessen schwarzer Farbe auch das Vorliegen von Polaron-Aktivitäten möglich ist.

8.9 Substitution der Metall-Kationen

Bei gemischtvalenten Verbindungen stellt sich häufig die Frage, ob eine Substitution eines der Kationen bei Erhalt der Struktur möglich ist. Im Falle des Eu_2SiN_3 wurde der Ersatz der Eu^{2+} - durch Ca^{2+} -Ionen angestrebt. In Ansätzen analog Kapitel 8.3 wurde Ca : Eu im molaren Verhältnis = 3 : 1 eingewogen. Als Eu- und Ca-Quellen dienten $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ bzw. EuF_3 , da diese eine weitgehend homogene Verteilung der Metalledukte ermöglichen.

In allen Fällen konnte ein Gemenge aus farblosen (Li_2SiN_2), orangefarbenen ($\text{Li}_2\text{CaSi}_2\text{N}_4$) sowie schwarzen Kristalliten erhalten werden.

EDX-Analysen der schwarzen Kristallite ergaben ein molares Verhältnis Ca : Eu = 1 : 1.4 und Metall : Si = 2 : 1. Stickstoff konnte in großen Mengen neben Spuren von Sauerstoff ebenfalls detektiert werden. Letzterer stammt offensichtlich von beginnender Oxidation der stark luft- und hydrolyseempfindlichen Kristallite, da je nach Höhe der Aufbringung der Probe bei der EDX-Messung (Entfernung vom Klebeplättchen) ein schwankender Sauerstoff-Gehalt festgestellt wurde, das Metall-Silicium-Verhältnis jedoch konstant blieb. Test-Messungen mit einem leeren, Kohlenstoff-bedampften Klebeplättchen detektierten bereits größere Mengen an Sauerstoff, die offensichtlich vom Plättchen selbst abgegeben werden.^[269]

Die Einkristallstrukturanalyse eines Einkristalls ergab folgende Verteilung der beiden Metall-Lagen, welche eine deutliche Bevorzugung der M1-Lage (Eu^{2+} in Eu_2SiN_3) durch die Ca^{2+} -Ionen erkennen lässt.

M1-Lage: 79 % Ca, 21 % Eu

M2-Lage: 16 % Ca, 84 % Eu

Der Ionenradius von Ca^{2+} (120 pm; KZ = 7) liegt zwischen Eu^{2+} (134 pm) und Eu^{3+} (115 pm),^[45] eine Besetzung beider Lagen bezüglich der Größe wäre daher möglich. Eine bevorzugte Besetzung der M1-Lage aufgrund der Ladung ist jedoch plausibel.

Tabelle 8-10: Ausgewählte interatomare Abstände / pm in $\text{Ca}_{0.95}\text{Eu}_{1.05}\text{SiN}_3$, Standardabweichungen in Klammern.

| | | | |
|----------|-------------|----------|-------------|
| M1-M2 | 336.1(6) pm | | |
| M1-N1(a) | 257.2(5) pm | M2-N1(d) | 249.1(5) pm |
| M1-N1(b) | 270.9(1) pm | M2-N1(e) | 235.6(4) pm |
| M1-N1(c) | 270.9(1) pm | M2-N2(a) | 252.6(3) pm |
| M1-N2(a) | 304.3(4) pm | M2-N2(b) | 252.6(3) pm |
| M1-N2(b) | 304.3(4) pm | M2-N3(b) | 272.6(2) pm |
| M1-N3(a) | 248.3(4) pm | M2-N3(c) | 272.6(2) pm |
| M1-N3(d) | 246.2(4) pm | M2-N3(d) | 247.4(4) pm |

Betrachtet man die M-N-Bindungslängen (Tabelle 8-10), so fällt eine durchschnittliche Verkleinerung gegenüber Eu_2SiN_3 um etwa 4 pm auf. Diese kann ebenfalls bei den Gitterparametern beobachtet werden und ist ein deutliches Zeichen für den Ersatz des größeren Eu^{2+} durch Ca^{2+} . Eine teilweise Besetzung von Ca^{2+} auf der M2-Lage muss durch Eu^{3+} auf der M1-Lage kompensiert werden. Aufgrund der Besetzungswahrscheinlichkeit errechnet sich die Summenformel $\text{Ca}_{0.95}\text{Eu}_{1.05}\text{SiN}_3$. Verglichen mit den Ergebnissen der EDX-Analyse ist eine signifikante Abweichung des molaren Verhältnisses $\text{Ca} : \text{Eu} = 1 : 4$ vs. $1 : 1.1$ zu erkennen. Dies ist zunächst verwunderlich, da Abweichungen dieser Größenordnung nicht mit den Fehlergrenzen des EDX vereinbar sind. Mögliche Ursachen sind eine inhomogene Verteilung von Ca und Eu und damit das Vorliegen einer gewissen Phasenbreite. Ferner muss in Betracht gezogen werden, dass röntgenographische Methoden nicht zwischen einer Besetzung mit Ca/Eu-Ionen oder einer Besetzung Leerstelle/Eu-Ionen unterscheiden können, da die Lage auf einen Besetzungsfaktor von 1 gerechnet wurde.^[270] Eine geringere Besetzung mit Ca^{2+} -Ionen, die durch einen größeren Anteil an Eu^{3+} -Ionen ladungsmäßig neutralisiert wird, ist durchaus denkbar. Daher sollte nicht von einer quantitativen Verteilung, bestimmt mittels Einkristallstrukturanalyse, sondern lediglich einer Bevorzugung der M1-Lage durch Ca^{2+} -Ionen gesprochen werden. Der teilweise Einbau von Ca^{2+} und damit Ersatz von Eu^{2+} konnte jedoch eindeutig durch EDX-Analysen nachgewiesen werden. Es konnte kein äquiatomarer Einbau von Ca und Eu beobachtet werden, Umsetzungen mit einem Edukt-Verhältnis $\text{Ca} : \text{Eu} = 1 : 1$ ergaben einen deutlich geringeren Einbau von Ca^{2+} -Ionen in die Struktur.

9 Diskussion und Ausblick

9.1 Synthese molekularer Precursoren in überkritischen Medien

Umsetzungen in überkritischen Lösemitteln wie $sc\text{CO}_2$ bzw. $sc\text{NH}_3$ dienten in dieser Arbeit mehreren Zwecken. Zum einen ermöglichten sie Umsetzungen bei vergleichsweise milden Reaktionstemperaturen und verhinderten damit die Zersetzung bzw. die Bildung von Abbauprodukten, zum anderen gewährleisteten sie eine weitaus bessere Durchmischung der Edukte während der Umsetzungen.

9.1.1 Umsetzungen in $sc\text{CO}_2$

Die milden Reaktionsbedingungen von 50 °C und 300 bar konnten im Falle der Umsetzung von $[(\text{Cp}_2\text{ErNH}_2)_2]$ genutzt werden, um nur ein Äquivalent CO_2 in die Er-N-Bindung zu insertieren und die Abspaltung der Cp-Ringe zu unterdrücken. Man kann hier von einer Fest-(Flüssig/Gas)-Synthese sprechen. Der so synthetisierte single-source-Precursor mit der Zusammensetzung $[\text{Er}_2(\text{O}_2\text{CN}_2\text{H}_4)\text{Cp}_4]$ konnte anschließend gezielt zu $\text{Er}_2\text{O}_2\text{CN}_2$ abgebaut werden, wobei für eine gute Kristallinität die Verwendung eines LiCl/KCl-Flussmittels notwendig war. Das Maß der Insertion von CO_2 ließ sich durch den Aggregatzustand von CO_2 in Verbindung mit der Temperatur beeinflussen. Umsetzungen von $[(\text{Cp}_2\text{ErNH}_2)_2]$ bei einem Druck von 300 bar und Temperaturen von 150 °C führten zur vollständigen Absättigung des Metalls und Bildung von $[\text{Er}_2\{(\text{O}_2\text{CNH}_2)_2\}(\text{CO}_2)_3\text{Cp}_4]$. Die Pyrolyse dieser Verbindung ergab erwartungsgemäß Er_2O_3 .

Bei heterogenen Fest-Gas-Umsetzungen konnte dagegen eine übermäßige Adduktbildung mit CO_2 bzw. konzertierte Carboxylierung- und Zersetzungsreaktion zu Carbonat-haltigen Verbindungen beobachten werden.^[41] Für Fest-Gas-Umsetzungen sind im Allgemeinen Temperaturen von 200 °C oder höher notwendig, die Bildung von Carbonaten ist dann wie im Falle von $[(\text{Cp}_2\text{HoNH}_2)_2]$ jedoch bevorzugt.^[118]

9.1.2 Umsetzungen in $sc\text{NH}_3$

Bei den Umsetzungen der Alkali- bzw. Seltenerd-Metalle in $sc\text{NH}_3$ kann von Flüssig-(Flüssig/Gas)-Reaktionen ausgegangen werden, da durch Solvatation der Metalle in

NH_3 ^[145,162] eine Lösung im überkritischen Medium vorliegt. Die Reaktion der Metalle in *sc* NH_3 läuft schneller und vollständiger als in flüssigem NH_3 ab, insbesondere im Falle von Barium, dessen Umsetzung mit flüssigem NH_3 zu Bariumamid sich als sehr langwierig herausgestellt hat. Auch bei der Synthese von gemischten Metallamid-Precursoren wie $\text{Ba}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}(\text{NH}_2)_2$ mit gleichzeitiger Beimengung von wenigen Prozent $\text{Eu}(\text{NH}_2)_2$ als Dotierungsmittel liefert die *sc* NH_3 -Route die besten Ergebnisse. Analog zu bekannten Sol-Gel-Prozessen wird bei der Darstellung der Metallamide zunächst eine einheitliche Lösung der Metalle erzeugt, welche dann als auf atomarer Ebene homogen vermisches Produkt ausfallen und sogar im Gramm-Maßstab zugänglich sind.

Untersuchungen des thermischen Verhaltens der Metallamide belegten im Falle von Europiumamid den konzertierten Abbau zum Nitrid.^[172] Im Gegensatz dazu verläuft der Abbau der Erdalkali-Metallamide (Sr, Ba) über das entsprechende Imid, wie röntgenographisch nachgewiesen werden konnte. DTA/TG-Messungen belegen die weitere Degradation zu nitridischem Material anhand eines weiteren Massenverlustes, die Bildung einer kristallinen Spezies bleibt jedoch bis 900 °C aus.

9.2 Metallamide in festkörperchemischen Umsetzungen

Metallamid-Precursoren sind aufgrund ihrer niedrigen Zersetzungstemperatur hochreaktiv und ermöglichen eine Verringerung der Synthesetemperatur zur Herstellung von $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ (M = Sr, Ba, Eu) um etwa 200-300 °C gegenüber der Verwendung von elementarem Metall. Durch den Ersatz von Sr-Metall durch $\text{Sr}(\text{NH}_2)_2$ konnte z. B. die Synthesetemperatur des kubischen SiONs $\text{Sr}_3\text{Si}_2\text{O}_4\text{N}_2$ von 1600 °C auf 1250 °C gesenkt werden.^[192] Aktuelle Umsetzungen des NPO-Zeolith-anlogen Strontium-SiONs $\text{Sr}_3\text{Si}_3\text{N}_{6-x}\text{O}_x\text{Hal}_x$ mit Hal = Br, I (isotyp zu $\text{Ba}_3\text{Si}_3\text{N}_5\text{OCl}$ oder $\text{Ba}_6\text{Si}_6\text{N}_{10}\text{O}_2(\text{CN}_2)$)^[271,272] zeigen auch hier die Senkung der Synthesetemperatur um 200 °C, wenn Sr-Metall durch Sr-Amid ersetzt wird.^[273]

Einblicke in den Mechanismus der Reaktion von Metallamiden mit Silicium gibt die DTA/TG-Messung (Kapitel 6.5.2) des in *sc* NH_3 synthetisierten Precursors $\text{Sr}/\text{Si}_{\text{nc}}/\text{N}$. Es ist zunächst ein Abbau des $\text{Sr}(\text{NH}_2)_2$ zu Nitridmaterial zu beobachten, bevor eine Reaktion mit Silicium bei etwa 900 °C stattfindet. Umsetzungen von $\text{Sr}(\text{NH}_2)_2$ und $\text{Si}(\text{NH}_2)_2$ bei 900 °C im HF-Ofen ergaben die Bildung von SrSiN_2 .^[96] Die luftempfindliche Phase bildet sich zunächst als kinetisch kontrolliertes Zwischenprodukt, wenn bei 900 °C abgeschreckt oder bei der Synthese von $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ -Material sehr schnell aufgeheizt wird. Bei langsamen Heizrampen bzw. längeren Umsatzzeiten reagiert SrSiN_2 vollständig zu $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$. Von dieser

„Zwischenstufe“ wurde bei der $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ -Synthese bislang nicht berichtet, eine Bildung ist bei rein metallischen Edukten bei diesen Temperaturen offenbar kinetisch gehemmt. *Gál et al.* gelang die Synthese von SrSiN_2 unter Verwendung von Na-Flux bzw. bei der Oxidation von SrSi mit gasförmigem Ammoniak bei 1000 °C .^[96] *Duan et al.* untersuchten die Bildung von dotiertem $\text{MSiN}_2:\text{Eu}^{2+}$ mit $\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$ bei Synthesetemperaturen von 1250 °C .^[274]

Huppertz berichtete (auch im Falle von 2-5-8-Material) über das Vorliegen von Metallschmelzen neben Metaldampf während der Reaktion, letzterer reagiert in einer Art Vapour-Solid-Mechanismus^[275] mit Siliciumdiimid zu Nitridosilicaten.^[38] So entstehen einige Nitridosilicate wie z. B. $\text{SrAlSi}_4\text{N}_7$ nur bei Unterschichtung mit dem entsprechenden Metall.^[183,192] Neuere Untersuchungen im System $\text{Pr}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$ zeigten, dass zunächst die Nitridierung des Metalls stattfindet, bevor PrN bei $1600 - 1800\text{ °C}$ mit Si_3N_4 , entstanden aus Siliciumdiimid, zu $\text{Pr}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$ reagiert.^[58]

Dieser Mechanismus findet offensichtlich auch bei Umsetzungen der Metallamide statt, da diese zunächst zu Nitriden abgebaut werden und dann mit Siliciumdiimid reagieren. Umsetzungen im Wolfram-Tiegel, bei denen ein Wolframplättchen auf Strontiumamid gelegt und Siliciumdiimid darüber aufgebracht wurde, zeigten ebenfalls die Bildung von $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ auf der Oberseite des Plättchens. Da kein Kontakt der beiden Pulver bestand, muss es sich bei der Reaktion um einen Gasphasen-Transport eines der Edukte handeln. Dies ist ferner ein Hinweis auf den Grund des Vorliegens kleinerer Kristallite bei Umsetzungen der Metallamid-Precursoren. Da die Nitridierung des reinen Metalls langsamer verläuft, bevor eine Reaktion in der Gasphase mit Siliciumdiimid stattfindet, findet dadurch möglicherweise ebenfalls ein langsames und stärkeres Kristallwachstum (größere Kristalle wachsen auf Kosten der kleineren) statt. Da der Abbau der Amide bei weitaus tieferen Temperaturen erfolgt, liegt im Bereich der Reaktionstemperatur mit Siliciumdiimid bereits ausschließlich nitridisches Material vor, was zur Bildung vieler kleiner, gleichmäßig wachsender Kristallite führt. Dies schlägt sich ebenfalls im Bereich der Umsatzzeiten nieder. So berichtete *Höppe* bei der Synthese von $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ mit Eu -Spänen als Eu -Quelle von deutlich längeren Umsatzzeiten bei 1600 °C (12 h), um ein homogen dotiertes Produkt zu erhalten, verglichen mit den Umsatzzeiten bei Verwendung von EuF_3 (4 h).^[67] Die Verwendung von $\text{Sr}(\text{NH}_2)_2$ neben $\text{Eu}(\text{NH}_2)_2$ senkt diese Umsatzzeiten auf bis zu 2 h bei lediglich 1200 °C (vgl. Kapitel 6.3.2). Metallamide zeigen ein großes Potential für problemloses „Upscaling“ der Umsatzmengen bei Nitridosilicat-Synthesen. Da Metallamide pulverförmig sowie äußerst gut vermischbar sind und kleine Kristallite mit weitgehend homogener Morphologie bilden, gibt es kaum

Konzentrationsgefälle innerhalb des Produktes. Bei Verwendung metallischer Edukte wird dagegen bevorzugt einkristallines, jedoch häufig eher inhomogenes Material gebildet.

Die Syntheseroute über $scNH_3$ zu reaktivem Metallamid-Material fand parallel zu dieser Arbeit bereits Anwendung in Systemen wie Ba/Sr/Ga/N. So wurden von *Hintze* Alkali-Metalle und Gallium in ersten Reaktionen mit Ammoniak umgesetzt.^[176]

Von den in dieser Arbeit etablierten Synthesen bzw. Untersuchungen mit $scNH_3$ über die Bildung und das thermische Verhalten von Metallamiden verspricht man sich ferner wertvolle Erkenntnisse über die ammonothermale Zucht von GaN-Einkristallen, die intensiv untersucht wird.^[145,156,158,276]

9.3 One-pot-Umsetzungen in $scNH_3$ zur Synthese von Phosphoren

One-pot-Synthesen zu single-source-Precursoren stellen ein neues Verfahren zur Darstellung nano- bis mikrokristalliner Phosphor-Materialien dar. Der Einsatz von Si_{nc} brachte aufgrund der großen Oberfläche dieser Partikel jedoch signifikante Mengen Sauerstoff in das System ein, dies erwies sich als Störfaktor. Ein Sintern von Vertretern der Mischkristallreihe $Ba_{1.5}Sr_{0.5}Si_5N_8:Eu^{2+}$ zu transluzenten Keramiken führte neben der Bildung von 2-5-8-Phosphorpartikeln zu größeren Kristalliten von $BaSi_7N_{10}$ (beide eingebettet in eine Glasmatrix), wobei der hohe Sauerstoff-Gehalt des Si_{nc} die Bildung letzterer begünstigt. Dennoch zeigten die Partikel deutlich weniger Tendenz zur Bildung lattenförmiger Strukturen, bewegen sich jedoch im Bereich um 500 nm Durchmesser und geraten somit in die Größenordnung der Wellenlänge des blauen Lichtes, was Absorptions- und Streuverluste nach der Mie-Streuung^[196] zur Folge hat (vgl. Kapitel 6.5.6.4). Sehr kleine Phosphorpartikel ohne Sauerstoff-Kontamination konnten jedoch bei Umsetzungen von $Si(NH)_2$ mit $Sr(NH)_2$ zu $Sr_2Si_5N_8$ beobachtet werden. Da Metallamide in Umsetzungen tendenziell kleinere Kristallite bilden, elementares Metall jedoch zu größeren und größeren Kristallen führt, könnte eine Kombination aus beiden Edukten maßgeschneidertes Größenwachstum ermöglichen. Das Amid-Material könnte hier als Keimbildner fungieren und mit Metall zu etwas größeren und trotzdem sphärischeren Kristallen führen.

Ebenfalls denkbar sind one-pot-Synthesen zu Nitridosilicaten in Autoklaven. So berichteten *Li et al.* kürzlich von der Synthese des Phosphors $CaAlSiN_3:Eu^{2+}$ mittels Reaktion einer $CaAlSi$ -Legierung (mit wenigen Prozent Eu) bei 500 - 800 °C und 1000 bar. Die Zugabe von $NaNH_2$ als Mineralisator erhöhte Ausbeute und Reaktionszeit.^[190] Für solche Drücke ist der

hier verwendete Autoklav nicht ausgerichtet, jedoch könnten auch Temperaturen von 600 °C mit 400 bar bei Eduktoptimierung bereits Erfolge bei der Synthese von 2-5-8-Material zeigen.

9.4 Lithium-Nitridosilicate

9.4.1 Sr/Ca-Lithium-Nitridosilicate

In dieser Arbeit wurde über neue Synthesen zur bislang unbekanntenen Gruppe der Lithium-Nitridosilicate unter Verwendung von Lithium-Schmelzen berichtet. Augenmerk wurde dabei auf die Verbindungen $\text{Li}_2\text{MSi}_2\text{N}_4$ mit $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$ bzw. deren Mischkristallreihe gelegt. Diese zeigen, mit Eu dotiert, weitgehend einstellbare gelb-orange bzw. orange-rote Lumineszenz. Aufgrund der Synthesen in Tantal-Ampullen fallen diese Verbindungen zwar in Form sehr großer Kristalle, jedoch nicht phasenrein an. So ermöglicht die Indizierung eines Pulverdiffraktogramms der Mischkristalle eine Aussage über das molare Verhältnis $\text{Sr} : \text{Ca}$, das Vorliegen einzelner, unterschiedlich stark dotierter Phosphorpartikel kann jedoch aufgrund der Synthese nicht ausgeschlossen werden. So wurden auch Kristalle aus Mischkristallsynthesen erhalten, die einen Farbpunkt aufwiesen, der mehr ins Gelbe verschoben war als bei reinen $\text{Li}_2\text{CaSi}_2\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ -Kristallen üblich.

Da die Lumineszenz von $\text{Li}_2\text{SrSi}_2\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ auffallende Ähnlichkeit zu der des industriell eingesetzten Phosphors $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ zeigt, ist die Synthese größerer Mengen mit hoher Reinheit sehr interessant. Dies kann in Tantal-Ampullen jedoch schwer bewältigt werden. Durch Verwendung von Metallamiden und Li_3N gelang im Wolfram-Tiegel im HF-Ofen die Synthese von pulverförmigem $\text{Li}_2\text{SrSi}_2\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ in größeren Mengen mit wenigen Prozent Li_2SiN_2 als Verunreinigung. Dabei konnte ein deutlicher Rückgang der Kristallgröße beobachtet werden. Eine Übertragung dieser Synthese auf $\text{Li}_2\text{CaSi}_2\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ oder die Mischkristallreihe $\text{Li}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Si}_2\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ mit $0 \leq x \leq 1$ war im offenen System der Wolfram-Tiegel des HF-Ofens jedoch nicht erfolgreich. So führte z. B. die Umsetzung mit einer Einwaage im molaren Verhältnis $\text{Sr} : \text{Ca} = 1 : 2$ zu einem Produktgemenge von wenig $\text{Li}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Si}_2\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ Mischkristallen neben Li_2SiN_3 und 2-5-8-Material. Auch in Tantal-Ampullen konnte die signifikant schlechtere Bildung von $\text{Li}_2\text{CaSi}_2\text{N}_4$ bzw. der Ca-haltigen Mischkristalle im Vergleich zur Bildung der reinen Sr-Verbindung beobachtet werden. Der Einsatz gemischter Silicide mit einem konstanten molarem Verhältnis Metall : Si = 1 : 2 wie $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Si}_2$ ^[277,278] könnte bei Umsetzungen in geschlossenen wie offenen Systemen Erfolg versprechend verlaufen.

9.4.2 Seltenerd-Lithium-Nitridosilicate

Mit der Darstellung von $\text{Li}_5\text{La}_5\text{Si}_4\text{N}_{12}$ konnte erstmals die Substanzklasse der Seltenerd-Lithium-Nitridosilicate synthetisch zugänglich gemacht werden (Kapitel 7.5). Während der Anfertigung dieser Arbeit wurde von *Lupart* bereits die isotype Cer-Verbindung synthetisiert,^[239] eine Ausweitung auf andere Seltenerd-Metalle erscheint möglich.

In dieser Arbeit konnte $\text{Li}_2\text{EuSi}_2\text{N}_4$ in Form weniger Kristallite erhalten und röntgenographisch sowie mittels EDX-Analysen und Einkristall-Lumineszenz-Spektroskopie charakterisiert werden. Diese Verbindung war bei gezielten Einwaagen aufgrund der Bildung von EuN neben Li_2SiN_2 jedoch nicht zugänglich, sondern fiel bei hohem Europium-Gehalt während der Synthese von $\text{Li}_2\text{SrSi}_2\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ an. Gleichzeitig bildeten sich bei diesen Umsetzungen wenige Kristallite der Verbindung $\text{Li}_2\text{Eu}_4\text{Si}_4\text{N}_8\text{O}$, die isotyp zu $\text{Li}_2\text{Sr}_4\text{Si}_4\text{N}_8\text{O}$ kristallisiert.^[216] Damit konnte eine deutlich geringere bzw. sehr schwache Tendenz zur Bildung von Eu-Li-Nitridosilicaten verglichen mit den Erdalkali-Lithium-Nitridosilicaten bei den Synthesen in dieser Arbeit beobachtet werden.

Umsetzungen von Europium in Lithium ohne Erdalkalimetalle führten schließlich zur Bildung des statisch gemischtvalenten Nitridosilicats Eu_2SiN_3 (vgl. Kapitel 8).

9.4.3 Strukturvielfalt der Lithium-Nitridosilicate

Parallel zur Anfertigung dieser Arbeit entstanden weitere Lithium-Nitridosilicate, die eine große Strukturvielfalt aufweisen.^[117,225] So gelang es, die Dimensionalität der gebildeten Lithium-Nitridosilicate durch Variation der Parameter Metallgehalt, Flux und Druck (LiN_3 bzw. Li_3N) entscheidend zu beeinflussen.^[216] Es wurden einige niederkondensierte Verbindungen wie das Gruppen-Nitridosilicat $\text{Li}_4\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{N}_6$ und das Band-Nitridosilicat $\text{LiCa}_3\text{Si}_2\text{N}_5$ synthetisiert.^[225] Die Verwendung von Lithium-Schmelzen in Kombination mit tiefen Synthesetemperaturen (900 °C) scheint einen starken Einfluss auf die Bildung niederkondensierter Verbindungen zu haben. Auch $\text{Li}_5\text{La}_5\text{Si}_4\text{N}_{12}$ und das ternäre Eu_2SiN_3 kristallisieren, für Nitridosilicate bislang unbekannt, in unverzweigten Ketten. Niederkondensierte Verbindungen könnten daher als kinetisch kontrollierte Produkte bezeichnet werden; Synthesen von größeren Mengen erwiesen sich in einigen Fällen als schwieriger.

Dem gegenüber stehen die hochkondensierten Verbindungen $\text{Li}_2\text{MSi}_2\text{N}_4$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}$) und $\text{Li}_2\text{SrSi}_4\text{N}_8\text{O}$, die ein dreidimensionales Raumnetz aus eckenverknüpften SiN_4 -Tetraedern bilden und sich durch Luft- und Hydrolysestabilität auszeichnen.^[117,216] Die

Synthesetemperatur beträgt in beiden Fällen ebenfalls 900 °C. Diese Verbindungen stellen eindeutig die bislang bekannten thermodynamischen Senken des Systems Li/M/Si/N/O (M = Ca, Sr) dar, beide waren bei Umsetzungen zu niederkondensierten Verbindungen sehr häufig als Nebenprodukt vorhanden. Sobald eine geringe Menge an Sauerstoff eingesetzt wird, entsteht $\text{Li}_2\text{SrSi}_4\text{N}_8\text{O}$, bei ausreichender Sauerstoff-Menge ist diese Verbindung das Hauptprodukt.^[117]

9.5 Barium-Lithium-Nitridosilicate

In dieser Arbeit wurde über Seltenerd- sowie Erdalkali-Lithium-Nitridosilicate berichtet. Umsetzungen des kleineren Homologen Magnesium mit Lithium-Schmelzen in Tantal-Ampullen sowie HF-Ofen führten zur Bildung der ternären Nitride MgSiN_2 und Li_2SiN_2 .^[279,280] Da im Gegensatz zu Magnesium jedoch eine Vielzahl an Barium-Nitridosilicaten bekannt ist, scheint die Bildung unbekannter Barium-Verbindungen durch Verwendung eines Li-Flussmittels nahe zu liegen. Das Phasendiagramm Ba-Li^[281] weist deutliche Analogien zu dem von Ca-Li^[217] auf (vgl. Kapitel 7.2) und beschreibt oberhalb 727 °C das Vorliegen einer ausschließlich flüssigen Phase. Bei Zusammensetzungen von 50 mol-% oder mehr Lithium-Anteil beginnt der flüssige Bereich bereits oberhalb 300 °C.

Umsetzungen zu Barium-Lithium-Nitridosilicaten waren jedoch nicht erfolgreich. Bei Reaktionen von $\text{Si}(\text{NH})_2$, Ba und LiN_3 bzw. Li_3N in Tantal-Ampullen (analog zur Synthese von $\text{Li}_2\text{SrSi}_2\text{N}_4$) konnte eine Phasenseparation in BaSiN_2 ^[96] und LiSi_2N_3 bzw. Li_2SiN_2 ^[208] beobachtet werden. Wurde durch LiN_3 mehr Stickstoff in das System eingebracht, war die Bildung von Li_2SiN_2 begünstigt.^[282] Umsetzungen von $\text{Si}(\text{NH})_2$ mit Ba, Li und LiN_3 ergaben selbst bei ausgiebigen Variationen des Temperaturprogramms (im Bereich zwischen 600 und 1200 °C) bzw. des Metall- sowie Metall-Flux-Verhältnisses Gemenge aus BaSiN_2 , Li_7TaN_4 ,^[283] LiSi_2N_3 , Li_2SiN_2 und LiBaH_3 ^[284] ohne die Bildung einer Li/Ba/Si/N-Spezies anzudeuten. Erstaunlich ist hierbei die Bildung von Ba-Li-Hydrid, das selbst bei Temperaturen von 1200 °C stabil blieb. Bei Umsetzungen zu $\text{Li}_2\text{SrSi}_2\text{N}_4$ ^[285] mit $\text{Si}(\text{NH})_2$ konnte in einigen Fällen ebenfalls die Bildung des entsprechenden Hydrides LiSrH_3 beobachtet werden, jedoch weitaus weniger ausgeprägt. Dies ist verwunderlich, da die Bindungsenergie für SrLiH_3 mit 761.5 kcal/mol deutlich höher ist als für LiBaH_3 mit 707.5 kcal/mol.^[286] Das Phasendiagramm von Li-H macht die hohe Reaktivität von Lithium mit Wasserstoff deutlich (Abbildung 9-1). Bei hohen Lithium-Gehalten ist oberhalb von 685 °C Wasserstoff in der Lithium-Schmelze gelöst. Aufgrund seines hohen Wasserstoff-Gehaltes war $\text{Ba}(\text{NH}_2)_2$ daher

als Precursor für weitere Umsetzungen nicht geeignet, Versuche, Barium über die Bildung von Mischphasen $\text{Li}_2\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Si}_2\text{N}_4$ einzubringen, führten ebenfalls nicht zum Erfolg.

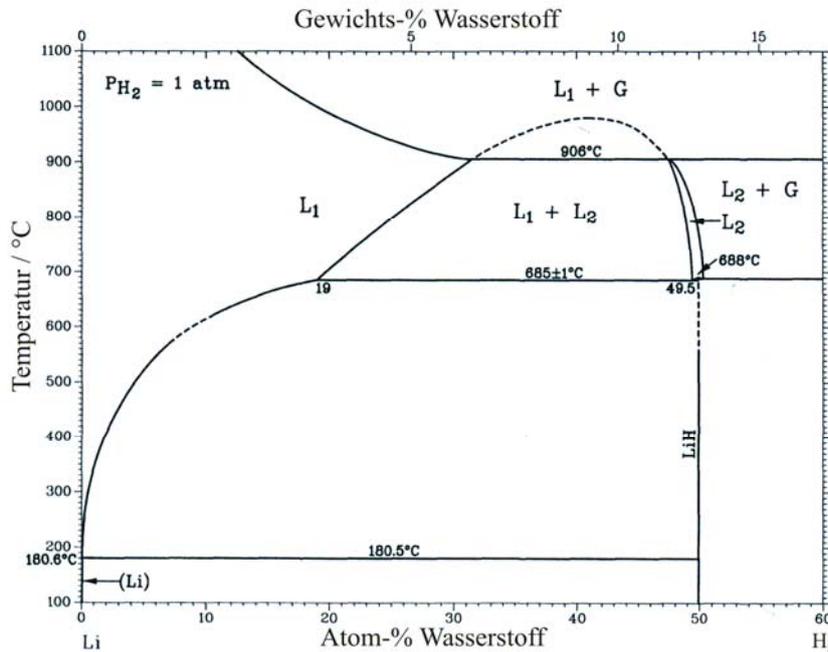


Abbildung 9-1: Phasendiagramm des Systems Lithium - Wasserstoff.^[203]

Um den Anteil an Wasserstoff weiter zu reduzieren, wurde $\text{Si}(\text{NH})_2$ durch Silicium sowie Si_3N_4 ersetzt. Dies führte jedoch zu Gemengen aus BaSiN_2 , Li_2SiN_2 sowie Li_7TaN_4 (Temperaturbereich 800 - 1200 °C). Letztere Verbindung wurde bei den Umsetzungen von Ca und Sr in Lithium-Schmelzen nicht beobachtet. Da das Phasendiagramm Li-Ta keine Mischbarkeit (weder flüssig noch fest) aufweist, verläuft offensichtlich die Bildung der Ca/Sr-Li-Nitridosilicate deutlich schneller und die langsamere Reaktion von Lithium und Tantal findet nicht statt.

Umsetzungen bei 1200 °C führten vermehrt zur Zerstörung der Tantal-Ampulle, da diese teilweise vom Reaktionsgemenge angegriffen wurde. Die Tantal-Ampullen-Technik gerät hierbei an die Grenzen ihrer Anwendbarkeit. Abbildung 9-2 zeigt Ampullen, die sich bei zu schneller Aufheizrate und Temperaturen von etwa 1300 - 1500 °C verformt



Abbildung 9-2: Geborstene und verformte Tantal-Ampullen.

haben. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Schwachstelle nicht die Schweißnähte, sondern die Tiegelwände selbst sind. Dies ist sehr wahrscheinlich auf entstehende Mikrodefekte des Tantals während des Herstellungsprozesses der Rohre zurückzuführen, verhindert aber als eine Art „Berstscheibe“ den Aufbau größerer Drücke.

Um die Bildung von LiBaH_3 zu unterdrücken, wurde in ersten Untersuchungen in den Philips Research Laboratories Aachen ein Gemenge aus $\text{Si}(\text{NH})_2$, Ba, Li und EuF_3 als Dotierungsmittel unter 100 bar Stickstoffdruck und bei 1000 °C hochdrucknitridiert. Es entstand ein orangefarbenes, kristallines Produkt mit schwacher Fluoreszenz. Im Pulverdiffraktogramm fand sich neben Li_6WN_4 ^[287] (ein Wolfram-Tiegel wurde als Reaktionsgefäß verwendet) eine zweite, nicht identifizierte Phase. Ein Indiz für ein neuartiges (Li)-Ba-Nitridosilicat wurde durch EDX-Analysen geliefert, die eine nicht einheitliche Zusammensetzung aus Ba/Si/N/W ergaben. Möglicherweise handelt es sich um ein luftempfindliches Produkt, welches sich durch Exposition an Sauerstoff zu zersetzen begonnen hatte. Aufgrund der schlechten Qualität der im Ansatz enthaltenen Kristalle gelang es nicht, einen messbaren Einkristall zu isolieren. Diese Art der Umsetzung könnte sich dennoch in Verbindung mit Variation der Edukte als Erfolg versprechend herausstellen.

9.6 Neue nitridische Phosphore

Lumineszenz-Untersuchungen der $\text{Li}_2\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Si}_2\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ -Phasen lassen mit verhältnismäßig schmalen Emissionsbanden auf Zugang zu weiteren Lithium-Phosphoren mit guten optischen Eigenschaften hoffen. Der synthetische Einfluss auf den Kondensationsgrad der Wirtsgitter könnte eine neue Art von „chemical screening“ ermöglichen, welches wertvolle Beiträge zum Verständnis der Beziehung zwischen Struktur und Lumineszenz liefern könnte. Möglich wäre sogar die Kombination von Lumineszenz mit Li-Ionenleitung, da im Falle von $\text{Li}_4\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{N}_6$ und $\text{LiCa}_3\text{Si}_2\text{N}_5$ Li-Kanäle auftreten, welche Li-Ionenleitung analog Li_2SiN_2 vermuten lassen.^[216,225]

Die Substanzklasse der Nitrido-Gallate und Germanate konnte durch *Hintze* mit der quinternären Verbindung $\text{Ba}_5\text{GaN}_3\text{LiF}_5$, synthetisiert im Lithium-Flux, erweitert werden. Ferner zeigten erste Untersuchungen an den Verbindungen $\text{Sr}_3\text{Ga}_3\text{N}_5:\text{Eu}^{2+}$ und $\text{Ba}(\text{Ga}_2\text{Mg}_2)\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ orange-rote bzw. tiefrote Lumineszenz, ein bislang unbekanntes Phänomen dieser Substanzklasse. $\text{Ba}(\text{Ga}_2\text{Mg}_2)\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ zeigt dabei ein Emissionsmaximum, das mit 651 nm sehr ähnlich dem von $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ (650 nm) ist.^[176] Eine Ausweitung dieses Gebiets auf neue nitridische Phosphore mit und ohne Lithium ist daher sehr vielversprechend. Ferner könnte die Kombination von Silicium mit Gallaten bzw. Germanaten in Li-Schmelzen bislang gänzlich unbekannte Phosphore zugänglich machen.

Aber auch die Verbesserung bereits bekannter Phosphore wie z. B. $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ oder $\text{MSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ (M = Ca, Sr, Ba) in Bezug auf Synthese sowie Morphologie stellt einen zentralen Aspekt dar.

So könnten Schwierigkeiten bei der Einhaltung einer konstanter Zusammensetzung von hexanären Mischkristallphasen wie $(\text{Ca,Sr,Ba})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ durch den Einsatz von Metallamiden oder one-pot-Synthesen in $sc\text{NH}_3$ deutlich minimiert bzw. Umsetzungen einfacher und effizienter gestaltet werden.

Möglicherweise erlaubt auch der gezielte Ersatz von Europium in Eu_2SiN_3 durch Erdalkalimetalle die Darstellung neuartiger Phosphore. So zeigten erste Untersuchungen, dass ein partieller Austausch von Eu^{2+} durch Ca^{2+} möglich ist (Kapitel 8.9), auch der Austausch durch Sr^{2+} ist denkbar. Bislang konnte noch nicht im molaren Verhältnis $\text{Eu} / \text{Ca} 1 : 1$ ausgetauscht werden, bei Erfolg wäre allerdings die Synthese eines Eu^{3+} -Phosphors möglich. Auf der anderen Seite ist ein Ersatz des Eu^{3+} durch Ln^{3+} ebenfalls denkbar, Versuche diesbezüglich ergaben bislang die Bildung von Lanthanoid-Nitriden (LnN mit $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Sm}, \text{Yb}$) neben Lithium-Nitridosilicaten. Die Lumineszenz solcher Verbindungen ist jedoch fraglich, da es sich um eine niederkondensierte Struktur handelt und somit vermehrt Quenching-Prozesse auftreten können.

10 Zusammenfassung

10.1 Molekulare Precursoren in der Festkörperchemie

Ein Ziel dieser Arbeit war die Synthese und Charakterisierung molekularer Nitrid- sowie single-source-Precursoren und deren Anwendung in festkörperchemischen Umsetzungen. Die Etablierung und Erforschung neuer Reaktionswege war dabei von besonderer Wichtigkeit. Den Grundstein zur Synthese der molekularen Precursoren bildete die Verwendung von überkritischen Lösemitteln ($sc\text{CO}_2$ und $sc\text{NH}_3$). Die erhaltenen Produkte sowie ihr thermisches Abbauverhalten (Metallamid-Precursoren) wurden eingehend charakterisiert um sie auf ihre Anwendbarkeit zur Nitridosilicat-Synthese zu testen. Dabei standen Syntheseoptimierungen bereits bekannter Nitridosilicate u. a. durch one-pot-Umsetzungen ebenso im Vordergrund wie die Synthese neuer Nitridosilicate. Die Auswirkungen unterschiedlicher Precursor-Routen auf Materialeigenschaften wie Morphologie und Lumineszenz wurden eingehend untersucht.

Ferner eröffnete die Kombination von Alkalimetallschmelzen und Tantal-Ampullen-Technik einen neuen synthetischen Zugang zur bislang unbekanntenen Verbindungsgruppe der Lithium-Nitridosilicate. Der Einfluss von Druck und Metallgehalt bei diesen Umsetzungen konnte anhand der Dimensionalität der gebildeten Produkte festgestellt werden.

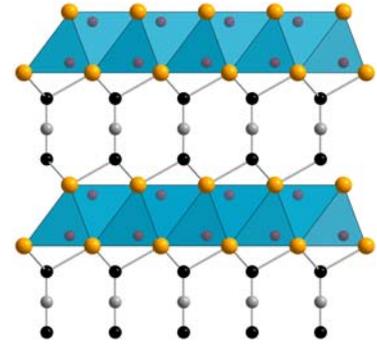
Der Einsatz von Metallamid-Precursoren ermöglichte auch hier die Synthese von Bulk-Material und erlaubte umfangreiche Charakterisierungen dieser Verbindungen.

Durch die Anwendung von Lithium-Schmelzen auf das Gebiet der Seltenerd-nitridosilicate konnten neue Verbindungen mit erstaunlichen strukturellen sowie elektronischen Eigenschaften synthetisiert werden.

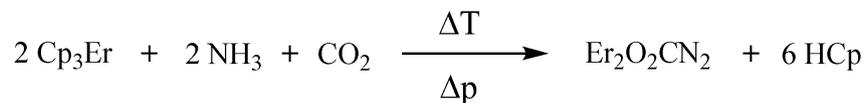
10.2 Lanthanoid-dioxy-monocarbodiimide

Untersuchungen auf dem Gebiet der Lanthanoid-dioxy-monocarbodiimide wurden in dieser Arbeit im Rahmen eines DFG-Schwerpunktprogramms (SPP1166) weitergeführt und in der dritten Förderperiode abgeschlossen. Die gezielte Insertion von CO_2 bei überkritischen Bedingungen in die Er-N-Bindung von $[(\text{Cp}_2\text{ErNH}_2)_2]$ führte zur Bildung von $[\text{Er}_2(\text{O}_2\text{CN}_2\text{H}_4)\text{Cp}_4]$. Dieser single-source-Precursor konnte im Ammoniakstrom zu phasen-

reinem und kristallinem $\text{Er}_2\text{O}_2\text{CN}_2$ abgebaut werden, dessen Kristallstruktur durch Röntgen-Pulvermethoden bestimmt wurde ($P\bar{3}m1$, $Z = 1$, $a = 367.440(5)$ pm, $c = 813.371(17)$ pm, $V = 95.104(3) \cdot 10^6$ pm³, $R_p = 0.0382$, $wR_p = 0.0588$, $R_F^2 = 0.0879$, $\chi^2 = 3.188$). $\text{Er}_2\text{O}_2\text{CN}_2$ kristallisiert isotyp zu $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{CN}_2$ ($\text{Ln} = \text{Ce-Gd}$) und ist aus $\text{Er}_2\text{O}_2^{2+}$ -Schichten aufgebaut, die durch CN_2^{2-} -Ionen verbunden sind.

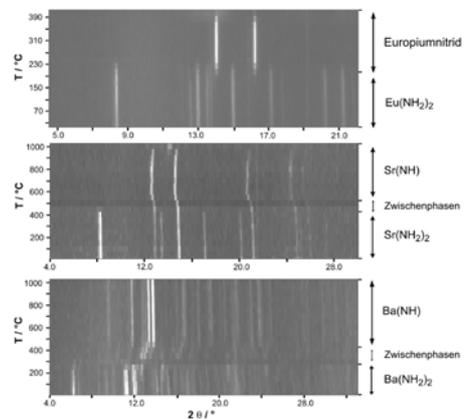


Unter Einbezug der Vorarbeiten kann somit ausgehen von Cp_3Er durch gezielte Beeinflussung des Aggregatzustandes der Reaktionspartner CO_2 und NH_3 phasenreines ErO_2CN_2 gebildet werden, wie folgende Gesamtgleichung veranschaulicht.



10.3 Molekulare Nitrid-Precursoren

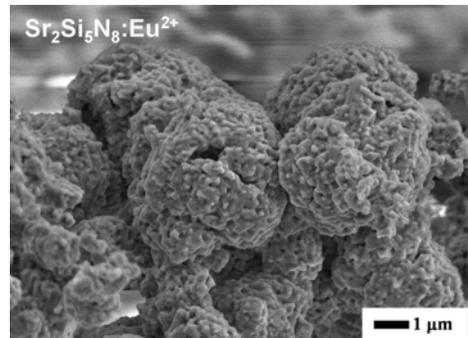
Die Synthese der Metallamide $\text{M}(\text{NH}_2)_2$ mit $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Eu}$ wurde, ausgehend von den entsprechenden Metallen, in flüssigem sowie überkritischem NH_3 näher untersucht. Reaktionen in $sc\text{NH}_3$ führten in allen Fällen zu nahezu vollständigen sowie schnelleren Umsetzungen. Diese Syntheseroute gewährleistete vor allem bei gemischten Metallamiden wie $\text{Ba}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}(\text{NH}_2)_2$ eine Durchmischung auf atomarer Ebene analog Sol-Gel-Prozessen. Die Verbindungen wurden mittels Pulverdiffraktometrie sowie IR-Spektroskopie charakterisiert, das thermische Verhalten dieser Verbindungen wurde mittels DTA/TG sowie röntgenographischer in situ-Methoden untersucht. Ein direkter Abbau von $\text{Eu}(\text{NH}_2)_2$ führte zu EuN , während die Erdalkali-Amide $\text{M}(\text{NH}_2)_2$ zunächst über das entsprechende Imid $\text{M}(\text{NH})$ schließlich zu Nitrid-Material abgebaut werden. Gemischte Metallamide wie $\text{Ba}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}(\text{NH}_2)_2$ zeigten analoges Abbauverhalten zu reaktiven Nitrid-Materialien.



10.4 Synthese von Nitridosilicaten

Ein weiterer zentraler Punkt dieser Arbeit war die Optimierung der Synthese und Kristallmorphologie von $M_2Si_5N_8:Eu^{2+}$ -Material mit $M = Sr, Ba$ bezüglich der Anwendung in weißen bzw. Amber-pc-LEDs. Hierfür wurden die Auswirkungen der Metallamid-Route sowie verschiedener Eu-Quellen als Dotierungsmittel auf die Synthesetemperatur und Morphologie des 2-5-8-Materials untersucht.

Der Einsatz von Metallamiden als reaktive Nitrid-Precursoren bei der Synthese von $M_2Si_5N_8$ -Material erlaubte eine Senkung der Synthesetemperatur um durchschnittlich 200 – 250 °C verglichen mit herkömmlichen Darstellungsmethoden. Die Produkte wurden mittels EDX-Analyse sowie Röntgen-Pulvermethoden untersucht. Die Bildung von sphärischen Kristalliten ohne definierte Kanten oder Ecken, die durch isotropen Lichtaustritt und verminderte Absorption innerhalb der Kristallite die Lichtextraktion der Phosphor-Partikel erhöhen sollten, konnte durch Optimierung der Synthesebedingungen erreicht werden. Lumineszenz der 2-5-8-Phosphore wurde in Bezug auf Synthesetemperatur, Haltezeit sowie Abkühlzeit untersucht und verglichen.



Die Reaktivität der Metallamide bezüglich unterschiedlicher Si-Quellen wie Siliciumdiimid, Siliciumpulver und nanokristallinem Silicium wurde bei tiefen Temperaturen (1400 °C) untersucht. Verschiedene Si-Quellen zeigten maßgeblichen Einfluss auf Morphologie gebildeter Phosphor-Partikel, Lumineszenz-Untersuchungen ergaben Farbpunkte sowie Emissionsmaxima vergleichbar zu industriell gefertigtem 2-5-8-Material.

Durch Umsetzung von Metallen sowie Si_{nc} in überkritischem Ammoniak gelang die erste one-pot-Synthese von single-source-Precursoren für nanokristalline Nitridosilicate. Ferner konnten durch Umsetzung mehrerer Metalle fest definierte, atomar verteilte Mischkristall-Precursoren mit homogener Dotierung für quaternäre Systeme synthetisiert werden ($Ba_{1.5}Sr_{0.5}Si_2N_5:Eu^{2+}$). Die Precursoren wurden mittels DTA/TG-Messungen auf ihre Reaktivität untersucht und konnten ohne weitere Behandlung durch Erhitzen auf 1400 °C zu 2-5-8-Phosphoren umgesetzt werden. PSD-Messungen sowie REM-Aufnahmen belegten die Bildung von nanoskaligen Partikeln. Diese Phasen zeigten analoges Lumineszenzverhalten zu herkömmlich synthetisierten 2-5-8-Verbindungen, jedoch in Verbindung mit deutlich abgerundeten Partikeln. Sintern von Proben der

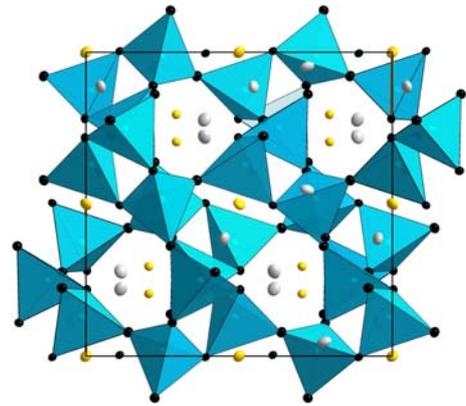


nanokristallinen Mischkristalle $\text{Ba}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Si}_2\text{N}_5:\text{Eu}^{2+}$ führte zu transluzenten LumiramicTM-Keramiken, mit Phosphorpartikel-Größen um 500 nm.

10.5 Lithium-Nitridosilicate

10.5.1 Erdalkali-Lithium-Nitridosilicate

Mit der Verbindung $\text{Li}_2\text{CaSi}_2\text{N}_4$ konnte die bislang unbekannte Klasse der Erdalkali-Lithium-Nitridosilicate durch Kombination von Lithium-Metallschmelzen und Tantal-Ampullen-Technik zugänglich gemacht werden. Die Struktur von $\text{Li}_2\text{CaSi}_2\text{N}_4$ wurde anhand von Einkristalldaten gelöst und verfeinert ($P\bar{6}3$, $Z = 12$, $a = 1056.9(12)$ pm, $V = 1180.4(2) 10^6$ pm³, $R1 = 0.0439$, $wR2 = 0.0839$ (alle Daten)). Das Lithium-Nitridosilicat bildet eine dreidimensionale Raumnetzstruktur aus eckenverknüpften SiN_4 -Tetraedern aus, in deren Hohlräumen sich die jeweils 6-fach koordinierten Metallkationen befinden. Durch Verwendung von Metallamid-Precursoren konnte das isotype $\text{Li}_2\text{SrSi}_2\text{N}_4$ in präparativen Mengen dargestellt werden, wodurch ein Nachweis der Li-Inkorporation mittels NMR- und electron energy-loss-Spektroskopie sowie genaue Untersuchungen an Eu^{2+} -dotiertem Material ermöglicht wurden.

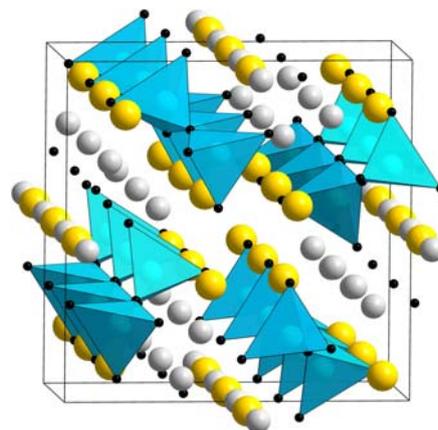


Die Ca- sowie Sr-Phase lassen sich gut mit blauem Licht ($\lambda_{\text{exc}} = 450$ nm) als auch UV-Licht ($\lambda_{\text{exc}} = 360$ nm) einer Halbleiter-LED anregen und zeigen die typische Breitband-Emission des $4f^65d^1-4f^7$ -Übergangs in Eu^{2+} . $\text{Li}_2\text{CaSi}_2\text{N}_4$ emittiert mit einem Maximum bei 585 nm im gelb-orangen, während $\text{Li}_2\text{SrSi}_2\text{N}_4$ bei 613 nm im orange-roten Spektralbereich emittiert und einen sehr ähnlichen Emissionsverlauf zu $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ aufweist.

Analog zu den 2-5-8-Phasen konnte die lückenlose Mischkristallreihe $\text{Li}_2\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Si}_2\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ mit $0 \leq x \leq 1$ synthetisiert und eingehend untersucht werden. Die Abmessung der Elementarzelle ändert sich linear mit der Zusammensetzung und folgt der *Vegard'schen* Regel für kubische Mischphasen. Ferner kann mit steigendem Sr^{2+} -Gehalt eine kontinuierliche Verschiebung der Farbpunkte sowie Emissionsmaxima von gelb-orange nach orange-rot beobachtet werden.

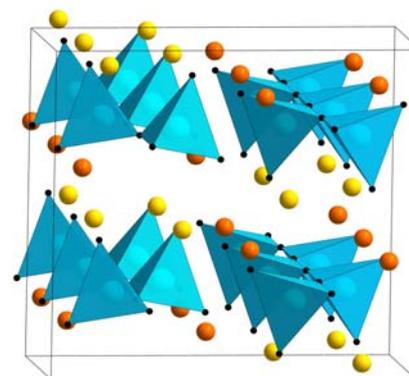
10.5.2 Seltenerd-Lithium-Nitridosilicate

Die Erweiterung der Lithium-Flux-Technik auf Umsetzungen mit Seltenerd-Elementen ermöglichte die Synthese und röntgenographische Charakterisierung von $\text{Li}_5\text{La}_5\text{Si}_4\text{N}_{12}$. Die Verbindung stellt das erste Seltenerd-Lithium-Nitridosilicat dar; die Struktur wurde aus Einkristalldaten gelöst und verfeinert. $\text{Li}_5\text{La}_5\text{Si}_4\text{N}_{12}$ kristallisiert tetragonal in der Raumgruppe $P\bar{4}b2$ ($Z = 2$, $a = 1104.3(2)$ pm, $b = 557.3(1)$ pm, $V = 679.6(2) 10^6$ pm³, $R1 = 0.0498$, $wR2 = 0.1293$ (alle Daten)) und bildet unverzweigte SiN_4 -Kettenstränge mit einem Streckungsfaktor von $f_s = 0.96$ aus. Zwischen den Strängen sitzen La^{3+} - sowie Li^+ -Kationen, wobei letztere in der zweiten Koordinationssphäre diskrete Li_5 -Einheiten bilden. Die elektrostatische Bindungssituation wurde durch MAPLE-Berechnungen bestätigt.



10.6 Das gemischtvalente Nitridosilicat Eu_2SiN_3

Durch Umsetzung von Europium und Siliciumdiimid in Lithiumschmelzen konnte mit Eu_2SiN_3 das erste ternäre unverzweigte Ketten-Nitridosilicat synthetisiert werden, das ferner einer Strukturlösung aus Einkristalldaten zugänglich war ($Cmca$, $Z = 12$, $a = 542.3(11)$ pm, $b = 1061.0(2)$ pm, $c = 1162.9(2)$ pm, $V = 669.1(2) 10^6$ pm³, $R1 = 0.0167$, $wR2 = 0.0320$ (alle Daten)). Eu_2SiN_3 kristallisiert isotyp zu Ca_2PN_3 und weist einen maximalen Streckungsfaktor $f_s = 1$ der SiN_4 -Ketten auf, zwischen denen sich Eu-Ionen befinden.



Die Verbindung weist das bei Nitridosilicaten bislang unbekanntes Merkmal der Gemischtvalenz auf. Umfangreiche Untersuchungen wie magnetische Messungen sowie ¹⁵¹Eu-Mößbauerspektroskopie belegten das Vorliegen einer statisch gemischtvalenten Verbindung mit einem $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ -Verhältnis von 1 : 1. Die Verbindung wurde als weicher Ferromagnet mit einer Curie-Temperatur von $T_C = 24$ K klassifiziert. Struktur und Eigenschaften wurden durch MAPLE- sowie DFT-Rechnungen untermauert, wobei diese eine Zuordnung der Eu^{2+} - bzw. Eu^{3+} -Lagen ermöglichten und eine Bandlücke von 0.2 eV kalkultierten.

11 Summary

11.1 Molecular precursors in solid-state chemistry

One aim of this work was the synthesis and characterization of molecular nitride and single-source precursors well as their application in solid-state reactions. For this purpose, the establishment and investigation of novel reaction pathways were an important goal. Basis of the synthesis of these molecular precursors was the usage of supercritical solvents ($sc\text{CO}_2$ and $sc\text{NH}_3$). The obtained products and thermal degradation behavior (metal amide precursors) were intensively studied to examine their practicability in the synthesis of nitridosilicates.

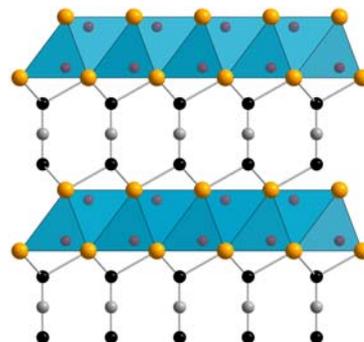
Thereby, synthesis optimization of well-known nitridosilicates with one-pot reactions as well as synthesis of novel nitridosilicates were important issues. The influence of different precursor approaches upon material properties such as morphology and luminescence has been investigated.

Furthermore, the combination of alkaline earth fluxes and tantal ampoule technique leads to a novel synthetic approach to the hitherto unknown class of lithium nitridosilicates. The influence of pressure and metal amount can be examined by the dimensionality of the synthesized compounds. The usage of metal amide precursors allows for the synthesis of bulk material and therewith extensive studies of the synthesized compounds.

Additionally, application of the lithium melt method upon rare earth nitridosilicates yielded novel compounds with interesting structural and electronic properties.

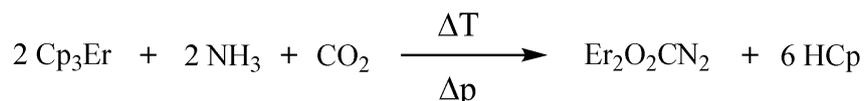
11.2 Rare earth dioxy monocarbodiimides

Investigations in this work upon lanthanide dioxy monocarbodiimides were carried on within a DFG-priority-program (SPP1166) and finished within the third funding period. The insertion of CO_2 under supercritical conditions into the Er-N bond of $[(\text{Cp}_2\text{ErNH}_2)_2]$ yielded $[\text{Er}_2(\text{O}_2\text{CN}_2\text{H}_4)\text{Cp}_4]$. Ammonolysis of this compound affords phase pure $\text{Er}_2\text{O}_2\text{CN}_2$ whose crystal structure has been determined from X-ray powder



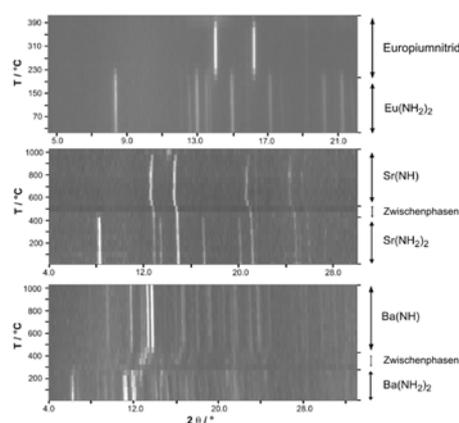
diffraction data ($P\bar{3}m1$, $Z = 1$, $a = 367.440(5)$ pm, $c = 813.371(17)$ pm, $V = 95.104(3) \cdot 10^6$ pm³, $R_p = 0.0382$, $wR_p = 0.0588$, $R_F^2 = 0.0879$, $\chi^2 = 3.188$). $\text{Er}_2\text{O}_2\text{CN}_2$ adopts the $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{CN}_2$ ($\text{Ln} = \text{Ce-Gd}$) structure type and is built up of $\text{Er}_2\text{O}_2^{2+}$ layers interconnected by CN_2^{2-} ions.

Regarding previous work, phase pure ErO_2CN_2 can be synthesized by reaction of Cp_3Er with controlled aggregate states of CO_2 and NH_3 as summarized by the following equation:



11.3 Molecular nitride precursors

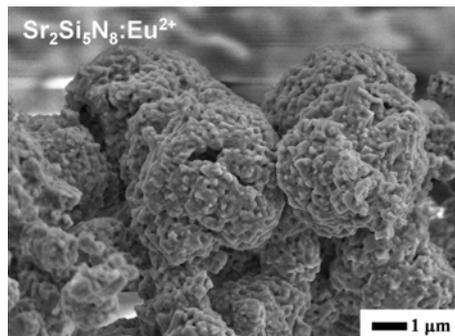
Syntheses of metal amides $\text{M}(\text{NH}_2)_2$ with $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Eu}$ were compared in liquid and supercritical NH_3 starting from the respective metals. The *sc* NH_3 approach yielded more complete and faster reactions. Regarding the mixed metal amide $\text{Ba}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}(\text{NH}_2)_2$, this approach leads to complete mixing on atomic scale analogously to sol-gel approaches. The compounds were characterized by X-ray powder diffraction and IR-spectroscopy, the thermal degradation behavior was investigated with DTA/TG and temperature programmed powder X-ray diffractometry. Direct degradation of $\text{Eu}(\text{NH}_2)_2$ affords EuN , whereas the alkaline earth amides exhibit a two step degradation, yielding the respective imides $\text{M}(\text{NH})$ and finally nitride material. Mixed metal amides, such as $\text{Ba}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}(\text{NH}_2)_2$ exhibit analogous thermal degradation behavior forming reactive nitride material.



11.4 Synthesis of nitridosilicates

An important issue of this work was the optimization of synthesis and particle morphology of $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8\cdot\text{Eu}^{2+}$ with $\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$ regarding their application in warm-white and amber pc-LEDs. For this purpose the influence of the metal amide approach and doping agent $\text{Eu}(\text{NH}_2)_2$ upon the synthesis temperature and morphology of the phosphor particles was investigated.

The use of metal amides as reactive nitride precursors allowed 200 – 250 °C lower reaction temperatures compared to common synthetic approaches. The products were characterized by EDX-analysis and X-ray powder diffraction. Synthesis optimization yielded spherical particles without well defined edges, which could improve light extraction from the crystallites due to decreasing light guiding and decreasing re-absorption inside the phosphor particle. Luminescence properties of the 2-5-8 phosphors were investigated with respect to synthesis temperature, annealing and cooling time.



The reaction behavior of different silicon sources (silicon diimide, silicon powder and nanocrystalline silicon) with the mixed metal amides at low temperatures of 1400 °C was investigated. Different silicon sources revealed major influence on the crystal shape of the phosphor particles, whereas optical investigations indicated comparable color points and emission maxima to industrially synthesized 2-5-8 phosphor material.

By employment of metals and Si_{nc} in supercritical ammonia, a novel one-pot approach to single-source precursors for nanocrystalline nitridosilicates has been developed. Additionally, solid solution precursors with homogeneous doping for quaternary systems were synthesized (Ba_{1.5}Sr_{0.5}Si₂N₅:Eu²⁺) by reaction of several metals in scNH₃. The reactivity of the precursor was investigated with DTA/TG measurements and its reaction to 2-5-8 phosphor material by heating to 1400 °C without

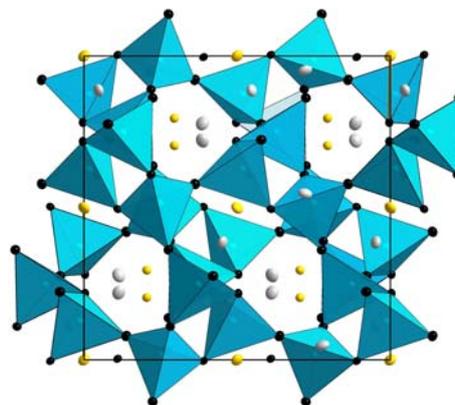


further treatment was achieved. PSD and SEM measurements confirmed the formation of nanocrystalline phosphor crystallites. These compounds with spherical shaped particles exhibit comparable luminescence properties to commonly synthesized 2-5-8 compounds. Sintering of the nanocrystalline solid solution compound (Ba_{1.5}Sr_{0.5}Si₂N₅:Eu²⁺) leads to translucent LumiramicTM ceramics with a phosphor particle size of 500 nm.

11.5 Lithium nitridosilicates

11.5.1 Alkaline earth lithium nitridosilicates

The hitherto unknown compound $\text{Li}_2\text{CaSi}_2\text{N}_4$ was synthesized using a combination of lithium melt and tantal ampoule technique. The structure of $\text{Li}_2\text{CaSi}_2\text{N}_4$ was solved by single crystal X-ray diffractometry ($P\bar{6}3$, $Z = 12$, $a = 1056.9(12)$ pm, $V = 1180.4(2) 10^6$ pm³, $R1 = 0.0439$, $wR2 = 0.0839$ (all data)). The lithium nitridosilicate is built up of corner-sharing SiN_4 -tetrahedra, forming a three-dimensional structure with six-fold coordinated metal cations inside the voids. The metal amide approach affords the synthesis



of larger amounts of the isotypic $\text{Li}_2\text{SrSi}_2\text{N}_4$, allowing for investigations upon the lithium incorporation with EELS and NMR spectroscopy. Furthermore, closer characterization of the luminescence properties of Eu^{2+} doped material was performed.

Both the Ca and the Sr phases can be effectively excited with blue ($\lambda_{\text{exc}} = 450$ nm) and UV light ($\lambda_{\text{exc}} = 360$ nm) of a semiconductor LED, exhibiting typical broad band emission of the $4f^65d^1-4f^7$ transition in Eu^{2+} . $\text{Li}_2\text{CaSi}_2\text{N}_4$ shows an emission maximum in the yellow-orange region at 585 nm, whereas $\text{Li}_2\text{SrSi}_2\text{N}_4$ emits at a maximum of 613 nm in the orange-red region. Additionally, $\text{Li}_2\text{SrSi}_2\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ exhibits a very similar emission curve compared to $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$.

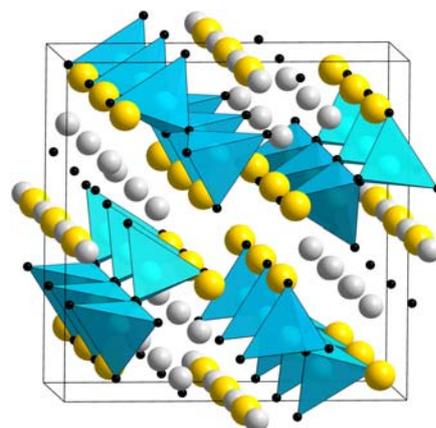
The solid solution of $\text{Li}_2\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Si}_2\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ with $0 \leq x \leq 1$ was synthesized and investigated according to the 2-5-8 phases. The size of the unit cell changes with composition, which agrees well with *Vegard's* rule for cubic solid solutions. Additionally, a shift of color points and emission maxima from yellow-orange to orange-red can be observed with increasing Sr^{2+} amount within the solid solution series.

11.5.2 Rare earth lithium nitridosilicates

Reaction of rare earth elements within lithium flux yielded $\text{Li}_5\text{La}_5\text{Si}_4\text{N}_{12}$. The compound is the first representative of the hitherto unknown class of rare earth lithium nitridosilicates and was characterized by single crystal X-ray diffraction. $\text{Li}_5\text{La}_5\text{Si}_4\text{N}_{12}$ crystallizes in the tetragonal space group $P\bar{4}b2$ ($Z = 2$, $a = 1104.3(2)$ pm, $b = 557.3(1)$ pm,

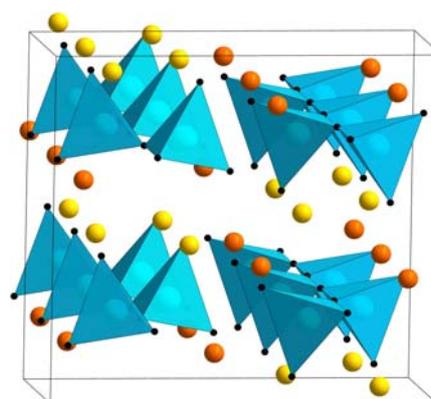
$V = 679.6(2) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, $R1 = 0.0498$, $wR2 = 0.1293$ (all data)).

The structure consists of infinite nonbranched SiN_4 chains with a stretching factor $f_s = 0.96$. La^{3+} and Li^+ ions are positioned between the chains with the Li^+ cations forming Li_5 units in the second coordination sphere. Electrostatic bonding interactions within the structure were controlled by MAPLE calculations.



11.6 The mixed valence nitridosilicate Eu_2SiN_3

The first ternary unbranched chain-type nitridosilicate Eu_2SiN_3 was synthesized by reaction of europium and silicon diimide in lithium melts. The structure was characterized by single crystal X-ray diffraction ($Cmca$, $Z = 12$, $a = 542.3(11) \text{ pm}$, $b = 1061.0(2) \text{ pm}$, $c = 1162.9(2) \text{ pm}$, $V = 669.1(2) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, $R1 = 0.0167$, $wR2 = 0.0320$ (all data)). The compound is isostructural with Ca_2PN_3 , exhibiting a maximum stretching factor $f_s = 1.0$ of the SiN_4 tetrahedra chains which are interconnected by the Eu^{2+} ions. Eu_2SiN_3 exhibits the hitherto unknown feature of mixed valence occurring in nitridosilicates. Multitude investigations, such as magnetic measurements and ^{151}Eu Mössbauer spectroscopy differentiate unequivocally the two europium atoms and confirm their equiatomic multiplicity, showing static mixed valence with a constant ratio of the Eu^{2+} and Eu^{3+} signals of 1 : 1. The compound was classified as a soft ferromagnet with a Curie temperature of $T_C = 24 \text{ K}$. These measurements were supported by MAPLE and DFT calculations, allowing for an assignment of the Eu^{2+} and Eu^{3+} site, respectively. Furthermore, DFT calculations determined a band gap of 0.2 eV.



12 Anhang

12.1 Kommerziell erhältliche Ausgangsverbindungen

Tabelle 12-1: Bezugsquelle und Reinheit der kommerziell erhältlichen verwendeten Synthesereagenzien.

| Substanz | Formel | Bezugsquelle | Reinheit |
|---------------------|--------------------------------|----------------------|-----------------------------|
| Ammoniak | NH ₃ | Messer-Griesheim | techn. Reinheit |
| Ammoniak | NH ₃ | Linde | 5.0 (99.999 %) |
| Argon | Ar | Messer-Griesheim | 5.0 (99.999 %) |
| Barium | Ba | Sigma-Aldrich | 99.99 % |
| Calcium | Ca | Sigma-Aldrich | 99.99 % |
| Erbiumtrichlorid | ErCl ₃ | Alfa Aesar | >99.9 % |
| Europium | Eu | Smart Elements | 99.9 % |
| Europiumchlorid | EuCl ₃ | Strem Chemicals Inc. | 99.9 % |
| Europiumfluorid | EuF ₃ | Sigma-Aldrich | 99.99 % |
| Europiumoxid | Eu ₂ O ₃ | ABCR | 99.99 % |
| Kaliumchlorid | KCl | Alfa Aesar | 99.95 %; ultra dry |
| Kohlendioxid | CO ₂ | Messer-Griesheim | 4.8 (99.998 %) |
| Lithium | Li | Alfa Aesar | 99.9 % |
| Lithiumchlorid | LiCl | Alfa Aesar | 99.9%; ultra dry |
| Lithiumnitrid | Li ₃ N | Alfa Aesar | 99.4 % |
| Magnesium | Mg | Alfa Aesar | 99.98 % |
| Natrium | Na | Merck | 99 % |
| Silicium (Pulver) | Si | Cerak | 99.999 % |
| Si (nanokristallin) | Si | Alfa Aesar | 98+ %, Ø Korngröße 50 nm |
| Strontium | Sr | Sigma-Aldrich | 99.99 % |

12.2 Abkürzungsverzeichnis

| | | | |
|------------------|---|-------|--|
| Ø | Durchschnitt | kJ | Kilojoule |
| ° | Grad | Kap. | Kapitel |
| °C | Grad Celsius | kcal | Kilokalorien |
| a. u. | willkürliche Einheiten (arbitrary units) | L | Liter |
| | | lm | Lumen |
| Abb. | Abbildung | Ln | Lanthanoid |
| bzgl. | bezüglich | MAPLE | Madelung Part of Lattice Energy |
| bzw. | beziehungsweise | | |
| CCD | Charged Coupled Device | mg | Milligramm |
| d | Netzebenenabstand | min | Minuten |
| cm ⁻¹ | Wellenzahl | mmol | Millimol |
| DFT | Density Functional Theory | nm | Nanometer |
| EDX | Energy Dispersive X-ray analysis | NMR | Nuclear Magnetic Resonance |
| eV | Elektronenvolt | p | Druck |
| FE | Formeleinheit | pm | picometer |
| FOM | figure of merit | ppm | parts per million |
| FWHM | Halbwertsbreite | PSD | Partikelgrößenverteilung (particle size distribution) |
| Gl. | Gleichung | REM | Rasterelektronenmikroskop |
| Gew. | Gewicht | RT | Raumtemperatur |
| GoF | Goodnes of Fit | TEM | Transmissionselektronen- mikroskop |
| h | Stunden | UV | Ultraviolett |
| HF | Hochfrequenz | vgl. | vergleiche |
| Hz | Hertz | W | Watt |
| IPDS | Imaging Plate Diffraction System | XRD | Pulverdiffraktometrie (X-ray Powder Diffraction) |
| IR | Infrarot | z. B. | zum Beispiel |
| K | Kelvin | | |

12.3 Publikationen

Wesentliche Ergebnisse, die in dieser Arbeit vorgestellt wurden, sind in Publikationen, Tagungsbeiträgen oder Patentschriften bereits veröffentlicht worden. Darüber hinaus sind Publikationen, die innerhalb dieser Dissertation keine Erwähnung fanden oder außerhalb dieser Dissertation veröffentlicht wurden (2006) ebenfalls aufgelistet.

12.3.1 Innerhalb dieser Dissertation veröffentlicht

1. Precursor Approach to Lanthanide Dioxo Monocarbodiimides $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{CN}_2$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}$) by Insertion of CO_2 into organometallic Ln-N Compounds

M. Zeuner, S. Pagano, W. Schnick *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 1524.

CSD-Nr. 418478 ($\text{Er}_2\text{O}_2\text{CN}_2$)

CSD-Nr. 418477 ($\text{Ho}_2\text{O}_2\text{CN}_2$)

2. Low temperature precursor route for highly efficient spherically shaped LED-phosphors $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ ($\text{M} = \text{Eu}, \text{Sr}, \text{Ba}$).

M. Zeuner, F. Hintze, W. Schnick *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 336.

3. Single-Crystal Structure Determination and Solid-State NMR Investigations of Lithium Nitridosilicate Li_2SiN_2 Synthesized by a Precursor Approach Employing Amorphous “ $\text{Si}(\text{CN}_2)_2$ ”.

S. Pagano, M. Zeuner, S. Hug, W. Schnick *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 1579.

CSD-Nr. 420126

4. One-pot synthesis of single-source precursors for nanocrystalline LED phosphors $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$)

M. Zeuner, P. J. Schmidt, W. Schnick *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 2467.

5. Red Emitting Luminescent Materials

S. Pagano, M. Zeuner, P.J. Schmidt, W. Schnick

PCT Int. Appl. **2009**, Philips Intellectual Property & Standards GmbH, Germany, Koninklijke Philips Electronics EP 09158002.7.

6. Eu_2SiN_3 - the Mixed Valence Europium Nitridosilicate.

M. Zeuner, S. Pagano, P. Matthes, D. Bichler, D. Johrendt, T. Harmening, R. Pöttgen, W. Schnick *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11242.

CSD-Nr. 420679

7. Tuning the Dimensionality of Nitridosilicates in Lithium Melts

S. Pagano, S. Lupart, M. Zeuner, W. Schnick *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 6453; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6335.

CSD-Nr. 420675 ($\text{Li}_4\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{N}_6$) CSD-Nr. 420676 ($\text{LiCa}_3\text{Si}_2\text{N}_5$)

CSD-Nr. 420677 ($\text{LiSr}_4\text{Si}_4\text{N}_8\text{O}$)

12.3.2 Außerhalb dieser Dissertation veröffentlicht**1. Nanocrystalline Lanthanide Nitride Materials Synthesized by Thermal Treatment of Amido and Ammine Metallocenes: X-ray Studies and DFT-Calculations**

U. Baisch, S. Pagano, M. Zeuner, N. Barros, L. Maron, W. Schnick *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 4785.

2. Synthesis, Structure, and Dynamics of $\text{Tris}(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{lanthanides}$, and $\text{Bis}(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})[\text{bis}(\text{trimethylsilyl})\text{amido}]\text{cerium(III)}$

U. Baisch, S. Pagano, M. Zeuner, J. Schmedt auf der Günne, O. Oeckler, W. Schnick *Organometallics* **2006**, *25*, 3027.

3. Carbon Dioxide Fixation of Organolanthanides and Thermal Degradation into Amorphous and Higher Condensed Ln/O/C/N Solids

U. Baisch, S. Pagano, M. Zeuner, W. Schnick *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 3517.

4. Cubic di- μ -amido-bis[$\text{bis}(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{ytterbium(III)}$]

M. Zeuner, W. Schnick *Acta Crystallogr.* **2007**, *E63*, m2581.

5. $\text{Cs}_{10}\text{Ta}_{29.27}\text{O}_{78}$.

M. Zeuner, A. Hofer, W. Schnick *Acta Crystallogr.* **2009**, *E65*, i12.

6. Melamine Melem Adduct Phases – Investigating the Thermal Condensation of Melamine

A. Sattler, S. Pagano, M. Zeuner, A. Zurawski, D. Gunzelman, J. Senker, K. Müller-Buschbaum, W. Schnick *Chem. Eur. J.* **2009**, (*im Druck*); DOI: 10.1002/chem.200901518.

12.3.3 Tagungsbeiträge

New Organometallic Reaction Pathways towards the Synthesis of Reactive Rare Earth Materials (Vortrag)

M. Zeuner, S. Pagano, U. Baisch, W. Schnick

Schwerpunktprogramm SPP1166 "Lanthanoidspezifische Funktionalitäten in Molekül und Material" (SCHN 377/10), Oldenburg, 29.11 – 2.12.06

New Organometallic Reaction Pathways towards the Synthesis of Reactive Rare Earth Materials (Poster)

S. Pagano, M. Zeuner, U. Baisch, W. Schnick

Tage der Seltenen Erden „Terraes Rarae“ 2006, Oldenburg, 29.11 – 2.12.06

New Organometallic Synthesis Approach for Rare-Earth Dioxomonocyanamides $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{CN}_2$ (Poster)

M. Zeuner, S. Pagano, W. Schnick

Wissenschaftsforum Chemie 2007, Ulm, 16 – 19.9.07

Precursor Approach towards Lanthanide Dioxo Monocarbodiimides $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{CN}_2$ (Ln = Y, Ho, Er, Yb) employing Insertion of CO_2 into organometallic Ln-N Compounds (Poster)

M. Zeuner, S. Pagano, W. Schnick

Tage der Seltenen Erden „Terraes Rarae“ 2007, Bonn-Röttgen, 29.11 – 1.12.07

A low temperature precursor route for highly efficient spherically shaped LED-phosphors $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ (M = Eu, Sr, Ba) (Poster)

M. Zeuner, F. Hintze, W. Schnick

Tage der Seltenen Erden „Terraes Rarae“ 2008, Bochum, 4 – 6.12.08

„Gemischtes“ - Das gemischtvalente Nitridosilicat Eu_2SiN_3 (Vortrag)

M. Zeuner, W. Schnick

Festkörper- und Materialchemie Tagung „HÄKO 2009“, Marburg, 5 – 7.3.09

Tuning the Dimensionality of Nitridosilicates in Lithium Melts (Poster)

S. Pagano, S. Lupart, M. Zeuner, W. Schnick

European Conference on Solid State Chemistry ECSSC XII, Münster, Germany, 20 - 23.09.09

Mixed valence europium nitridosilicate Eu_2SiN_3 (Poster)

M. Zeuner, S. Pagano, P. Matthes, D. Bichler, D. Johrendt, T. Harmening, R. Pöttgen, W. Schnick

European Conference on Solid State Chemistry ECSSC XII, Münster, Germany, 20 - 23.09.09

Zukünftige, bereits akzeptierte Beiträge:

Nitrido and Oxonitridosilicate Phosphor Materials - A synthetic and structural point of view (Eingeladener Vortrag)

M. Zeuner, W. Schnick

16th International Display Workshops (IDW 09), World Convention Center Summit, Miyazaki, Japan, 9 – 11.12.09

Nitrido-, Oxonitrido- and Alumonitridosilicate Phosphor Materials – Extending the Structural Boundaries (Poster)

C. Hecht, M. Zeuner, W. Schnick

16th International Display Workshops (IDW 09), World Convention Center Summit, Miyazaki, Japan, 9 – 11.12.09

13 Literaturverzeichnis

- [1] Quelle: McKinsey & Company, *Pathways to a Low-Carbon economy*, Version 2, 2009.
- [2] Born, M.; Jüstel, T. *Chem. Unserer Zeit* **2006**, 40, 294.
- [3] Born, M.; Jüstel, T. *Physik Journal* **2003**, 2, 43.
- [4] Quelle: <http://www.stern.de/wissen/technik/gluehbirnen-tauschen-oder-brennen-lassen-648583.html>, 10.12.2008.
- [5] Quelle: <http://www.spiegel.de/wirtschaft/0,1518,595133,00.html>, 08.12.2008.
- [6] Quelle: <http://presse.philips.de/>, Pressemitteilung vom 19.09.2008.
- [7] Quelle: Deutsche Energieagentur (Dena).
- [8] Quelle: Öko-TEST Oktober 2008, erscheinen 26.09.2008.
- [9] Ronda, C. R., *Luminescence*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [10] Nakamura, S.; Pearton S.; Fasol, G., *The Blue Laser Diode*, Springer, Berlin, **1997**.
- [11] Mueller-Mach, R.; Mueller, G. O. *Proc. SPIE* **2000**, 3938, 30 (Light-Emitting Diodes: Research, Manufacturing, and Applications IV).
- [12] Schmidt, P.; Jüstel, T.; Ronda, C. E.; Wiechert, D. U. *PCT Int. Appl.* **2003**, WO 2003095588, Philips Intellectual Property & Standards GmbH, Germany, Koninklijke Philips Electronics NV.
- [13] Hu, Y.; Zhuang, W.; Ye, H.; Zhang, S.; Fang, Y.; Huang, X. *J. Lumin.* **2005**, 111, 139.
- [14] He, H.; Fu, R.; Zhang, X.; Song, X.; Zhao, X.; Pan, Z. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **2009**, 20, 433.
- [15] Kamioka, H.; Yamaguchi, T.; Hirano, M.; Kamiya, T.; Hosono, H. *J. Lumin.* **2007**, 122/123, 339.
- [16] Höpfe, H. A. *Angew. Chem.* **2009**, 121, 3626; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 3572.
- [17] Xie, R.-J.; Hirosaki, N. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2007**, 8, 588.
- [18] Bachmann, V.; Jüstel, T.; Meijerink, A.; Ronda, C. R.; Schmidt, P. *J. Lumin.* **2006**, 121, 441.
- [19] Bachmann, V.; Ronda, C.; Oeckler, O.; Schnick, W.; Meijerink, A. *Chem. Mater.* **2009**, 21, 316.
- [20] Delsing, A. C. A.; Hintzen, H. T.; Li, Y.-Q. *PCT Int. Appl.* **2003**, WO 2004 030109, A1, Osram Opto Semiconductors GmbH, Germany.

- [21] Höpfe, H. A.; Stadler, F.; Oeckler, O.; Schnick, W. *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5656; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5540.
- [22] Li, Y. Q.; Delsing, A. C. A.; de With, G.; Hintzen, H. T. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 3242.
- [23] Schmidt, P. J.; Jüstel, T.; Mayr, W.; Bausen, H.-D.; Schnick, W.; Höpfe, H. *PCT Int. Appl.* **2004**, WO 2004036962, A1, Philips Intellectual Property & Standards GmbH, Germany, Koninklijke Philips Electronics NV.
- [24] Song, X.; Fu, R.; Agathopoulos, S.; He, H.; Zhao, X.; Zeng, J. *Mater. Sci. Eng., B* **2009**, *164*, 12.
- [25] Mueller-Mach, R.; Mueller, G. O.; Krames, M. R.; Shchekin, O. B.; Schmidt, P. J.; Bechtel, H.; Chen, C.-H.; Steigelmann, O. *Phys. Status Solidi RRL* **2009**, *3*, 215.
- [26] Höpfe, H. A.; Lutz, H.; Morys, P.; Schnick, W.; Seilmeier, A. *J. Phys. Chem. Solids* **2000**, *61*, 2001.
- [27] Li, Y. Q.; deWith, G.; Hintzen, H. T. *J. Solid State Chem.* **2008**, *181*, 515.
- [28] Li, Y. Q.; van Steen, J. E. J.; van Krevel, J. W. H.; Botty, G.; Delsing, A. C. A.; DiSalvo, F. J.; deWith, G.; Hintzen, H. T. *J. Alloys Compd.* **2006**, *417*, 273.
- [29] Piao, X.; Horikawa, T.; Hanzawa, H.; Machida, K. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 161908.
- [30] Piao, X.; Machida, K.; Horikawa, T.; Hanzawa, H. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*, 041908.
- [31] Schmidt, P.; Tuecks, A.; Meyer, J.; Bechtel, H.; Wiechert, D.; Mueller-Mach, R.; Mueller, G.; Schnick, W. *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* **2007**, *6669*, 66690P/1-66690P/9 (Seventh International Conference on Solid State Lighting, 2007).
- [32] Mueller-Mach, R.; Mueller, G.; Krames, M. R.; Höpfe, H. A.; Stadler, F.; Schnick, W.; Jüstel, T.; Schmidt, P. *Phys. Status Solidi A* **2005**, *202*, 1727.
- [33] Uheda, K.; Hirosaki, N.; Yamamoto, H. *Phys. Status Solidi A* **2006**, *203*, 2712.
- [34] Uheda, K.; Hirosaki, N.; Yamamoto, Y.; Naito, A.; Nakajima, T.; Yamamoto, H. *Solid State Lett.* **2006**, *9*, H22.
- [35] Kechele, J.; Hecht, C.; Oeckler, O.; Schmidt, P.; Schnick, W. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 1288.
- [36] Piao, X.; Machida, K.; Horikawa, T.; Hanzawa, H.; Shimomura, Y.; Kijima, N. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 4592.
- [37] Xie, R.-J.; Hirosaki, N.; Suehiro, T.; Xu, F.; Mitomo, M. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 5578.
- [38] Huppertz, H. *Dissertation*, **1997**, Universität Bayreuth.
- [39] Brauer, G., *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie*, 3 ed., Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, **1975**, Vol. 1, S. 444.
- [40] Krauss, H. L.; Stach, H. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1969**, *366*, 34.

- [41] Baisch, U. *Dissertation*, **2006**, Universität München (LMU).
- [42] Köllisch, K. *Dissertation*, **2001**, Universität München (LMU).
- [43] Laska, R.; Felsch, C., *Werkstoffkunde für Ingenieure*, Friedr. Vieweg Verlagsgesellschaft mbH, Braunschweig/Wiesbaden, **1987**.
- [44] Gebhardt, E.; Fromm, E.; Benesovsky, F. *Z. für Werkstofftech.* **1972**, *4*, 197.
- [45] Holleman, A. F.; Wiberg, N., *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, deGruyter, Berlin, **1995**, S. 917.
- [46] Rannabauer, S. *Dissertation*, **2004**, Universität München (LMU).
- [47] Amemiya, Y.; Miyahara, J. *Nature* **1988**, *336*, 89.
- [48] WINXPOW, Powder Diffraction Software Package, v2.12, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt (Germany) 2005.
- [49] ORIGIN, v6.1, OriginLab Corporation, Northampton (USA) 2001.
- [50] BASREADER, v2.13a, raytest Isotopenmessgeräte GmbH, Straubenhardt (Germany) 1994.
- [51] TINA, v2.10g, raytest Isotopenmessgeräte GmbH, Straubenhardt (Germany) 1993.
- [52] X-RED, Data Reduction for STADI4 and IPDS, v1.14, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt (Germany) 1999.
- [53] X-SHAPE, Crystal Optimisation for Numerical Absorption Correction, v1.05, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt (Germany) 1999.
- [54] Sheldrick, G. M., X-PREP, v6.12, Siemens Analytical X-ray Instruments, 1996.
- [55] Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2008**, *64*, 112.
- [56] Brandenburg, K., DIAMOND, Programm for X-ray structure analysis, v3.1b, Crystal Impact GbR, Bonn (Germany) 2006.
- [57] OPUS, Programm zur Auswertung von Schwingungsspektren, v3.1, Bruker Optics GmbH, Karlsruhe (Germany) 2000.
- [58] Stadler, F. *Dissertation*, **2006**, Universität München (LMU).
- [59] INCA v4.02, Oxford Instruments Analytical Ltd., 1998-2002.
- [60] xy-Spectrometer, v0.12, Philips Research Laboratories Aachen (Germany), integriert in LabView, v7.1.1, National instruments, 2009.
- [61] Hübenthal, R., MAPLE, Programm zur Berechnung des Madelunganteils der Gitterenergie, Vers. 4., Universität Giessen, 1993.
- [62] Quelle: Gesellschaft für Unterhaltungs- und Kommunikationselektronik, *Der Markt für Consumer Electronics in Deutschland 2008*, <http://www.gfu.de/go/gfu/>.
- [63] Blasse, G.; Grabmaier, B. C., *Luminescent Materials*, Springer, Berlin, **1994**.

- [64] In Anlehnung an: Somoza, M. M., Wikimedia Commons, lizenziert unter Creative Commons-Lizenz BY-SA_2.5-de.
- [65] Butement, F. D. S. *Trans. Faraday Soc.* **1948**, *44*, 617.
- [66] Di Bartolo, B., *Luminescence of Inorganic Solids*, 1. Auflage, Plenum Press, New York, **1978**.
- [67] Höpfe, H. A. *Dissertation*, **2003**, Universität München (LMU).
- [68] Meijerink, A.; Nuyten, J.; Blasse, G. *J. Lumin.* **1989**, *44*, 19.
- [69] Blasse, G.; Brill, A. *J. Chem. Phys.* **1966**, *45*, 3327.
- [70] Schotanus, P.; Dorenbos, P.; Van Eijk, C. W. E.; Hollander, R. W. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **1989**, *284*, 531.
- [71] Schotanus, P.; Van Eijk, C. W. E.; Hollander, R. W. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **1989**, *272*, 913.
- [72] Weber, M. J. *J. Appl. Phys.* **1973**, *44*, 3205.
- [73] Weber, M. J. *Solid State Commun.* **1973**, *12*, 741.
- [74] Kammoun, S.; Kamoun M. *Phys. Status Solidi B* **2002**, *229*, 1321.
- [75] Anders T., Wikimedia Commons, lizenziert unter Creative Commons-Lizenz BY-SA_3.0-de.
- [76] Quelle: www.digitallumination.com, Stand: 18.09.2009.
- [77] Jüstel, T.; Nikol, H.; Ronda, C. *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3250; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3084.
- [78] Ronda, C. R.; Jüstel, T.; Nikol, H. *J. Alloys Comp.* **1998**, *275-277*, 669.
- [79] Yamada, H.; Suzuki, A.; Uchida, Y.; Yoshida, M.; Yamamoto, H.; Tsukuda, Y. *J. Electrochem. Soc.* **1989**, *136*, 2713.
- [80] Greskovich, C.; Duclos, S. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1997**, *27*, 69.
- [81] Quelle: www.sony.com.
- [82] Quelle: www.lumileds.com.
- [83] Quelle: www.Lightemittingdiodes.org, Stand: 18.09.2009.
- [84] Krames, M. R.; Shchekin, O. B.; Mueller-Mach, R.; Mueller, G. O.; Zhou, L.; Harbers, G.; Craford, M. G. *Journal of Display Technology* **2007**, *3*, 160.
- [85] Bechtel, H.; Schmidt, P.; Busselt, W.; Schreinemacher, B. S. *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* **2008**.
- [86] Shchekin, O. B.; Epler, J. E.; Trottier, T. A.; Margalith, T.; Steigerwald, D. A.; Holcomb, M. O.; Martin, P. S.; Krames, M. R. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 071109.
- [87] Quelle: www.lighting.philips.com, Stand: 18.09.2009.

- [88] Huppertz, H.; Schnick, W. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1997**, *53*, 1751.
- [89] Schlieper, T.; Milius, W.; Schnick, W. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 1380.
- [90] Schlieper, T.; Schnick, W. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 1037.
- [91] Oeckler, O.; Stadler, F.; Rosenthal, T.; Schnick, W. *Solid State Sci.* **2007**, *9*, 205.
- [92] Stadler, F.; Oeckler, O.; Höpfe, H. A.; Möller, M. H.; Pöttgen, R.; Mosel, B. D.; Schmidt, P.; Duppel, V.; Simon, A.; Schnick, W. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 6984.
- [93] Srinivasan, R.; Glaser, J.; Tragl, S.; Meyer, H.-J. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 479.
- [94] Srinivasan, R.; Ströbele, M.; Meyer, H.-J. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 3406.
- [95] Yamane, H.; DiSalvo, F. J. *J. Alloys Compd.* **1996**, *240*, 33.
- [96] Gál, Z. A.; Mallinson, P. M.; Orchard, H. J.; Clarke, S. J. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 3998.
- [97] Correll, S.; Oeckler, O.; Stock, N.; Schnick, W. *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3674; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3549.
- [98] Jürgens, B.; Irran, E.; Senker, J.; Kroll, P.; Müller, H.; Schnick, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10288.
- [99] Schnick, W.; Bettenhausen, R.; Götze, B.; Hoeppe, H. A.; Huppertz, H.; Irran, E.; Koellisch, K.; Lauterbach, R.; Orth, M.; Rannabauer, S.; Schlieper, T.; Schwarze, B.; Wester, F. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 902.
- [100] Gun'ko, Y. K.; Edelmann, F. T. *Comm. Inorg. Chem.* **1997**, *19*, 153.
- [101] Hashimoto, Y.; Takahashi, M.; Kikkawa, S.; Kanamaru, F. *J. Solid State Chem.* **1995**, *114*, 592.
- [102] Hashimoto, Y.; Takahashi, M.; Kikkawa, S.; Kanamaru, F. *J. Solid State Chem.* **1996**, *125*, 37.
- [103] Holsa, J.; Lamminmaki, R.-J.; Lastusaari, M.; Porcher, P.; Sailynoja, E. *J. Alloys Compd.* **1998**, *275-277*, 402.
- [104] Holsa, J.; Lamminmaki, R.-J.; Lastusaari, M.; Sailynoja, E.; Porcher, P.; Deren, P.; Streck, W. *Spectrochim. Acta, Part A*: **1998**, *54*, 2065.
- [105] Sailynoja, E.; Lastusaari, M.; Hoelsa, J.; Porcher, P. *J. Lumin.* **1997**, *72-74*, 201.
- [106] Takahashi, M.; Hashimoto, Y.; Kikkawa, S.; Kobayashi, H. *Zairyo* **2000**, *49*, 1230.
- [107] Caro, P. *J. Less-Common Met.* **1968**, *16*, 367.
- [108] Takeda, T.; Hatta, N.; Kikkawa, S. *Chem. Lett.* **2006**, *35*, 988.

- [109] Sindlinger, J.; Glaser, J.; Bettentrup, H.; Jüstel, T.; Meyer, H.-J. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 1686.
- [110] Srinivasan, R.; Tragl, S.; Meyer, H.-J. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 719.
- [111] Neukirch, M.; Tragl, S.; Meyer, H.-J. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 8188.
- [112] Reckeweg, O.; Schleid, T.; DiSalvo, F. J. *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.* **2007**, *62*, 658.
- [113] Fitzmaurice, J. C.; Hector, A. L.; Parkin, I. P. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 2435.
- [114] LaDuca, R. L.; Wolczanski, P. T. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1311.
- [115] Landskron, K.; Huppertz, H.; Senker, J.; Schnick, W. *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2713; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2643.
- [116] Krott, M.; Liu, X.; Fokwa, B. P. T.; Speldrich, M.; Lueken, H.; Dronskowski, R. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 2204.
- [117] Pagano, S. *Dissertation*, **2009**, Universität München (LMU).
- [118] Baisch, U.; Pagano, S.; Zeuner, M.; Schnick, W. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 3517.
- [119] Birmingham, J. M.; Wilkinson, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 42.
- [120] Calderazzo, F.; Pappalardo, R.; Losi, S. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1965**, *28*, 987.
- [121] Fischer, E. O.; Fischer, H. *J. Organomet. Chem.* **1966**, *6*, 141.
- [122] Fischer, H. *Dissertation*, **1965**, TU München.
- [123] Fischer, R. D.; Bielang, G., *Lanthanide and Actinide Chemistry and Spectroscopy*, American Chemical Soc., Washington, DC, **1980**, Vol. 4, S. 60.
- [124] Fischer, R. D.; Fischer, H. *J. Organomet. Chem.* **1965**, *4*, 412.
- [125] Hayes, R. G.; Thomas, J. L. *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 2521.
- [126] Baisch, U.; Pagano, S.; Zeuner, M.; Barros, N.; Maron, L.; Schnick, W. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 4785.
- [127] Kloppenburg, L.; Petersen, J. L. *Organometallics* **1996**, *15*, 7.
- [128] Alauzun, J.; Mehdi, A.; Reye, C.; Corriu, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11204.
- [129] Clifford, T., *Fundamentals of Supercritical Fluids*, Oxford University Press, Oxford, **1999**.
- [130] Leitner, W. *Chem. Unserer Zeit* **2003**, *37*, 32.
- [131] Dunetz, J. R.; Ciccolini, R. P.; Fröling, M.; Paap, S. M.; Allen, A. J.; Holmes, A. B.; Tester, J. W.; Danheiser, R. L. *Chem. Commun.* **2005**, 4465.
- [132] Atkins, Peter W., *Physikalische Chemie*, 2nd ed., VCH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, **1996**.
- [133] Subramaniam, B.; Rajewski, R. A.; Snaveley, K. *J. Pharm. Sci.* **1997**, *86*, 885.

- [134] Raveendran, P.; Ikushima, Y.; Wallen, S. L. *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 478.
- [135] Fritz, H. P. *Adv. Organomet. Chem.* **1964**, *1*, 239.
- [136] Evans, W. J.; Perotti, J. M.; Kozimor, S. A.; Champagne, T.M.; Davis, B. L.; Nyce, G. W.; Fujimoto, C. H.; Clark, R. D.; Johnston, M. A.; Ziller, J. W. *Organometallics* **2005**, *24*, 3916.
- [137] Baisch, U.; Belli Dell'Amico, D.; Calderazzo, F.; Labella, L.; Marchetti, F.; Merigo, A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 1219.
- [138] Zeuner, M.; Pagano, S.; Schnick, W. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 1524.
- [139] von Dreele, R. B.; Larson, A. C.; *General Structure Analysis System*, Los Alamos National Laboratory Report LAUR **1990**, 86.
- [140] Berger, U.; Schnick, W. *J. Alloys Comp.* **1994**, *206*, 179.
- [141] Berger, U.; Milius, W.; Schnick, W. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 2075.
- [142] Jander, G.; Spandau, H.; Addison, C. C., *Anorganische und allgemeine Chemie in flüssigem Ammoniak*, Vieweg & Sohn GmbH, Braunschweig, Teilband 1/1966.
- [143] Hadenfeldt, C.; Juza, R. *Naturwissenschaften* **1969**, *56*, 282.
- [144] Juza, R.; Hadenfeldt, C. *Naturwissenschaften* **1968**, *55*, 229.
- [145] Wang, B.; Callahan, M. J. *Cryst. Growth Des.* **2006**, *6*, 1227.
- [146] Warf, J. C. *Angew. Chem.* **1970**, *82*, 397; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1970**, *9*, 383.
- [147] Gibson, G. E.; Argo, W. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1918**, *40*, 1327.
- [148] Mesri, F. Z. *Dissertation*, **2007**, TU Darmstadt.
- [149] Steudel, R., *Chemie der Nichtmetalle*, 2. Auflage, deGruyter, Berlin, **1998**.
- [150] Jacobs, H.; Schmidt, D., High-pressure ammonolysis in solid-state chemistry, In *Current Topics in Materials Science*; Kaldis, E., Ed.; North-Holland Publishing Co.: New York, 1982; Vol. 8.
- [151] Bochniak, D. J.; Subramaniam, B. *ALCHE J.* **1998**, *44*, 1889.
- [152] Juza, R. *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 290; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1964**, *3*, 471.
- [153] Juza, R.; Jacobs, H.; Gerke, H. *Ber. Bunsen-Ges., Phys. Chem.* **1966**, *70*, 1103.
- [154] Juza, R.; Jacobs, H. *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 208; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1966**, *5*, 247.
- [155] Verneuil, A. *Ann. Chim. et Phys.* **1904**, *3*, 20.
- [156] Adekore, B.T.; Callahan, M. J.; Bouthillette, L.; Dalmau, R.; Sitar, Z. *J. Cryst. Growth* **2007**, *308*, 71.
- [157] Hashimoto, T.; Fujito, K.; Haskell, B. A.; Fini, P. T.; Speck, J. S.; Nakamura, S. *J. Cryst. Growth* **2005**, *275*, e525.

- [158] Wang, B.; Callahan, M. J.; Rakes, K. D.; Bouthillette, L. O.; Wang, S.-Q.; Bliss, D. F.; Kolis, J. W. *J. Cryst. Growth* **2006**, *287*, 376.
- [159] Jacobs, H.; Fink, U. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, *438*, 151.
- [160] Peer, W. J.; Lagowski, J. J. *J. Phys. Chem.* **1980**, *84*, 1110.
- [161] Warf, J. C.; Korst, W. L. *J. Phys. Chem.* **1956**, *60*, 1590.
- [162] Juza, R.; Schumacher, H. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1963**, *324*, 278.
- [163] Linde, G.; Juza, R. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, *409*, 191.
- [164] Stuhr, A.; Jacobs, H.; Juza, R. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1973**, *395*, 291.
- [165] Senker, J.; Jacobs, H.; Müller, M.; Press, W.; Müller, P.; Mayer, H. M.; Ibberson, R. *M. J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 931.
- [166] Hadenfeldt, C.; Jacobs, H.; Juza, R. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1970**, *379*, 144.
- [167] Linde, G.; Juza, R. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, *409*, 199.
- [168] Schmidt, P., PFL Aachen, *persönliche Mitteilung*.
- [169] Jacobs, H.; Hadenfeldt, C. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1975**, *418*, 132.
- [170] Farrusseng, D.; Schlichte, K.; Spliethoff, B.; Wingen, A.; Kaskel, S.; Bradley, J. S.; Schuth, F. *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4336; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4204.
- [171] Imamura, H.; Nuruyu, T.; Kawasaki, T.; Teranishi, K.; Sakata, Y. *Catal. Lett.* **2004**, *96*, 185.
- [172] Imamura, H.; Sakata, Y.; Tsuruwaka, Y.; Mise, S. *J. Alloys Compd.* **2006**, *408-412*, 1113.
- [173] Hartmann, H.; Fröhlich, H.; Ebert, F. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1934**, *218*, 181.
- [174] Zeuner, M.; Schmidt, P.; Schnick, W. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 2467.
- [175] Karau, F. *Dissertation*, **2007**, Universität München (LMU).
- [176] Hintze, F. *Masterarbeit*, **2009**, Universität München (LMU).
- [177] Blasse, G.; *J. Alloys Comp.* **1993**, *192*, 17.
- [178] Quelle: www.philips.com/lighting.
- [179] Kim, J. S.; Jeon, P. E.; Choi, J. C.; Park, H. L. *Solid State Commun.* **2005**, *133*, 187.
- [180] Mueller-Mach, R.; Mueller, G. O.; Krames, M. R.; Trottier, T. *IEEE J. Select. Top. Quant. Electron.* **2002**, *8*, 339.
- [181] Quelle: ROYER Signaltechnik GmbH, Pattensen, Deutschland.
- [182] Xie, R.-J.; Hirosaki, N.; Kimura, N.; Sakuma, K.; Mitomo, M. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 191101/1.
- [183] Hecht, C.; Stadler, F.; Schmidt, P.; Schmedt auf der Günne, J.; Baumann, V.; Schnick, W. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 1595.

- [184] Oeckler, O.; Kechele, J. A.; Koss, H.; Schmidt, P.; Schnick, W. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 5311.
- [185] He, X.-H.; Lian, N.; Sun, J.-H.; Guan, M.-Y. *J. Mater. Sci.* **2009**, *44*, 4763.
- [186] Höpfe, H.; Trill, H.; Mosel, B. D.; Eckert, H.; Kotzyba, G.; Pöttgen, R.; Schnick, W. *J. Phys. Chem. Solids* **2002**, *63*, 853.
- [187] Schnick, W. *Phys. Status Solidi RRL* **2009**, *3*, A113.
- [188] Schnick, W.; Huppertz, H.; Lauterbach, R. *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 289.
- [189] Qiu, J.-Y.; Tatami, J.; Zhang, C.; Komeya, K.; Meguro, T.; Cheng Y.-B. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2002**, *22*, 2989.
- [190] Li, J.; Watanabe, T.; Sakamoto, N.; Wada, H.; Setoyama, T.; Yoshimura, M. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 2095.
- [191] Zeuner, M.; Hintze, F.; Schnick, W. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 336.
- [192] Hecht, C., *persönliche Mitteilung*.
- [193] Müller-Mach, R., *Phosphor Summit*, San Diego, **2008**.
- [194] Vegard, L. *Z. Phys.* **1921**, *5*, 17.
- [195] Die Gitterparameter wurden mittels des Softwarepakets STOE WinXPOW (Stoe & Cie GmbH) verfeinert.
- [196] Mie, G. *Annalen der Physik* **1908**, *25*, 377.
- [197] Schmidt, P.; Tuecks, A.; Bechtel, H.; Wiechert, D.; Mueller-Mach, R.; Mueller, G. O.; Schnick, W. *Proc. SPIE* **2008**, *7058*, 70580L.
- [198] Jermann, F.; Zachau, M. , DE102006011453, A1, **2006** , Patent-Treuhand-Gesellschaft für elektrische Glühlampen mbH, München, Deutschland, .
- [199] Rauch, P. E.; Simon, A. *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1505; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1519.
- [200] Kanatzidis, M. G.; Pöttgen, R.; Jeitschko, W. *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7156; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *43*, 6996.
- [201] Kawamura, F.; Ogura, T.; Imade, M.; Yoshimura, M.; Kitaoka, Y.; Mori, Y.; Sasaki, T. *Mater. Lett.* **2008**, *62*, 1048.
- [202] Wörle, M.; Nesper, R.; Mair, G.; von Schnering, H. G. *Solid State Sci.* **2007**, *9*, 459.
- [203] Massalski, T. B., *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2 ed., Scott, W. W., Jr.; ASM International, Ohio, **1990**.
- [204] Vajenine, G. V. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5146.
- [205] Pulham, R. J.; Hubberstey, P. *J. Nucl. Mater.* **1983**, *115*, 239.
- [206] Jacobs, H.; Mengis, H. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1993**, *30*, 45.

- [207] Orth, M.; Schnick, W. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1426.
- [208] Pagano, S.; Zeuner, M.; Hug, S.; Schnick, W. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 1579.
- [209] Bhamra, M. S.; Fray, D. J. *J. Mater. Sci.* **1995**, 30, 5381.
- [210] Yamane, H.; Kikkawa, S.; Koizumi, M. *Solid State Ionics* **1987**, 25, 183.
- [211] Anderson, A. J.; Blair, R. G.; Hick, S. M.; Kaner R. B. *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 1318.
- [212] Dadd, A. T.; Hubberstey, P. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1982**, 2175.
- [213] Hubberstey, P.; Roberts, P. G. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 667.
- [214] Bailey, M. S.; DiSalvo, F. J. *J. Alloys Comp.* **2006**, 417, 50.
- [215] Park, D. G.; Gál, Z. A.; DiSalvo F. J. *J. Solid State Chem.* **2003**, 172, 166.
- [216] Pagano, S.; Lupart, S.; Zeuner, M.; Schnick, W. *Angew. Chem.* **2009**, 121, 6453; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 6335.
- [217] Franke, P.; Neuschütz, D., *Binary Systems. Part 5: Binary Systems Supplement 1, 19B5*, Springer Verlag, Berlin, **2007**.
- [218] Eckerlin, P.; Rabenau, A.; Nortmann, H. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1967**, 353, 113.
- [219] Wintenberger, M.; Marchand, R.; Maunaye, M. *Solid State Commun.* **1977**, 21, 733.
- [220] Endo, T.; Sato, Y.; Takizawa, H.; Shimada, M. *J. Mater. Sci. Lett.* **1992**, 11, 424.
- [221] O'Keeffe, M. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **1992**, 48, 670.
- [222] Marezio, M.; Remeika, J. P.; Dernier, P. D. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1969**, 25, 965.
- [223] Ross, N. L.; Angel, R. J. *J. Solid State Chem.* **1991**, 90, 27.
- [224] Eisenmann, B.; Jakowski, M.; Schaefer, H. *Mater. Res. Bull.* **1982**, 17, 1169.
- [225] Lupart, S. *Masterarbeit*, **2008**, Universität München (LMU).
- [226] Hatfield, G. R.; Li, B.; Hammond, W. B.; Reidinger, F.; Yamanis, J. *J. Mater. Sci.* **1990**, 25, 4032.
- [227] Egerton, R. F., *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron microscope*, 2 ed., Plenum Press, New York, **1996**.
- [228] Mauchamp, V.; Boucher, F.; Ouvrard, G.; Moreau, P. *Phys. Rev. B* **2006**, 74, 115106/1.
- [229] Inoue, Z.; Mitomo, M.; Ii, N. *J. Mater. Sci.* **1980**, 15, 2915.
- [230] Gaudé, J.; Lang, J.; Louër, D. *Rev. Chim. Minér.* **1983**, 20, 523.
- [231] Schlieper, T.; Schnick, W. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 1535.
- [232] Woike, M.; Jeitschko, W. *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 5105.
- [233] Huppertz, H.; Schnick, W. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 371.

- [234] Huppertz, H.; Schnick, W. *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2115; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1983.
- [235] Li, Y. Q.; Fang, C. M.; deWith, G.; Hintzen, H. T. *J. Solid State Chem.* **2004**, *177*, 4687.
- [236] Schmolke, C.; Bichler, D.; Johrendt, D.; Schnick, W. *Solid State Sci.* **2009**, *11*, 389.
- [237] Lissner, F.; Schleid, T. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 2226.
- [238] Clarke, S. J.; DiSalvo, F. J. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1143.
- [239] Lupart, S., *unveröffentlicht*.
- [240] Liebau, F., *Structural Chemistry of Silicates*, Springer, Berlin, **1985**, p.80 ff.
- [241] Schnick, W.; Lücke, J. *J. Solid State Chem.* **1990**, *87*, 101.
- [242] Huppertz, H.; Schnick, W. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 212.
- [243] Höpfe, H. A.; Kotzyba, G.; Pöttgen, R.; Schnick, W. *J. Solid State Chem.* **2002**, *167*, 393.
- [244] Ottinger, F.; Nesper, R. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 1597.
- [245] Lang, J.; Charlot, J.-P. *Rev. Chim. Minér.* **1970**, *7*, 121.
- [246] Lieb, A.; Kechele, J. A.; Kraut, R.; Schnick, W. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 166.
- [247] Sheldrick, G. M. *SADABS, Multi-Scan Absorption Correction*, Version 2; University of Göttingen: Göttingen, Germany, 2001.
- [248] Schnick, W.; Schultz-Coulon, V. *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 308; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 280.
- [249] Schultz-Coulon, V.; Schnick, W. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 69.
- [250] Schartau, W.; Hoppe, R. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, *408*, 60.
- [251] Jansen, M.; Hoppe, R. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, *408*, 75.
- [252] Klemm, W.; Winkelmann, G. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1956**, *288*, 87.
- [253] Rau, R. C. *Acta Crystallogr.* **1966**, *20*, 716.
- [254] Lueken, H., *Magnetochemistry*, Teubner, Stuttgart, **1999**.
- [255] Shafer, M. *J. Appl. Phys.* **1965**, *36*, 1145.
- [256] McGuire, T.; Shafer, M. *J. Appl. Phys.* **1964**, *35*, 984.
- [257] Sanchez, J. P.; Friedt, J. M.; Bärnighausen, H.; van Duyneveld, A. J. *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 408.
- [258] Gerth, G.; Kienle, P.; Luchner, K. *Phys. Lett. A* **1968**, *27*, 557.
- [259] Sanchez, J. P.; Malki, M.; Friedt, J. M.; Bärnighausen, H. *Hyperfine Interact.* **1986**, *28*, 811.
- [260] Bärnighausen, H. *persönliche Mitteilung*.

- [261] Furuuchi, F.; Wakeshima, M.; Hinatsu, Y. *J. Solid State Chem.* **2004**, *177*, 3853.
- [262] Grossholz, H.; Hartenbach, I.; Kotzyba, G.; Pöttgen, R.; Trill, H.; Mosel, B. D.; Schleid, T.; *J. Solid State Chem.* **2009**, *submitted*.
- [263] Jakubcová, P.; Johrendt, D.; Sebastian, C. P.; Rayaprol, S.; Pöttgen, R. *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.* **2007**, *62*, 5.
- [264] Jakubcová, P.; Schappacher, F. M.; Pöttgen, R.; Johrendt, D. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 759.
- [265] Gonze, X.; Beuken, J.-M.; Caracas, R.; Detraux, F.; Fuchs, M.; Rignanese, G.-M.; Sindic, L.; Verstraete, M.; Zerah, G.; Jollet, F.; Torrent, M.; Roy, A.; Mikami, M.; Ghosez, P.; Raty, J.-Y.; Allan, D. C. *Comput. Mater. Sci.* **2002**, *25*, 478.
- [266] Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.
- [267] Blaha, P.; Schwarz, K.; Madsen, G. K. H.; Kvasnicka, D.; Luitz, J. *WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, Techn. Universität Wien: Austria, 2001.
- [268] Novak, P.; Kunes, J.; Chaput L.; Pickett, W. E. *Phys. Status Solidi B* **2006**, *243*, 563.
- [269] Sedlmaier, S. *persönliche Mitteilung*.
- [270] Oeckler, O. *persönliche Mitteilung*.
- [271] Barnes, A. J. D.; Prior, T. J.; Francesconi, M. G. *Chem. Commun.* **2007**, *44*, 4638.
- [272] Pagano, S.; Oeckler, O.; Schröder, T.; Schnick, W. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2678.
- [273] Hecht, C., *unveröffentlicht*.
- [274] Duan, C. J.; Wang, X. J.; Otten, W. M.; Delsing, A. C. A.; Zhao, J. T.; Hintzen, H. T. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 1597.
- [275] Gopalakrishnan, P. S.; Lakshminarasimhan, P. S. *J. Mater. Sci. Lett.* **1993**, *12*, 1422.
- [276] Garcia, R.; Ren, B.; Thomas, A. C.; Ponce, F. A. *J. Alloys Comp.* **2009**, *467*, 611.
- [277] Eisenmann, B.; Riekel, C.; Schäfer, H.; Weiss, A. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1970**, *372*, 325.
- [278] Evers, J.; Oehlinger, G.; Weiss, A. *J. Less-Common Met.* **1978**, *60*, 249.
- [279] Preimesser, A. *Forschungsbericht*, **2008**, Universität München (LMU).
- [280] Chou, S.-C. *Practical Training Report*, **2008**, Masterstudiengang Advanced Materials Science, Universität München (LMU).
- [281] Pelton, A., *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2 ed., Scott, W. W., Jr.; ASM International, Ohio, 1990, 587.
- [282] Matthes, P. *Bachelorarbeit*, **2008**, Universität München (LMU).
- [283] Wachsmann, C.; Jacobs, H. *J. Alloys Comp.* **1992**, *190*, 113.

-
- [284] Messer, C. E.; Eastman, J. C.; Mers, R. G.; Maeland, A. J. *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 776.
- [285] Schmiechen, S. *Bachelorarbeit*, **2008**, Universität München (LMU).
- [286] Narayan, R.; Ramaseshan, S. *J. Phys. Chem. Solids* **1978**, *39*, 1287.
- [287] Gudat, A.; Haag, S.; Kniep, R.; Rabenau, A. *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.* **1990**, *45*, 111.

14 Lebenslauf

| | |
|--------------------------|--|
| 25.01.1981 | Geboren in München Staatsangehörigkeit: Deutsch Familienstand: ledig |
| 1987 - 1991 | Konrad-Celtis-Grundschule in München |
| 1991 - 2000 | Klenze-Gymnasium München |
| 2000 | Allgemeine Hochschulreife |
| 2000 - 2001 | Zivildienst in der Chirurgischen Polyklinik A, Klinikum Großhadern |
| Oktober 2001 - 2006 | Studium der Chemie an der Ludwig-Maximilians- Universität München (Bachelor/Master-Studiengang Chemie/Biochemie) |
| Mai 2006 - November 2006 | Anfertigung der Masterarbeit bei Prof. Dr. W. Schnick mit dem Thema: „Darstellung von stickstoffhaltigen Lanthanoid-Precursoren sowie deren Umsetzungen mit CO ₂ ; Pyrolyse und Anwendungen in Festkörper- reaktionen“ |
| seit Dezember 2006 | Anstellung als wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. W. Schnick am Lehrstuhl für anorganische Festkörperchemie (Ludwig-Maxi- milians-Universität München) mit dem Ziel einer Promotion über das Thema: „Molekulare Precursoren und neue Synthesestrategien zu Nitridosilicaten und deren Verwendung für phosphor-konvertierte LEDs“. |