

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

**Neue Hochdruckphasen der Nitrido- und  
Oxonitridosilicate und verwandter binärer Nitride**

**Dipl.-Min. Cordula Braun  
aus  
Osnabrück  
2010**

Erklärung:

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

Ehrenwörtliche Versicherung:

Diese Dissertation wurde selbständig, ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, den 16.08.2010

.....

Dissertation eingereicht am 16.08.2010

1. Gutachter                      Prof. Dr. W. Schnick

2. Gutachter                      Prof. Dr. D. Johrendt

Mündliche Prüfung am                      10.09.2010

meiner Mutter & Mora

# Danksagung

Herrn Prof. Dr. W. Schnick möchte ich für die Überlassung des sehr vielfältigen Themas, für die große Freiheit beim Setzen der Schwerpunkte und der Gestaltung der Forschung und die Möglichkeit, die Arbeitsgruppe auf zahlreichen DFG-Kolloquien und internationalen Tagungen zu vertreten, sehr herzlich danken.

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

Für die Strahlzeiten an der ERSF (Grenoble) und am Desy in Hamburg bedanke ich mich sehr herzlich für die Unterstützung und den Einsatz bei:

Mohamed Mezouar, Gaston Garbarino, Axel Kaprolat, Alexandra Friedrich, Bayarjargal Lkhamsuren, Saskia Börger, Michael Hanfland, Ulrich Schwarz, Katrin Mayer, Anke Börger, Christian Lathe und Michael Wehber.

Für die Messung von Einkristallen möchte ich mich bei Herrn Thomas Miller bedanken und bei Herrn Oliver Oeckler dafür, daß er einem scheinbar hoffnungslosen Datensatz noch sinnvolle Informationen entlocken konnte.

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation, die in das Schwerpunktprojekt SPP 1236 der Deutschen Forschungsgemeinschaft eingegliedert war, kam es zu einer großen Anzahl von Kooperationen. Bei allen Kooperationspartnern möchte ich mich sehr herzlich für die gute Zusammenarbeit bedanken. Im Einzelnen sind zu nennen:

Alexandra Friedrich, Bayarjargal Lkhamsuren (Universität Frankfurt); Reinhard Boehler, Beate Schwager, Mikhail Eremets, Hans-Georg Musshoff (MPI Mainz); Alexander Moewes, Teak Boyko (Universität Saskatoon); Ulrich Schwarz, Katrin Mayer, Peter Höhn (MPI Dresden); Dan Frost, Leonid Dubrowinski (Bayr. Geoinstitut); Peter J. Schmidt, Andreas Tücks (Philips Aachen); Gerhard Miehe (TU Darmstadt); Isabel Kinski (IKTS Dresden); Marcus Schwarz und Edwin Kroke (TU Bergakademie Freiberg).

Für seine stete Diskussionsbereitschaft mit hervorragenden Ideen und seinen Einsatz am TEM möchte ich Herrn Gerhard Miehe auf das Herzlichste danken!

Für die Unterstützung in allen technischen Belangen möchte ich Herrn Klinger und seinem Team in der Glaswerkstatt sehr danken, wie auch Herrn Ober und seinen Mitarbeitern in der technischen Werkstatt.

Herrn Christian Minke möchte ich für die EDX-Messungen meinen Dank sagen, wie auch Herrn Johann Kecht für die Raman-Messungen.

Der Computer, das fremde und vorallem störanfällige Wesen. Hier war Herr Wolfgang Wünschheim immer zur Stelle, wenn es mal „brannte“. Danke!

Ein besonderer Dank gilt meinen Praktikantinnen Saskia Börger und Anke Großer, die mit großem Interesse und Engagement meine Forschung mitgetragen haben und mit mir bei meinen Strahlzeiten durch dick und dünn gegangen sind. Ebenso danke

ich Herrn Constantin von Schirnding für seinen Einsatz im Rahmen seines freiwilligen Praktikums.

Herrn Thomas Brunner danke ich für Rat und Tat in allen L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X- und sonstigen Fragen.

Bei Sophia Makowski, die mir eine sehr liebgewonnene Labornachbarin ist, möchte ich „vielen Dank“ sagen für ein stets offenes Ohr und das Korrekturlesen meiner Arbeit.

Bei meinen Laborkollegen des D2.106 möchte ich mich sehr herzlich für die angenehme Atmosphäre und das gute Arbeitsklima bedanken, wie auch bei allen Angehörigen der Arbeitskreise Schnick, Lotsch, Müller-Buschbaum, Oeckler, Schmedt auf der Günne, Johrendt und Huppertz.

Ganz besonders herzlich möchte ich meiner Mutter danken, die mit großem Einsatz dafür gesorgt hat, daß wir beide die letzten Jahre die Nase über Wasser gehalten haben und sie mir so meine Doktorarbeit ermöglicht hat.





**If „ A snowflake is a letter to us from the sky “, then  
“ a diamond is a letter to us from the depths, and a  
letter more worth reading , since we can visit the sky.”**

*Sir Charles Frank*

Diese Arbeit wurde in der bis 1996 gültigen Rechtschreibung verfaßt.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Präparative Methoden</b>	<b>9</b>
2.1	Glovebox . . . . .	9
2.2	Hochfrequenzofenanlage . . . . .	9
2.2.1	Aufbau und Funktionsweise . . . . .	9
2.2.2	Kombinierte Vollglasvakuum-Schutzgasanlage . . . . .	10
2.2.3	Durchführung von Synthesen im HF-Ofen . . . . .	10
2.3	Synthesen bei hohem Druck . . . . .	11
2.3.1	Hochdruckexperimente mit der Multianvil-Pressenach Walker . . . . .	12
2.3.1.1	Aufbau und Funktionsweise . . . . .	12
2.3.1.2	Assembly Variationen . . . . .	14
2.3.1.3	Präparation des Experiments . . . . .	15
2.3.1.4	Ausbau der Probe . . . . .	19
2.3.2	Hochdruckpressen am Synchrotron . . . . .	20
2.3.2.1	MAX 80 . . . . .	20
2.3.3	Experimentielle Gefahren beim Arbeiten mit der Hochdruckpresse . . . . .	24
2.4	Die Diamantstempelzelle . . . . .	25
2.4.1	Auswahl der Diamanten . . . . .	26
2.4.2	Diamantsitze . . . . .	27
2.4.3	Dichtungsmaterialien . . . . .	28
2.4.4	Auswahl des Druckmediums . . . . .	29
2.4.5	Druckmessung . . . . .	30
2.4.6	Druckerzeugende Mechanismen . . . . .	34
2.4.7	Entwicklung der verschiedenen Diamantstempelzelltypen . . . . .	34
2.4.8	Die Membran-Diamantstempelzelle . . . . .	36
2.4.9	Die Boehler-Almax-Diamantstempelzelle . . . . .	36
2.4.10	Zusammenbau und Justieren der Diamantstempelzelle . . . . .	38
2.4.11	Arbeiten mit der Diamantstempelzelle . . . . .	40
2.4.11.1	Vorbereitung der Dichtungen . . . . .	40
2.4.11.2	Probenpräparation . . . . .	43
2.4.11.3	Laden der Diamantstempelzelle . . . . .	43
2.4.11.4	Gasladen der Diamantstempelzelle . . . . .	44
2.4.12	Heizen der Diamantstempelzelle . . . . .	45
<b>3</b>	<b>Analytische Untersuchungsmethoden</b>	<b>51</b>
3.1	Strukturuntersuchungen mit Röntgenbeugung . . . . .	51
3.1.1	Röntgenstrahlung . . . . .	51

3.1.2	Pulverdiffraktometrie . . . . .	52
3.1.3	Einkristallstrukturanalyse . . . . .	52
3.1.4	Das Synchrotron . . . . .	53
3.1.4.1	Einführung . . . . .	53
3.1.4.2	Synchrotronstrahlung . . . . .	53
3.1.4.3	Deutsches Elektronen Synchrotron (DESY) . . . . .	56
3.1.4.4	Die Europäische Synchrotronstrahlungsquelle (ESRF-European Synchrotron Radiation Facility) . . . . .	57
3.1.4.5	Energiedispersive Röntgenbeugung bei hohem Druck . . . . .	59
3.2	Energiedispersive Röntgenmikroanalyse und Rasterelektronenmikroskopie	62
3.3	Untersuchung der Lumineszenzeigenschaften . . . . .	62
3.4	Gitterenergetische Berechnungen (MAPLE) . . . . .	62
3.5	Kreisklassenspektren (Topolan) . . . . .	63
<b>4</b>	<b>Neue Hochdruckphasen der Nitridosilicate</b>	<b>65</b>
4.1	HP-Ca <sub>2</sub> Si <sub>5</sub> N <sub>8</sub> – Optimierung der Materialeigenschaften mittels Hochdruck	65
4.1.1	Synthese . . . . .	66
4.1.2	Röntgenographische Charakterisierung . . . . .	66
4.1.2.1	Einkristallstrukturanalyse . . . . .	66
4.1.2.2	Rietveld-Verfeinerung des Strukturmodells anhand von Röntgenpulverdaten . . . . .	66
4.1.3	Kristallstrukturbeschreibung . . . . .	67
4.1.4	Vergleich mit Ca <sub>2</sub> Si <sub>5</sub> N <sub>8</sub> . . . . .	70
4.1.5	Untersuchung der Lumineszenzeigenschaften . . . . .	73
4.2	HP-CaSiN <sub>2</sub> – ein neues Hochdrucknitridosilicat . . . . .	80
4.2.1	Synthese . . . . .	80
4.2.2	Röntgenographische Charakterisierung . . . . .	81
4.2.2.1	Rietveld-Verfeinerung des Strukturmodells anhand von Röntgenpulverdaten . . . . .	81
4.2.3	Kristallstrukturbeschreibung . . . . .	88
4.2.4	Vergleich mit CaSiN <sub>2</sub> und KGaO <sub>2</sub> . . . . .	89
<b>5</b>	<b>Zugang zu neuen Bariumoxonitridosilicaten unter Hochdruck</b>	<b>99</b>
5.1	Ba <sub>3</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>12</sub> N <sub>2</sub> – Hochdruck als neuer Syntheseweg . . . . .	100
5.1.1	Synthese . . . . .	100
5.1.2	Röntgenographische Charakterisierung . . . . .	100
5.1.2.1	Rietveld-Verfeinerung des Strukturmodells anhand von Röntgenpulverdaten . . . . .	100
5.1.2.2	Einkristallstrukturanalyse . . . . .	101
5.1.3	Kristallstrukturbeschreibung . . . . .	101
5.1.4	Untersuchung der Lumineszenzeigenschaften . . . . .	107
5.2	BaSi <sub>4</sub> O <sub>6</sub> N <sub>2</sub> – neue Strukturen unter Hochdruck . . . . .	108
5.2.1	Synthese . . . . .	110
5.2.2	Röntgenographische Charakterisierung . . . . .	110
5.2.2.1	Rietveld-Verfeinerung des Strukturmodells anhand von Röntgenpulverdaten . . . . .	110

5.2.3	Kristallstrukturbeschreibung . . . . .	111
5.3	<i>Ex situ</i> und <i>in situ</i> Hochdruck- und Hochtemperaturverhalten von $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2$ und $\text{BaSi}_4\text{O}_6\text{N}_2$ . . . . .	114
<b>6</b>	<b>Hochdruckverhalten der binären Nitride <math>\text{M}_3\text{N}_2</math> (M = Ca, Mg)</b>	<b>119</b>
6.1	$\gamma\text{-Ca}_3\text{N}_2$ – eine neue Hochdruck-Modifikation im <b>Anti-<math>\text{Th}_3\text{P}_4</math></b> -Typ . . .	120
6.1.1	Hochdrucksynthese . . . . .	121
6.1.2	Röntgenographische Charakterisierung . . . . .	122
6.1.2.1	Rietveld-Verfeinerung des Strukturmodells anhand von Röntgenpulverdaten . . . . .	122
6.1.3	Kristallstrukturbeschreibung . . . . .	124
6.1.4	Vergleich mit $\alpha\text{-Ca}_3\text{N}_2$ und $\beta\text{-Ca}_3\text{N}_2$ . . . . .	131
6.2	HP-Mg – $\text{Mg}_3\text{N}_2$ als Precursor für eine neue metastabile Hochdruck-Modifikation . . . . .	139
6.2.1	Hochdrucksynthese . . . . .	139
6.2.2	Röntgenographische Charakterisierung . . . . .	139
6.2.2.1	Rietveld-Verfeinerung des Strukturmodells anhand von Röntgenpulverdaten . . . . .	139
6.2.3	Kristallstrukturbeschreibung . . . . .	142
6.2.4	Verhalten und Eigenheiten von Metallen unter hohem Druck im Allgemeinen und von Mg im Besonderen . . . . .	143
<b>7</b>	<b><i>Ex situ</i> und <i>in situ</i> Hochdruck- und Hochtemperaturverhalten der Nitrido-/Oxonitridosilicate und von <math>\text{Si}_3\text{N}_4</math></b>	<b>147</b>
7.1	Experimentelle Besonderheiten beim Arbeiten mit Nitrido- und Oxonitridosilicaten . . . . .	152
<b>8</b>	<b>Diskussion und Ausblick</b>	<b>155</b>
8.1	Hochdruckphasen der Nitridosilicate . . . . .	155
8.2	Ba-Oxonitridosilicate . . . . .	157
8.3	Binäre Nitride $\text{M}_3\text{N}_2$ (M = Ca, Mg) . . . . .	159
8.4	$\text{Si}_3\text{N}_4$ . . . . .	162
<b>9</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>163</b>
9.1	HP- $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ . . . . .	163
9.2	HP- $\text{CaSiN}_2$ . . . . .	164
9.3	$\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2$ . . . . .	165
9.4	$\text{BaSi}_4\text{O}_6\text{N}_2$ . . . . .	167
9.5	$\gamma\text{-Ca}_3\text{N}_2$ . . . . .	168
9.6	HP-Mg . . . . .	170
9.7	<i>Ex situ</i> und <i>in situ</i> Hochdruck- und Hochtemperaturverhalten der Nitrido-/Oxonitridosilicate und von $\text{Si}_3\text{N}_4$ . . . . .	171
<b>10</b>	<b>Summary</b>	<b>173</b>
10.1	HP- $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ . . . . .	173
10.2	HP- $\text{CaSiN}_2$ . . . . .	174

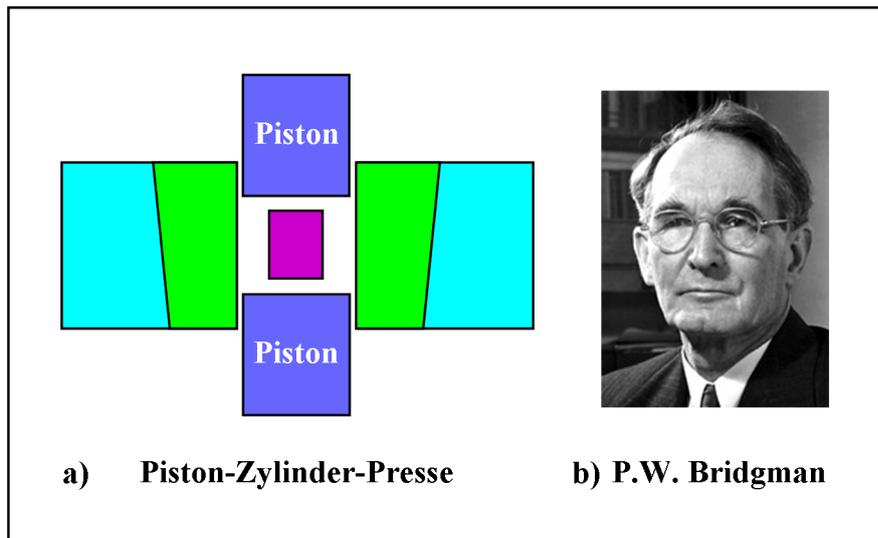
10.3	$\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2$ . . . . .	175
10.4	$\text{BaSi}_4\text{O}_6\text{N}_2$ . . . . .	177
10.5	$\gamma\text{-Ca}_3\text{N}_2$ . . . . .	178
10.6	HP-Mg . . . . .	179
10.7	<i>Ex situ</i> und <i>in situ</i> high-pressure/high-temperature behaviour of the nitrido-/oxonitridosilicates and $\text{Si}_3\text{N}_4$ . . . . .	180
<b>11</b>	<b>Anhang</b>	<b>183</b>
11.1	Abkürzungsverzeichnis . . . . .	183
11.2	Synthesevorschriften HF-Ofen und Multianvil-Pressen . . . . .	186
11.2.1	$\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ . . . . .	186
11.2.2	HP- $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ . . . . .	186
11.2.3	$\text{CaSiN}_2$ . . . . .	186
11.2.4	HP- $\text{CaSiN}_2$ . . . . .	187
11.2.5	Hochdrucksynthese von $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2$ . . . . .	187
11.2.6	$\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ . . . . .	187
11.2.7	HF-Ofensynthese von $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2$ . . . . .	188
11.2.8	$\text{BaSi}_4\text{O}_6\text{N}_2$ . . . . .	188
11.2.9	Synthese von $\alpha$ - und $\beta$ - $\text{Ca}_3\text{N}_2$ . . . . .	188
11.2.10	$\gamma\text{-Ca}_3\text{N}_2$ . . . . .	188
11.2.11	Synthese von HP-Mg . . . . .	189
11.3	Justageanleitung der Boehler-Almax-Diamantstempelzelle . . . . .	190
11.4	Laserlochbohrung . . . . .	192
11.5	Anleitung für den Gaslader . . . . .	194
11.6	Tagungsbeiträge . . . . .	196
11.7	Publikationsliste . . . . .	199
11.8	CSD-Nummern . . . . .	200
11.9	Lebenslauf . . . . .	201
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>203</b>

# 1 Einleitung

Hochdruck eröffnet neue Dimensionen sowohl in der Grundlagenforschung als auch in der Materialwissenschaft und gewährt somit einen tieferen Einblick in die Natur der Materie und ihre Eigenschaften unter extremen Bedingungen [1–3]. Der prinzipielle Effekt von Hochdruck ist die Reduktion des Volumens und die damit korrespondierende Verkürzung der mittleren interatomaren Abstände, allerdings nur bei gleichbleibender Kristallstruktur. Bei hochdruckbedingten Phasenumwandlungen kann es aber auch zu einer Zunahme der Koordinationszahl und einer Verlängerung der mittleren Abstände kommen (Druck-Abstands-Paradoxon) [4]. Diese hochdruckbedingten strukturellen Änderungen resultieren in zahlreichen Veränderungen der chemischen und physikalischen Materialeigenschaften. Auch auf das Gebiet der anorganischen Festkörperchemie hat die Hochdrucksynthese einen nachhaltigen Einfluß ausgeübt und ein weites Feld an neuen Materialien und Modifikationen eröffnet. Heutzutage sind die wichtigsten Anwendungen für Hochdruck das geologische und geophysikalische Interesse an den Zusammenhängen im Erdinneren [5], die Auswirkungen von Druck auf Lebewesen [6] und die Charakterisierung neuer Hochdruckverbindungen und ihrer Materialeigenschaften [1–3, 7–11].

Ihren Anfang nahm die moderne Hochdruckforschung mit den Pionierarbeiten von Percy W. Bridgman. Sein Interesse galt der Druckabhängigkeit von verschiedenen physikalischen Eigenschaften, wobei er aber schon die Relevanz für die Festkörperchemie erkannte. Seine Erfindung der Piston-Zylinder-Pressen gilt nach wie vor als Meilenstein und mündete 1914 in der Entdeckung des schwarzen Phosphors, wofür er 1946 den Nobelpreis erhielt [12] (siehe Abbildung 1.1).

Diese Entdeckung begründete das neue Gebiet der Hochdruckforschung und zog zahlreiche Entwicklungen von Hochdruckapparaturen, wie die Multianvil-Pressen oder schließlich die Diamantstempelzelle, nach sich. Weiteren Aufschwung erhielt die Hochdruckforschung durch die erste Diamantsynthese [14–16] und leitete die Suche nach weiteren superharten Materialien [9, 17] ein. Die Entdeckung von c-BN [18] mit seiner sehr hohen thermischen Stabilität und seiner großen Härte brachte für die Industrie einen exzellenten Hartstoff hervor. Synthetischer Diamant und c-BN [18–20] sind immer noch das Mittel der Wahl, wenn es um die Formgestaltung von harten Metallen und Keramiken geht und sind aus den industriellen Anwendungsprozessen nicht mehr wegzudenken. c-BC<sub>2</sub>N [21, 22] gilt nach Diamant als das zweithärteste Material und HP-Bor [23–25] nimmt den Platz des zweithärtesten Elements ein. Superharte Materialien definieren sich durch eine Vickershärte mit  $H_v > 40$  GPa. Doch dies ist nicht die einzige Eigenschaft. Sie zeichnen sich überdies noch durch hohe Kompressions- und Scherfestigkeit, großes Bulkmodul, hohen Schmelzpunkt, chemische Widerstandsfähigkeit und hohe thermische Leitfähigkeit aus. Diese Kombination von Eigenschaften prädestinieren sie für eine Reihe von Anwendungen [26]. Die während der letzten Dekade



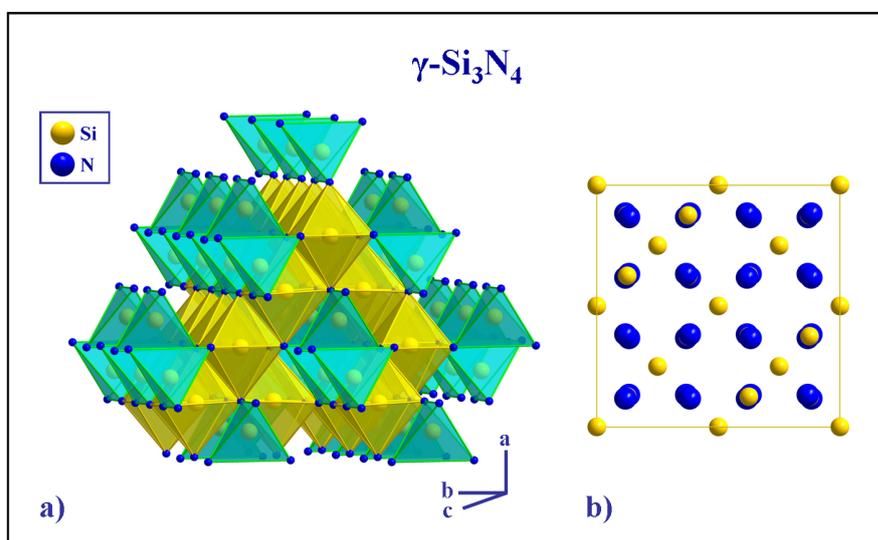
**Abbildung 1.1:** a) Piston-Zylinder-Pressen, b) P.W. Bridgman [13].

erreichten Fortschritte in der Hochdrucktechnik haben zu einer enormen Verbreiterung des Anwendungsspektrums geführt. Neue Diamantstempelzelltypen erlauben eine größere Bandbreite an Experimenten, und Speicherringe der dritten Generation haben die Einsatzmöglichkeiten von Röntgenexperimenten signifikant erweitert. Diese technischen Erneuerungen ermöglichen eine deutlich höhere Kompression der synthetisierten Materialien, und der daraus resultierende beachtliche Dichtezuwachs führt unweigerlich zu neuen und meist unerwarteten Effekten. Die nun möglich gewordenen *in situ* Untersuchungen mit der Diamantstempelzelle haben dazu geführt, daß die Phasendiagramme einiger Elemente und Verbindungen erneut auf den Prüfstand kamen und teilweise erstaunliche Ergebnisse zu Tage brachten [27–34]. Hoch komprimierte Festkörper weisen eine Vielzahl von ungewöhnlichen Phänomenen auf, wie z.B. die Umwandlung vom metallischen Leiter zum Isolator [35–38], elektronisch isostrukturelle Übergänge [39], unerwartetes Schmelzverhalten [40, 41], druckinduzierte Amorphisierung [42–46] und inkommensurable [47] wie auch Wirt-Gast-Strukturen [48–50]. Supraleitendes Verhalten war ursprünglich nur für einige wenige Elemente und Verbindungen bekannt. Unter Hochdruckbedingungen konnte dies auf sehr viele Verbindungsklassen und Elemente ausgeweitet werden, so daß man nun von einem „supraleitenden Periodensystem“ sprechen kann, das auch Edelgase und ionische Verbindungen wie CsI [38, 51] beinhaltet [8, 37, 52–56]. Mit  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{m-1}\text{Cu}_m\text{O}_{2m+2+\delta}$  konnte bei 30 GPa der Supraleiter mit der bis jetzt höchsten Sprungtemperatur von  $T_c = 164$  K gefunden werden [57].

Ebenfalls erstaunlich ist das neuerdings entdeckte festkörperchemische Verhalten der Leichtelement-„Gas“-Moleküle wie  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}$ , die unter extremen Bedingungen polymere kovalent gebundene Festkörper oder ionische Strukturen hervorbringen. Ein ganz herausragendes Beispiel hierfür ist die Synthese von polymerem Stickstoff (110 GPa, 2000 K), bei dem statt der üblichen Dreifachbindung zwischen den Atomen nur eine kovalente Einfachbindung pro Atom vorherrscht [58, 59]. Auch Metalle, unter Normalbedingungen durch einfache Strukturen charakterisiert, zeigen unter hohen Drücken und Temperaturen ein sehr komplexes Phasenverhalten [23–25, 47, 60, 61].

Dieses Ausbilden neuer Strukturen führt auch zu einem besseren Verständnis der Metalldeformation in hoch beanspruchten Materialien.

Die Nitride bilden eine weitere Klasse von technologisch bedeutsamen Materialien [62]. Sie beinhalten halbmetallische Übergangsmetallnitride und Nitride der Elementgruppen III (B, Al, Ga, In) und IV (Si, Ge) [11, 62–64]. Auch wenn dieses Forschungsgebiet schon einige wichtige Verbindungen hervorgebracht hat [11], so ist es noch lange nicht erschöpft [65]. Die Entdeckung des Spinellnitrides  $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$  [66, 67], bei dem zum ersten Mal Silicium nicht nur in Form von  $\text{SiN}_4$ -Tetraedern, sondern auch sechsfach koordiniert ( $\text{Si}^{[6]}$ ) vorliegt (siehe Abbildung 1.2), war bahnbrechend. Diese Erhöhung der Koordinationszahl brachte auch herausragende Materialeigenschaften mit sich, wie z.B. eine Vickershärte von  $H_v = 30 - 43$  GPa [66, 68]. Inzwischen wird es im industriellen Maßstab mittels Schockwellen-Synthese hergestellt. Den Grundstein hierfür legten die Arbeiten von *Sekine et al.* [69–71].



**Abbildung 1.2:**  $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$ : a) Struktur aus  $\text{SiN}_4$ -Tetraedern (türkis) und  $\text{SiN}_6$ -Oktaedern (gelb), b) Projektion einer Elementarzelle entlang einer der kubischen Kristallachsen.

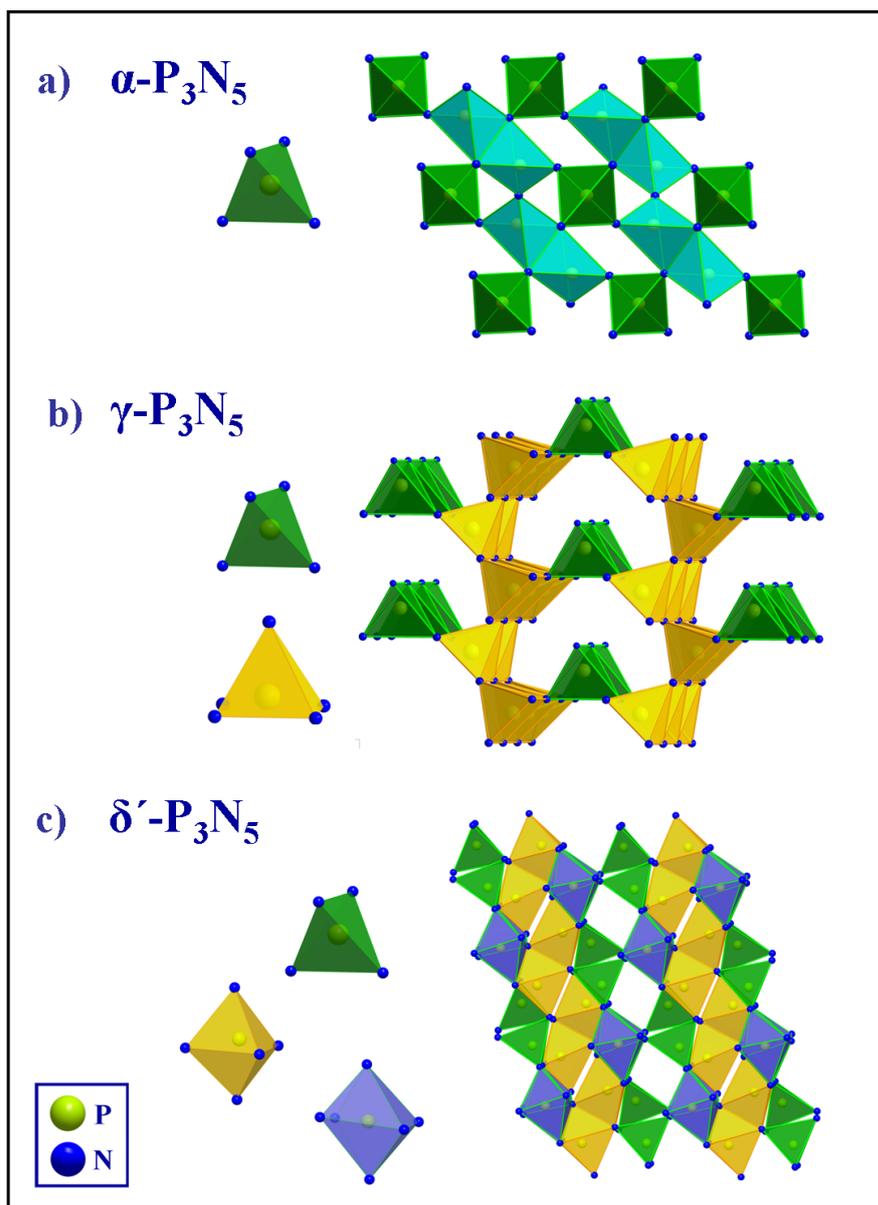
Ebenfalls realisiert werden konnten SiAlON-Verbindungen mit Spinellstruktur [72]. Analog zu  $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$  konnten dann auch  $\gamma\text{-Ge}_3\text{N}_4$  [73, 74] und schließlich  $\text{Sn}_3\text{N}_4$  [75] gefunden werden, letzteres allerdings unter Normaldruckbedingungen. Diese Ergebnisse stellen nicht nur einen Durchbruch in der Chemie der Hauptgruppennitride dar, sondern besitzen auch eine hohe anwendungstechnische Relevanz für die Entwicklung extrem harter Materialien [76]. Mit den Verbindungen  $\text{M}_3\text{N}_4$  ( $\text{M} = \text{Hf}, \text{Zr}$ ) [77] setzt sich die Reihe der Nitride mit vielversprechenden Materialeigenschaften und ihren möglichen Anwendungen als verschleißfeste Werkstoffe [77–80] fort. Eine weitere Besonderheit der  $\text{M}_3\text{N}_4$ -Nitride ( $\text{M} = \text{Hf}, \text{Zr}$ ) [77] ist, daß sie eine  $\text{Th}_3\text{P}_4$ -Struktur, die bis dahin für binäre Nitride noch nicht gefunden worden war, ausbilden. Auch das erst kürzlich gefundene neue Tantalnitrid im  $\text{U}_2\text{S}_3$ -Strukturtyp [81] zeigt, daß durch Hochdrucksynthese neue Strukturtypen für binäre Nitride realisiert werden können. Diese experimentellen Ergebnisse veranschaulichen das erhebliche Potential der Nitridverbindungen, die stets

durch vielfältige DFT-Rechnungen [82–99] ergänzt wurden. Noch immer offen blieb jedoch die in den letzten Jahren intensiv von zahlreichen Arbeitsgruppen untersuchte Frage nach der Existenz und den Eigenschaften von Kohlenstoff(IV)-nitrid  $C_3N_4$ . Für diese Verbindung wurde auf Grund theoretischer Arbeiten eine spektakulär hohe mechanische Härte prognostiziert, die diejenige von Diamant noch übertreffen soll [93, 94]. Eine ganze Reihe von hypothetischen  $C_3N_4$ -Modifikationen ist postuliert worden, jedoch konnte noch keine realisiert werden [7]. Manchmal handelt es sich bei denen als  $C_xN_y$  angegebenen Phasen um C-N-H-Verbindungen, wenn auch mit nicht minder interessanten Eigenschaften [100], die jedoch nicht immer zweifelsfrei charakterisiert werden konnten [7].

Aufgrund seiner Anwendung als Lithium-Ionen-Leiter war das binäre Lithiumnitrid  $Li_3N$  bereits Gegenstand zahlreicher Untersuchungen [101–104]. Erst kürzlich wurden die Phasenübergänge in den Subnitriden  $EA_2N$  ( $EA = Ca, Sr, Ba$ ) unter hohem Druck und die stickstoffreichen Nitride der Erdalkalimetalle  $EAN_2$  ( $EA = Ca, Sr, Ba$ ) ausführlich von *Vajenine et al.* [105–108] untersucht. Eine umfassende Charakterisierung des Alkalimetallnitrides  $Na_3N$  [109, 110] wurde ebenfalls vorgestellt und auch optimierte Synthesbedingungen angegeben [111]. Auf dieser Grundlage gelang es für  $Na_3N$  drei neue Hochdruck-Modifikationen,  $\beta$ -,  $\gamma$ - und  $\delta$ - $Na_3N$ , darzustellen. Die Arbeiten von *Auffermann et al.* [112] trugen mit der Synthese von  $SrN_2$  unter hohen  $N_2$ -Drücken wesentlich zur Aufklärung der Strontium-Diazenide bei, und schließlich gelang mit  $Sr_4N_3$  [113] die Synthese des fehlenden Glieds in der Stickstoff-Druck-Reaktionsreihe.

In der Gruppe der Phosphor-Nitride wurde mit  $\gamma$ - $P_3N_5$  [114, 115] eine spektakuläre neue Hochdruck-Modifikation zugänglich.  $\gamma$ - $P_3N_5$  (11 GPa, 1500 °C) besteht aus einer polymeren Raumnetzstruktur eckenverknüpfter  $PN_4$ -Tetraeder und kantenverknüpfter quadratisch-pyramidaler  $PN_5$ -Einheiten (siehe Abbildung 1.3). Diese Erhöhung der Koordinationszahl am Phosphor war bis dahin noch nicht beobachtet worden. Berechnungen von *Kroll et al.* [84] sagen für  $\delta$ - $P_3N_5$  dagegen einen weiteren Anstieg der Koordinationszahlen voraus, der sich neben  $PN_5$ -Einheiten auch in Form von  $PN_6$ -Oktaedern darstellen soll. Die vielfältigen strukturellen Erweiterungsmöglichkeiten der Nitridophosphate demonstriert das Oxonitridophosphat  $Sr_3P_6O_6N_8$  [116] ebenfalls sehr anschaulich. Die P-O-N Substruktur stellt hier mit einem Kondensationsgrad von  $\kappa = 0,43$  die bis jetzt am höchsten kondensierte Schichtstruktur in der Klasse der Phosphate dar. Während dieser Kondensationsgrad für Phosphate eine ausgesprochene Besonderheit darstellt, ist dies für die Silicatchemie bereits gut bekannt.

Unter Normaldruck bildet die große Mehrheit der natürlichen und synthetischen Siliciumoxide Anionenverbände mit mehr oder weniger kondensierten eckenverknüpften  $SiO_4$ -Tetraedern aus [117]. Unter Hochdruck läßt sich die Koordinationszahl von Silicium teilweise ( $Si^{[4]}$  und  $Si^{[6]}$ ) oder vollständig ( $Si^{[6]}$ ) erhöhen. Sogar über fünffach koordiniertes Silicium ist im Zusammenhang mit  $CaSi_2O_5$  berichtet worden, das neben  $SiO_4$ -Tetraedern und  $SiO_6$ -Oktaedern auch  $SiO_5$ -Polyeder beinhaltet [118–120]. Hochdrucksilicate, die im Stishovit-, Perovskit-, Ilmenit-, Hollandit-, Calciumferrit-, Pyrochlorit- oder  $K_2NiF_4$ -Typ kristallisieren, zeigen ausschließlich  $Si^{[6]}$ , während Mischungen aus vierfach ( $Si^{[4]}$ ) und sechsfach ( $Si^{[6]}$ ) koordiniertem Si in Strukturtypen analog zu Granat, Pyroxen und Wadeit gefunden werden [121–124]. Hochdrucksilicate,



**Abbildung 1.3:** a)  $\alpha\text{-P}_3\text{N}_5$ : Struktur aus  $\text{PN}_4$ -Tetraedern (grün), Kantenverknüpfung (türkis), b)  $\gamma\text{-P}_3\text{N}_5$ : Struktur aus  $\text{PN}_4$ -Tetraedern (grün) und  $\text{PN}_5$ -Einheiten (gelb), c)  $\delta'\text{-P}_3\text{N}_5$ : Struktur aus  $\text{PN}_4$ -Tetraedern (grün), quadratische  $\text{PN}_5$ -Bipyramiden (gelb) und  $\text{PN}_6$ -Oktaedern (blau).

die ein eckenverknüpftes, dreidimensionales (3D) Netzwerk mit festen Strukturelementen ( $\text{SiO}_4$ -Tetraeder,  $\text{SiO}_6$ -Oktaeder) ausbilden, umfassen eine große und vielfältige Gruppe aus natürlichen und synthetischen Verbindungen, die eine wichtige Rolle sowohl in der Festkörperphysik, Festkörperchemie, den Umweltwissenschaften, Materialwissenschaften als auch in der industriellen Anwendung spielen [122]. Die hohe technische Relevanz dieser Hochdrucksilicate wird sehr deutlich durch die außergewöhnlichen mechanischen Eigenschaften illustriert, die man bei den  $\text{SiO}_2$ -Modifikationen Stisho-

vit (Rutil-Typ) und Post-Stishovit ( $\alpha$ - $\text{PbO}_2$ -Typ) gefunden hat. Die experimentell bestimmten Härtewerte (Vickers) dieser beiden Verbindungen bestätigen die Einschätzung [125, 126], daß es sich hierbei um die härtesten bekannten Oxide handelt.

Da die Substanzklasse der klassischen Oxosilicate bereits sehr umfangreich untersucht worden ist, bietet sich ein formaler Austausch von Sauerstoff in den Oxosilicaten durch Stickstoff an, was zu deutlich erweiterten strukturellen Möglichkeiten führt. Aufgrund der weiterreichenden Verbrückungsmöglichkeiten von Stickstoff im Vergleich zu Sauerstoff kann die Verbindungsklasse der Nitridosilicate weitaus stärker vernetzte Strukturen bilden als die der Oxosilicate, was die Ursache für eine Reihe von vielversprechenden Materialeigenschaften ist. Ein Bindeglied zwischen den Oxo- und den Nitridosilicaten stellen die Oxonitridosilicate dar, die abgekürzt auch Sione genannt werden. Eine zusätzliche partielle Substitution von Si durch Al in den Sionen führt zu Oxonitridoalumosilicaten (Sialone).

Die Nitrido- und Oxonitridosilicate zeichnen sich durch eine große strukturelle Vielfalt aus [127–141]. Die  $\text{SiN}_4$ -Tetraeder können sowohl ecken- als auch kantenverknüpft ein-dimensional, analog zu den Gerüst- oder Gruppensilicaten, vorkommen, zweidimensionale Schichtstrukturen ausbilden oder als dreidimensionale, hoch kondensierte Gerüststrukturen vorliegen. Bis zur Synthese von  $\text{Ce}_{16}\text{Si}_{15}\text{O}_6\text{N}_{32}$  [142] war kein Nitridosilicat bekannt, in der Si eine sechsfache Koordination durch N enthält. Die Normaldruckverbindung  $\text{Ce}_{16}\text{Si}_{15}\text{O}_6\text{N}_{32}$  konnte als eine Defektvariante einer Perowskitüberstruktur identifiziert werden, die aus einem kondensierten Netzwerk aus eckenverknüpften  $\text{Si}(\text{O}/\text{N})_4$ -Tetraedern,  $\text{SiN}_6$ -Oktaedern und  $\text{Ce}^{3+}$  besteht [142].

Das Feld der vielversprechenden Materialeigenschaften der Nitrido- und Oxonitridosilicate reicht von der Lithium-Ionen-Leitfähigkeit über Anwendungsmöglichkeiten als *NLO*-Materialien (*NLO*, **N**on **L**inear **O**ptics) bis hin zu ganz herausragenden Lumineszenzeigenschaften. Bei verschiedenen Nitridosilicaten ( $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8$  mit  $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$  [140, 141],  $\text{CeSi}_3\text{N}_5$  [143] und  $\text{BaYbSi}_4\text{N}_7$  [128]) wurden recht hohe optische Nichtlinearitäten festgestellt, was aus den Nitridosilicaten eine neue Klasse von *NLO*-Materialien machen könnte, die speziell zur Frequenzverdopplung (SHG) geeignet sind [144]. Systematische Untersuchungen im System Li/Si/N haben bereits eine große Anzahl von ternären Lithium-Nitridosilicaten hervorgebracht, die sich alle durch interessante Materialeigenschaften, wie z.B. gute Lithium-Ionen-Leitfähigkeit auszeichnen [145–147]. Mit den quaternären Lithium-Nitridosilicaten konnte erst kürzlich das Feld der Li-Nitridosilicate um eine entscheidende Dimension erweitert werden [148–151].

In den vergangenen Jahren erwiesen sich sowohl die  $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ -Verbindungen ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) [140, 141] als auch die  $\text{MSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ -Phasen ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) [137–139, 152–157], dotiert mit Seltenerden, als hocheffiziente Phosphore für Leuchtdioden (*pc-LEDs*, **p**hosphor **c**onverted **L**ight **E**mitting **D**iodes), die aufgrund ihrer besonderen Lumineszenzeigenschaften (sehr hohe Quantenausbeute, hervorragendes *Thermal-Quenching*-Verhalten) bereits intensiv industriell genutzt werden [158–171].

Während die Kristallstrukturen und Materialeigenschaften der Normaldruckvarianten der Nitrido- und Oxonitridosilicate bereits sehr gut erforscht sind, war bis zu Beginn dieser Arbeit nichts über mögliche Hochdruckphasen dieser Verbindungen und ihr Verhalten unter hohem Druck und hohen Temperaturen bekannt. Besonders wegweisend für die Suche nach neuen Hochdruck-Modifikationen dieser Verbindungen war die

---

Entdeckung des  $\gamma$ -P<sub>3</sub>N<sub>5</sub> [114, 115] und des Spinellnitrides  $\gamma$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [66, 67], da beide eine hochdruckbedingte Koordinationszahlerhöhung aufweisen und damit verbunden interessante Materialeigenschaften. Dies sollte nun auf das Gebiet der ternären und höheren Stickstoffverbindungen übertragen werden. Durch eine vielfältige Kombination von *ex situ* und *in situ* Methoden (HF-Ofen, Multianvil-Pressen, Diamantstempelzelle, Untersuchungen am Synchrotron) wurden sehr umfassende Untersuchungen der Nitrido- und Oxonitridosilicate, aber auch der verwandten binären Nitride durchgeführt. Die Anwendung des Parameters Druck in Kombination mit hohen Temperaturen konnte zur Realisierung neuer Materialien und der Erhöhung von Koordinationszahlen erfolgreich angewendet werden. Gerade im Hinblick auf den industriellen Einsatz der Nitrido- und Oxonitridosilicate als Wirtsgitter für Eu-dotierte Leuchtstoffe haben sich *in situ* Hochdruck- und Hochtemperaturuntersuchungen am Synchrotron als sehr aussichtsreiche Methode erwiesen, um den Herstellungs- und Sinterprozeß von (Oxo-) Nitridosilicat-Phosphoren zu optimieren. Die Forschungsaktivitäten innerhalb dieser Arbeit waren Teil des Schwerpunktprogrammes SPP 1236 "Structure and Properties of Crystals at Extremely High Pressures and Temperatures" der Deutschen Forschungsgemeinschaft.



## 2 Präparative Methoden

### 2.1 Glovebox

Aufgrund der Hydrolyse- und Oxidationsempfindlichkeit der meisten der verwendeten Edukte wurden diese unter Schutzgasatmosphäre gehandhabt. Hierzu wurde eine Glovebox („Unilab“) der Fa. MBRAUN, Garching, verwendet, die mit Argon (99,98 %, Messer-Griesheim GmbH, Krefeld, Verunreinigungsgrad  $O_2 < 1$  ppm,  $H_2O < 1$  ppm) geflutet wurde. In der Glovebox wurden sowohl die Edukte für die Synthesen im Hochfrequenzofen eingewogen als auch die Vorbereitung der luftempfindlichen Experimente für die Multianvil-Pressen und die Präparation für spektroskopische Untersuchungen durchgeführt.

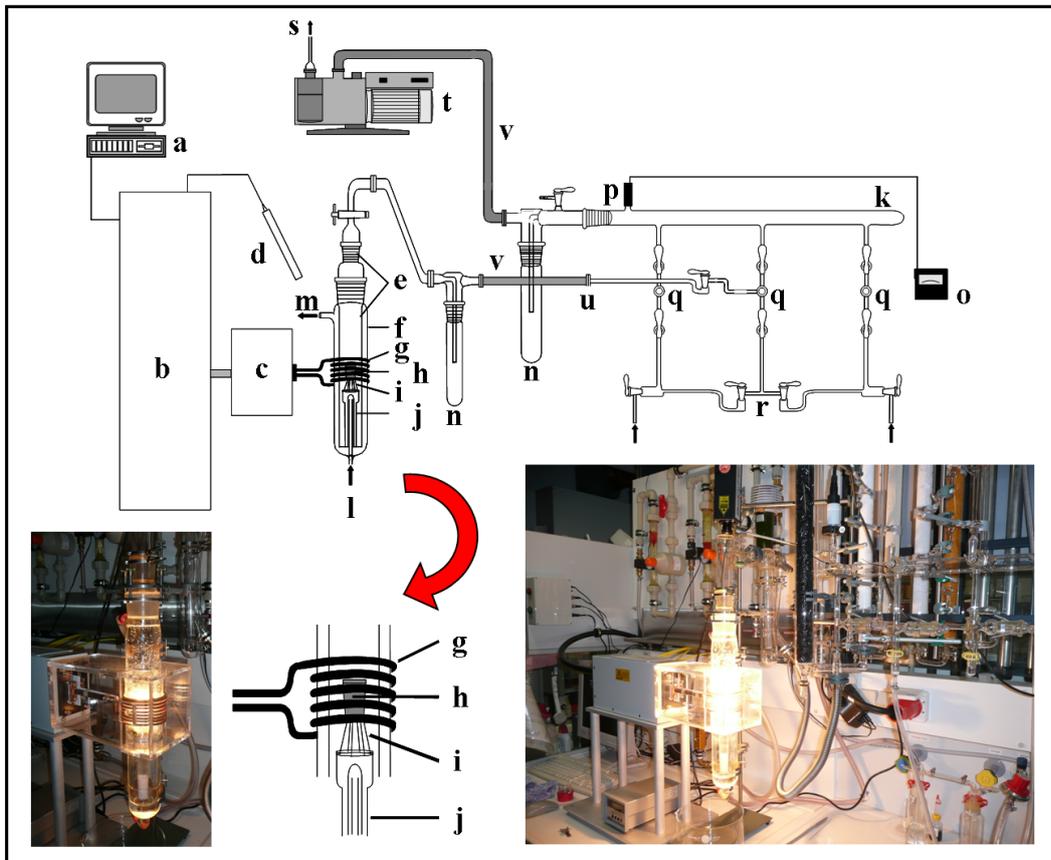
### 2.2 Hochfrequenzofenanlage

Für die Darstellung von Nitrido- und Oxonitridosilicaten hat sich die Synthese im Hochfrequenzofen [172] bewährt, da durch die induktive Erwärmung der Wolfram-Tiegel hohe bis sehr hohe Temperaturen (bis zu 2400 °C) ermöglicht werden und sich Syntheseprogramme sehr flexibel mit unterschiedlichen Temperaturrampen und hohen Aufheiz- und Abkühlraten realisieren lassen.

#### 2.2.1 Aufbau und Funktionsweise

Bei der Hochtemperatursynthese im Hochfrequenzofen (HF-Ofen) wird ein Tiegel aus leitfähigem Material nicht durch die direkte Wärmeübertragung, sondern kontaktfrei induktiv erhitzt. Hierbei werden durch die Spule des Hochfrequenzofens mit Hilfe hochfrequenter Wechselströme Wirbelströme in einem Metalltiegel induziert (Hochfrequenzgenerator IG 10/200 HY, max. Ausgangsleistung 12 kW, Arbeitsfrequenz 200 kHz, Arbeitsspannung 400 V, Fa. Fritz Hüttinger Elektronik, Freiburg). Durch den Ohmschen Widerstand dieser Materialien entsteht die Wärme, die den Tiegel erhitzt. Je nach Tiegelmaterial besteht die Möglichkeit, Temperaturen bis 2400 °C (Wolfram-Tiegel) zu erreichen. Mit Graphit-Tiegeln lassen sich noch höhere Temperaturen (bis ca. 3000 °C) realisieren, diese kamen jedoch in dieser Arbeit nicht zur Anwendung. Das Prinzip des Hochfrequenzofens ist in Abbildung 2.1 dargestellt.

Nachdem jedoch die in dieser Arbeit zur Synthese benutzte Hochfrequenzofenanlage bereits ausführlich in Referenz [173] beschrieben wurde, ist hier auf eine detaillierte Ausführung verzichtet worden.



**Abbildung 2.1: HF-Ofenanlage:** a) Steuerrechner, b) Hochfrequenzgenerator, c) Außenschwingkreis, d) Pyrometer, e) Quarzglasreaktor, f) Kühlmantel, g) Induktionsspule, h) Wolfram-Tiegel, i) Wolfram-Ständer, j) Quarzglas-Ständer, k) Vakuümstrang, l) Kühlwasser-Zulauf, m) Kühlwasser-Ablauf, n) Kühlfalle, o) Thermovac TM 20 Druckanzeige, p) Pirani-Drucksensor, q) Abgriffe, r) Gasverteilerstrang, s) zur Abluft, t) Drehschieberpumpe, u) Verzweigung zur Hochfrequenzanlage, v) Metallbalgenschlauch [173].

### 2.2.2 Kombinierte Vollglasvakuum-Schutzgasanlage

Um eine reibungslose Synthese der Nitrido- und Oxonitridosilicate zu garantieren, war ein Arbeiten unter Schutzgasbedingungen unbedingt erforderlich. Hierzu war eine Vollglasvakuum-Schutzgasanlage zur Reinigung der jeweiligen Gase (Argon und Stickstoff) an die HF-Ofenanlage angegliedert. Die Überführung des Tiegels in den Reaktor erfolgte in Argon-Atmosphäre, während die eigentliche Synthese dann unter Stickstoff stattfand. Für eine ausführliche Beschreibung der Vollglasvakuum-Schutzgasanlage soll auch hier wieder auf Referenz [173] verwiesen werden.

### 2.2.3 Durchführung von Synthesen im HF-Ofen

Das Befüllen der Wolfram-Tiegel (Fa. Plansee, Bad Urach) zur Umsetzung im Hochfrequenzofen erfolgte unter Argon-Schutzgasatmosphäre in der Glovebox (Absatz 2.1).

Entsprechend der jeweiligen Synthesevorschrift (siehe Kapitel 11.2) wurden die abgewogenen und gemörserten Edukte in den Wolfram-Tiegel eingefüllt. Nach dem Befüllen in der Glovebox wurden die Tiegel in speziellen, gasdichten Transportern in den Reaktor des Ofens überführt und die Synthese unter Stickstoffatmosphäre mit dem entsprechenden Temperaturprogramm (siehe Kapitel 11.2) gestartet. Da die dargestellten Nitrido- und Oxonitridosilicate sehr beständig gegenüber den gängigen Chemikalien sind, wurden die Wolfram-Tiegel nach dem Experiment zunächst mit Diamantfräsern (Fa. Winterthur Schleiftechnik GmbH, Reutlingen) ausgebohrt (Bohrmaschine des Typs MSh 636-1, 150 W, 33.500 Umdrehungen/min, Fa. Fein GmbH & Co. KG, Stuttgart), dann mit vollentsalztem Wasser ausgewaschen und anschließend im Trockenschrank bis zur nächsten Synthese aufbewahrt. Auf ein Ausheizen im Vakuum nach jedem Experiment wurde verzichtet, da die jeweiligen Tiegel immer nur für eine Kationensorte verwendet wurden. Nach der Synthese im Hochfrequenzofen wurden die Nitrido- und Oxonitridosilicate für die Experimente mit der Multianvil-Pressenach Walker [10, 174, 175] vorbereitet.

## 2.3 Synthesen bei hohem Druck

Für moderne Hochdruckexperimente (Bereich zwischen 0,1 bis 300 GPa) steht inzwischen eine Vielzahl von technisch hochentwickelten Apparaten zur Verfügung. Je nach Art des erzeugten Drucks, können zwei Gruppen unterschieden werden: „Dynamische“ Techniken (wie z.B. Schockwellensynthesen), bei denen der hohe Druck nur im Bereich von Mikrosekunden gehalten werden kann und „statische“ Techniken, die den Druck für eine längere Zeit aufrechterhalten. Bei beiden kann die Erzeugung des Drucks nochmals in hydrostatisch, uniaxial und quasi-hydrostatisch unterteilt werden [10].



**Abbildung 2.2:** Belt-Pressenach Walker in Tsukuba (Japan) am National Institute for Materials Science (NIMS).

Begonnen hat die Hochdruckforschung mit der von Percy W. Bridgman konstruierten Piston-Zylinder-Pressenach Walker und seinem Nobelpreis 1946 für die Entdeckung des schwarzen Phosphors [12]. Inzwischen gibt es eine Vielfalt von Weiterentwicklungen von Großvolumenpressen. Zunächst folgte die Beltapparatur von Tracy Hall [176], die durch spezielle Verstärker in japanischen Hochdrucklaboren inzwischen bis zu 17 GPa hochskaliert werden konnte [177] (siehe Abbildung 2.2). Der Über-

gang von der uniaxialen zur quasi-hydrostatischen Druckverteilung erfolgte mit Vielstempelapparaturen. Die Stempelanordnungen reichen von einer tetraedrischen

über trigonal-bipyramidale hin zu einer kubischen Geometrie. Die letztere kann nochmals in die sogenannte DIA- und Multianvil-Geometrie unterteilt werden.

Die **DIA**-Geometrie [178, 179] (DIA, **D**iamant) findet man überwiegend bei Pressen, mit denen am Synchrotron gearbeitet wird (z.B. MAX 80, MAX 2000 am Deutschen Elektronen Synchrotron (DESY) in Hamburg), da diese Anordnung eine gute Möglichkeit der Strahldurchführung bietet. Besondere Berühmtheit erlangte dieser Aufbau im Februar 1953 durch die erste Diamantsynthese der Firma ASEA in Schweden (ASEA, **A**llmänna **S**venska **E**lektriska **A**ktiebolaget) [14, 180], nach der sie auch benannt ist. Bei Verwendung von Diamantstempelwürfeln, statt Wolframcarbid ist es in Japan erfolgreich gelungen, die Multianvil-Pressen auf Druckbereiche bis 74 GPa hochzuskalieren [181, 182].

Für Hochdruckexperimente im Multimegabar-Bereich ( $P > 100$  GPa) steht die Diamantstempelzelle (DAC, **D**iamond **A**nvil **C**ell) zur Verfügung. Die Diamantstempelzelle (siehe auch Kapitel 2.4) ist sowohl im Labor als auch an Großforschungseinrichtungen, wie z.B. dem Synchrotron, für vielfältige *in situ* Untersuchungsmethoden anwendbar. Die Drickamer-Zelle [183] stellt eine Kombination aus Hochdruckpresse und Diamantstempelzelle dar. Man umgeht dabei das für Bulk-Untersuchungen viel zu kleine Probenvolumen in der Diamantstempelzelle und den limitierten Druck in der Hochdruckpresse. Ein weiterer Vorteil besteht darin, durch den Einbau eines Widerstandsheizers stabile Temperaturen erzeugen zu können [183]. Durch diese Konstruktion, die jedoch wieder uniaxial arbeitet, kann man ebenfalls Drücke im Megabarbereich erzeugen. Speziell für *in situ* Experimente mit großen Probenvolumina, wie sie hauptsächlich für Neutronenbeugung notwendig sind, wurde die Paris-Edinburgh Presse von *Besson et al.* [184] entwickelt. Spezialentwicklungen im Bereich Multianvil-Pressen sind z.B. die Rocking Multianvil-Pressen der ETH Zürich [185], die während des Preßvorgangs um  $180^\circ$  gedreht werden kann, um auf diese Weise Phasensegregationen zu verhindern.

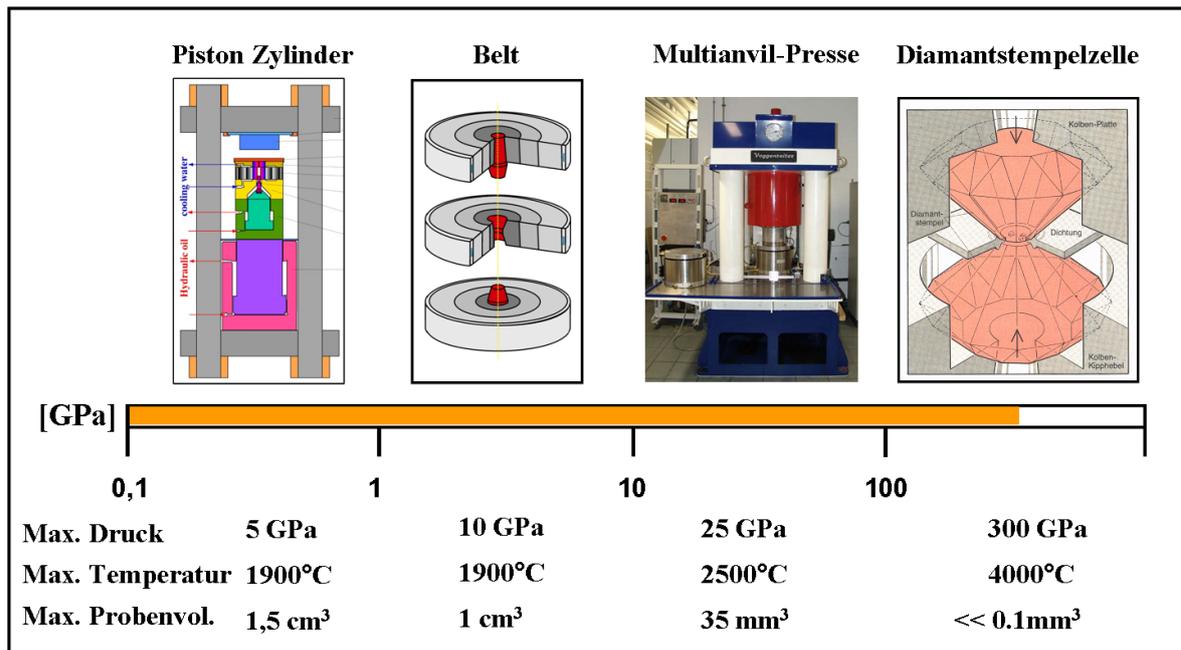
Mit dynamischen Schockwellenexperimenten erreicht man zur Zeit die extremsten Hochdruck/Hochtemperatur(HP-/HT)-Bedingungen, die sogar die Simulation der Zustände im Inneren von Planeten ermöglichen [186, 187]. Schock- oder Stoßwellensynthesen lassen sich in drei Klassen einteilen: Flyer-Plate- oder Impakt-Methoden, Schock-Kompaktierungen und Detonativsynthesen [11].

Die Auswahl der passenden Hochdrucktechnik wird immer von einem Kompromiß bezüglich der entstehenden Kosten, des zu erreichenden Drucks, des Probenvolumens und dem experimentellem Aufwand geprägt sein (siehe Abbildung 2.3).

### 2.3.1 Hochdruckexperimente mit der Multianvil-Pressen nach Walker

#### 2.3.1.1 Aufbau und Funktionsweise

Für die Hochdruck-/Hochtemperaturrexperimente in dieser Arbeit wurde hauptsächlich eine 1000 t Presse der Firma Voggenreiter (Fa. Voggenreiter, Mainleus) (siehe Abbildung 2.4c) verwendet. Mit dieser Apparatur können je nach verwendeter Größe der Oktaeder Drücke bis zu 25 GPa und Temperaturen bis 2500 °C erreicht werden.



**Abbildung 2.3:** Vergleich von Hochdruckapparaturen bezüglich Druck, Temperatur und Probenvolumina [188].

Das modifizierte Walker-Modul [174, 175] dieser Presse basiert auf der Multianvil-Technik, bei der die Stempelkraft über sechs äußere Stempel (Wedges) aus hartem Werkzeugstahl auf einen Würfel, bestehend aus acht Wolframcarbid-Würfeln (innere Stempel), umgelenkt wird, um die Probe möglichst isotrop zu komprimieren. Die Ecken der acht inneren Würfel sind abgeschrägt, so daß sich im Zentrum des Würfel-Ensembles eine oktaederförmige Probenkammer bildet, in die die zu komprimierende Probe, eingebaut in einem Oktaeder als Druckkammer, eingesetzt wird. Der Übergang vom Oktaeder zu den Würfeln wird durch Pyrophyllit-Dichtungen sichergestellt. Den technischen Aufbau dieser Multianvil-Pressen nach Walker zeigt Abbildung 2.5a [189]. Das Hydrauliksystem kann in drei Abschnitte unterteilt werden: den Hauptdruckzylinder (CCR-10002, Enerpac, Columbus, WI, USA) (siehe Abbildung 2.5a), einen zusätzlichen Regulierungszylinder mit einem durch einen Servomotor (siehe Abbildung 2.5b) verbundenen Schneckengetriebe (siehe Abbildung 2.5d) und den Hauptmotor mit dem Ölreservoir (siehe Abbildung 2.5c). Rechts von der Presse ist die Steuereinheit für den Öldruck und links davon befindet sich die Heizeinheit (siehe Abbildung 2.4c). Beide Systeme werden von einem zentralen Steuerrechner bedient, der selbstständig ein vorher eingegebenes Druck-/Temperatur-Programm durchläuft und für den Fall eines plötzlichen Druckabfalls, eines so genannten „blowouts“, eine Notabschaltung einleitet. Das Steuerprogramm mit dem Namen „PRESSCONTROL“ [190] dient zur Steuerung, Kalibrierung und Überwachung der 1000 t-Pressen und der verwendeten Heizung. Um den in den Multianvil-Assemblies vorherrschenden Druck zu bestimmen, werden Kalibriermessungen benötigt. Hierbei wird der Druck im System als Funktion des Hydrauliköldrucks bestimmt. Als besonders geeignete physikalische Größe zur Bestimmung des vorherrschenden Drucks hat sich die elektrische Leitfähigkeit verschiedener Metallmo-



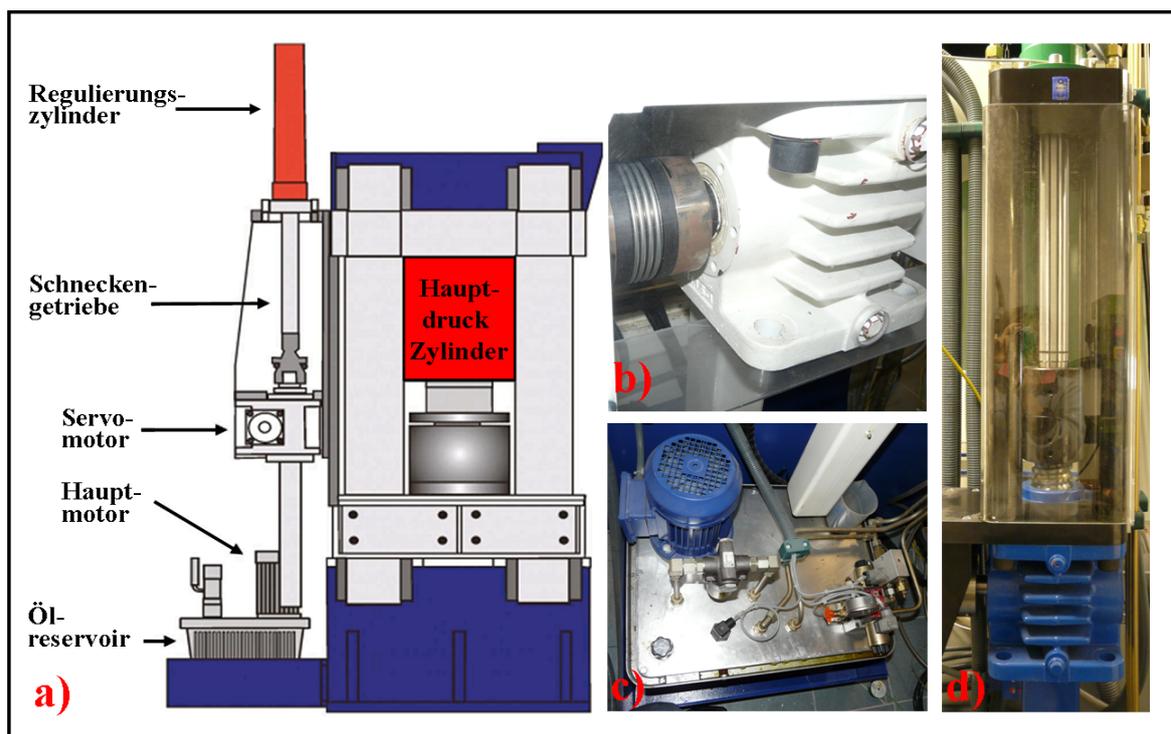
**Abbildung 2.4: Die Multianvil-Pressen:** a) Druckstempel mit Induktionsschalter und oberem elektrischen Kontakt, b) untere elektrische Kontaktierung des Moduls, c) 1000 Tonnenpresse mit Heizeinheit (links hinten).

difikationen erwiesen. Eines der unter hohem Druck am besten untersuchten Elemente ist Bismut, das drei Phasenübergänge I-II, II-III, und III-V bei 2,55 GPa, 3,15 GPa und 7,70 GPa zeigt [49, 191–201]. Für die Kalibrierungen bis 13 GPa wurde weiterhin der Halbleiter-Metall Übergang von ZnTe (6 GPa (Anomalie), LPP-HPP1 bei 9,6 GPa, und HPP1- HPP2 bei 12,1 GPa) herangezogen [202–206]. Die Kalibrierung der Temperatur geschieht mit Hilfe eines in dem Oktaeder eingebauten Thermoelements, das beim Durchlaufen der Heizleistung eine individuelle Temperaturkurve aufnimmt, so daß nachfolgende Experimente nach den Werten dieser Kalibrierkurve gefahren werden können. Sowohl die Druck- als auch die Temperaturkalibrierung müssen für jede Oktaedergröße einzeln vorgenommen werden.

Da die Hochdruckpresse bereits in der Literatur [10, 189, 207–209] ausführlich beschrieben worden ist, wurde hier auf eine detailliertere Beschreibung verzichtet.

### 2.3.1.2 Assembly Variationen

Je nachdem in welchem Druckbereich die Synthese erfolgen soll, wählt man die passende Assembly-Größe. Da sich Druck und Fläche indirekt proportional zueinander ver-



**Abbildung 2.5: Technischer Aufbau der Multianvil-Pressen:** a) technischer Aufbau [189], b) spezieller Servomotor, c) Haupt-Hydraulikaggregat mit Ölreservoir für den schnellen Vortrieb, d) Schneckengetriebe für den langsamen Vortrieb.

halten, muß das Assembly-Volumen zu höheren Drücken hin abnehmen. Es muß also immer ein gewisser Kompromiß bezüglich Druck und Probenvolumen getroffen werden. Standardmäßig wurden in dieser Arbeit 14/8- und 10/5-Assemblies verwendet.

Tabelle 2.1 gibt einen Überblick über die zu Verfügung stehenden Assemblies, die jeweiligen Probenvolumina und die damit erreichbaren maximalen Synthesedrucke. Die erste Zahl einer Assembly-Kenngröße bezeichnet die Kantenlänge des Oktaeders und die zweite gibt die Länge der abgeschrägten Ecke eines Wolframcarbid-Würfels in mm an. Die genauen Maße der verschiedenen Assembly-Einzelteile können den Abbildungen 2.6, 2.7 und 2.8 entnommen werden.

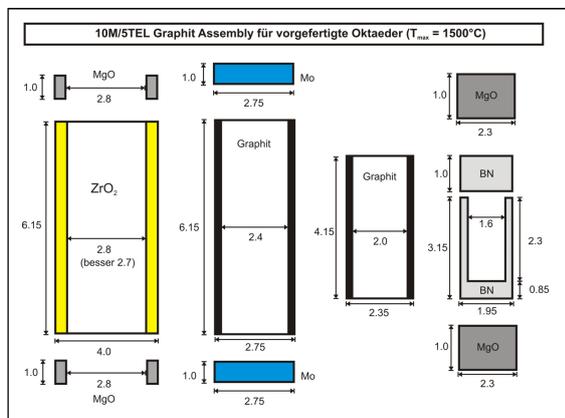
### 2.3.1.3 Präparation des Experiments

Nachdem die für die jeweiligen experimentellen Bedingungen passende Assembly-Größe ausgewählt wurde, beginnt der Zusammenbau des Oktaeders. Der Aufbau erfolgt nach dem in Abbildung 2.9 gezeigten Schema.

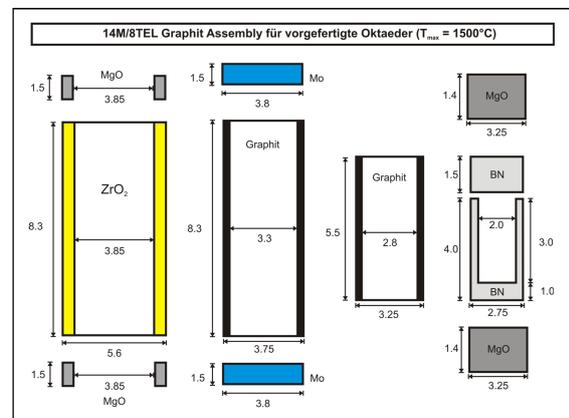
Man beginnt mit dem Durchbohren des Magnesiumoxid-Oktaeders (dotiert mit 5 % Magnesiumchromit, Ceramic Substrates & Components Ltd., Newport, Isle of Wight), um den nötigen Raum für den Probenaufbau zu schaffen. Die gemörserte Probe wird mit Hilfe eines Stopfwerkzeuges in einen hexagonalen Bornitrid-Tiegel (HeBoSint® S100, Henze, Kempten) eingefüllt und mit dem dazugehörigen Bornitrid-Deckel verschlossen. Bei Verwendung luftempfindlicher Substanzen wird der Bornitrid-Tiegel zusätzlich mit einer dünnen Metallfolie ausgekleidet. Dieser Bornitrid-Tiegel wird dann in eine

**Tabelle 2.1:** Überblick über die verschiedenen Assembly-Größen. **OEL:** Kantenlänge des Oktaeders (**O**ctahedral **E**dge **L**ength), **TEL:** Länge der abgeschnittenen Ecke des Würfels (**T**runcation **E**dge **L**ength).

18/11	14/8	10/5
18 mm OEL	14 mm OEL	10 mm OEL
		
		
11 mm TEL	8 mm TEL	5 mm TEL
max. Synthesedruck: 10 GPa	max. Synthesedruck: 13 GPa	max. Synthesedruck: 18 GPa
Probenvolumen: ca. 35 mm <sup>3</sup>	Probenvolumen: ca. 9 mm <sup>3</sup>	Probenvolumen: ca. 4 mm <sup>3</sup>

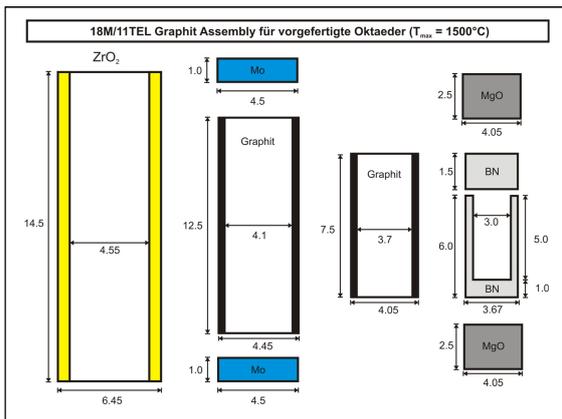


**Abbildung 2.6:** Abmessungen (in mm) der verschiedenen Einzelteile für den Aufbau des 10/5 Assemblies [189].

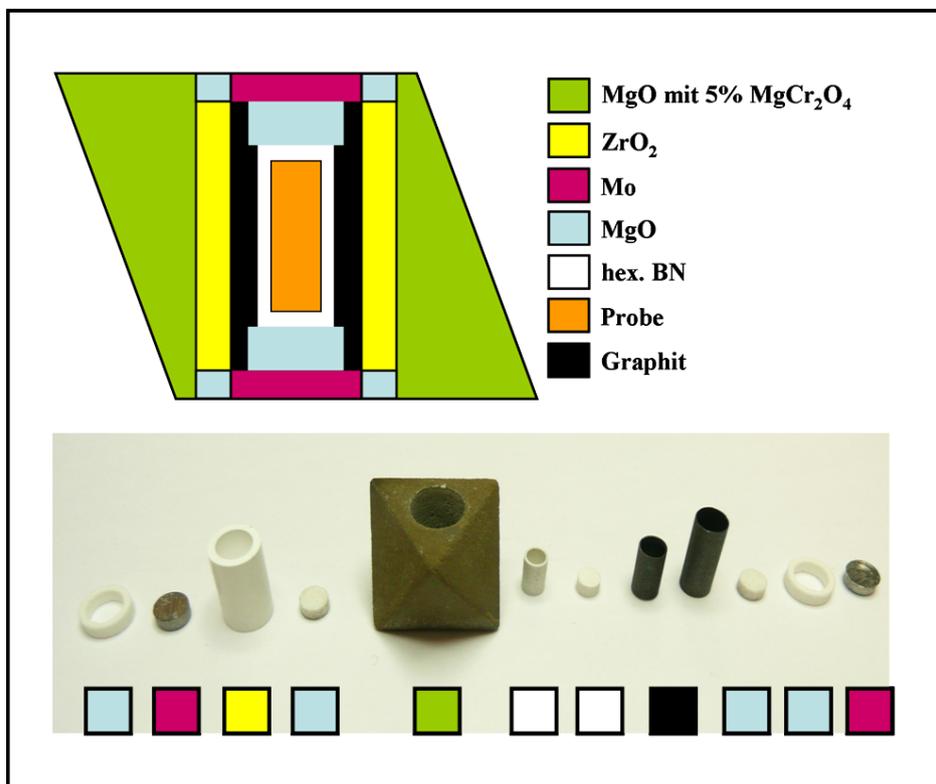


**Abbildung 2.7:** Abmessungen (in mm) der verschiedenen Einzelteile für den Aufbau des 14/8 Assemblies [189].

Konstruktion aus zwei gestuften Widerstands-Graphit-Heizern (RW403, SGL Carbon, Bonn) gesteckt, die ein Heizen mit möglichst kleinem thermischen Gradienten ermöglichen soll [210]. Zum Zentrieren der Probenkapsel in den Heizern werden oben und unten Abstandshalter aus Magnesiumoxid-Scheiben (Magnorite MN399CX, Saint-Gobain Industrial Ceramics, Worcester, MA, USA) positioniert. Zur thermischen Isolierung gegen das Magnesiumoxid-Oktaeder wird dieser Aufbau in eine Zirkonia-Hülse (Ceramic Sub-



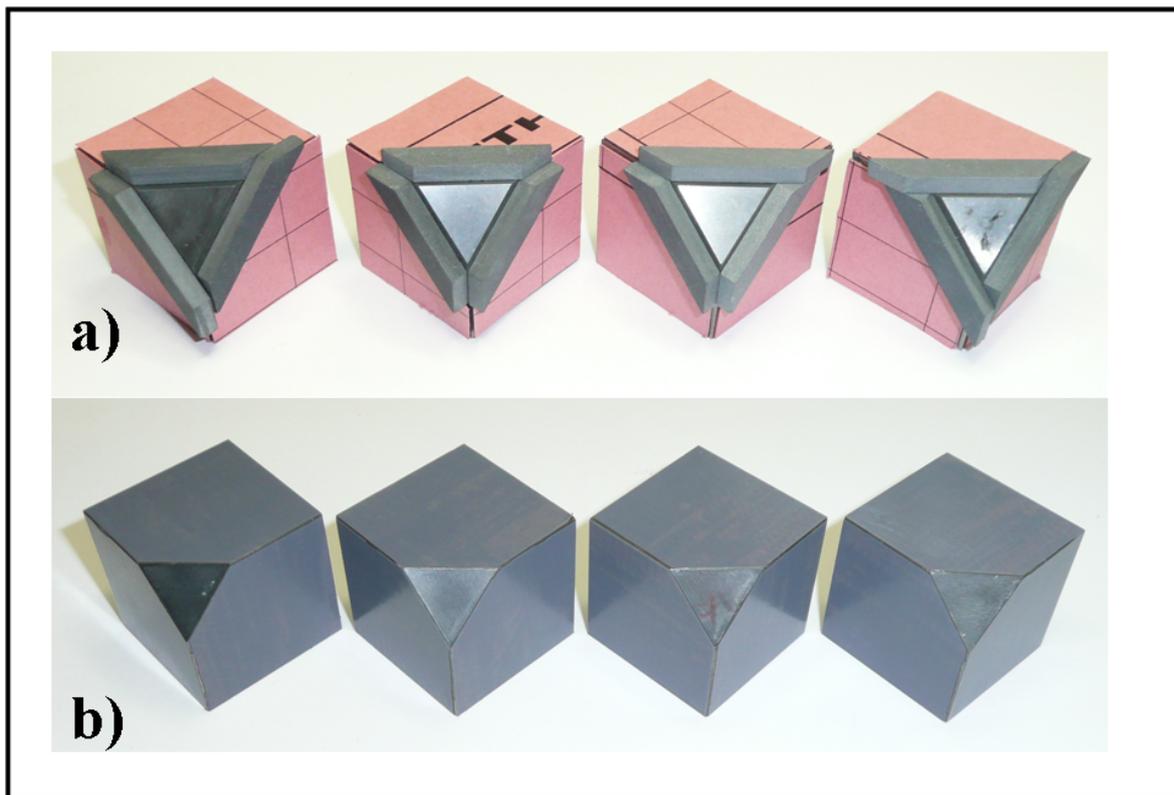
**Abbildung 2.8:** Abmessungen (in mm) der verschiedenen Einzelteile für den Aufbau des 18/11 Assemblies [189].



**Abbildung 2.9:** Aufbau des Oktaeders und seine Einzelteile.

strates & Components LTD., Newport, Isle of Wight) gesteckt. Die Kontaktierung des Ofens erfolgt über zwei Molybdän-Scheiben (Mo007905, Goodfellow, Bad Nauheim), die in zwei Magnesiumoxid-Ringe eingeklebt werden. Nach der Fertigstellung des Oktaeders fährt man mit der Präparation der Wolframcarbidge-Würfel (innere Stempel, Kantenlänge 32 mm) fort (siehe Abbildung 2.10).

Bei der Multianvil-Technik wird mit Hilfe mehrerer Stempel versucht, in der Probe eine möglichst isotrope Druckverteilung zu erreichen. Diese Aufgabe übernehmen die



**Abbildung 2.10:** a) Würfel mit Dichtungen und Karton präpariert, b) Würfel mit Teflonfolie beklebt.

acht Wolframcarbid-Würfel, deren Ecken abgeschrägt sind, wodurch eine Dreiecksfläche entsteht, die als Stempelfläche auf jeweils eine der Dreiecksflächen des Oktaeders drückt. Zusammengestellt ergeben die acht Würfel wieder einen größeren Würfel (6 Außenflächen), in dessen Zentrum, aufgrund der abgeschrägten Ecken ein oktaedrischer Hohlraum (8 Außenflächen) entsteht, in dem das Assembly platziert wird. Somit muß die Preßkraft nur auf eine reduzierte Anzahl von Flächen ausgeübt werden, ohne Homogenität bei der Druckverteilung einzubüßen. Die Qualität, die technischen Daten und die Eignung der Wolframcarbid-Würfel, die für die inneren Stempel verwendet werden können, sind je nach Hersteller sehr variabel [211]. Zurzeit sind die besten verfügbaren Qualitäten Toshiba „F“ Grade (Fa. Toshiba Tungaloy Europe GmbH, Langenfeld), Kennametal „THM-U“, „THM-F“ (Fa. Kennametal Engineered Products B.V., Arnhem, Niederlande), und Ceratizit „TSM10“ (Fa. Ceratizit Austria GmbH, Reutte, Österreich). Während dieser Arbeit wurden Würfeln der Marken Kennametal „THM-U“, „THM-F“ und Ceratizit „TSM10“ verwendet.

Bei vier Würfeln werden um die Dreiecksflächen Pyrophyllit-Dichtungen (Ceramic Substrates & Components Ltd., Newport, Isle of Wight) mit einem Tropfen Mono-Multi-Liquid Glue (Tombow Inc., Suwanee, GA, USA) angebracht. Dieser Spezialkleber hat die Eigenschaft, zähflüssig zu bleiben und ermöglicht somit auch spätere Korrekturen an den Dichtungen. Es hat sich ebenfalls herausgestellt, daß durch eine gewisse Beweglichkeit der Dichtungen beim Druckaufbau das „blowout“-Risiko deutlich gesenkt werden konnte.

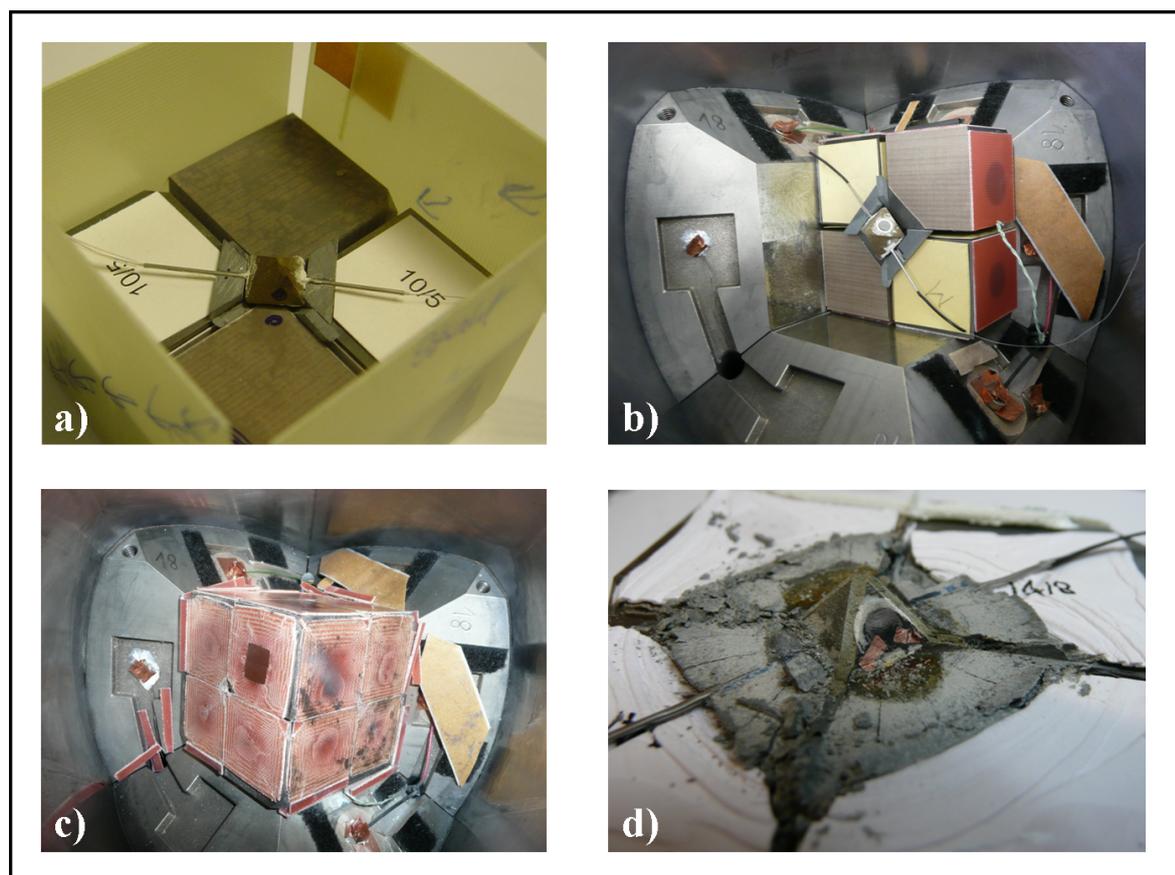
Es gibt zwei Längen von Dichtungen. Die kurzen Dichtungen werden entlang der Kante zur Dreiecksfläche und seitlich bündig mit der Würfelkante aufgeklebt. Die Längen, die genau um die Dicke einer Dichtung länger sind, werden nur an einer Seite bündig und an der anderen überstehend angebracht. Der erste Würfel wird mit drei kurzen Dichtungen bündig abschließend zu den Kanten beklebt. Beim zweiten Würfel werden jeweils zwei kurze und eine lange bzw. beim Dritten zwei lange und eine kurze Dichtung aufgeklebt. Auf den vierten Würfel werden drei lange Dichtungen jeweils überlappend geklebt (siehe Abbildung 2.10a). Dadurch wird erreicht, daß das Oktaeder lückenlos eingeschlossen ist. Nur so kann ein isotroper Probeninnendruck gewährleistet werden. Zur Stabilisierung des Dichtungsmaterials während des Druckaufbaus werden hinter den Dichtungen Pappkartonplättchen (Bristolkarton,  $369 \text{ g/m}^3$ ) aufgeklebt. Ebenfalls der Stabilisierung dient die Teflonfolie (SKAP 130, Beichler & Grünenwald GmbH, Löchgau) (siehe Abbildung 2.10b), mit der die an die Stempelflächen angrenzenden Seiten des zweiten Würfelsatzes beklebt werden.

Nun gibt es verschiedene Möglichkeiten den Aufbau der Würfel zu gestalten. Abbildung 2.11a zeigt die in dieser Arbeit hauptsächlich verwendete Anordnung. Abwechselnd wird ein Würfel mit Dichtungen und einer mit Teflonfolie auf einer Fieberglassplatte (Typ 2372.4, Menzel & Seyfried, Gröbenzell, Deutschland) arrangiert und rundherum mit den sogenannten „Pertinax-Platten“ stabilisiert. Genauso gut ist es aber möglich, die Würfel sofort im Modul anzuordnen (siehe Abbildung 2.12a-f und 2.11b). Die elektrische Kontaktierung des Würfels und somit auch der Probe geschieht über Kupferplättchen, die in die obere bzw. untere Pertinax-Platte eingelassen werden. Der fertige Würfel wird nun in das Walker-Modul eingebaut und kommt in einem Nest aus drei Stahldruckstempeln (äußere Stempel, Wedges) zu liegen (Abbildung 2.11c). Man schließt das Modul mit den verbleibenden drei Druckstempeln und der Druckübertragungsplatte. Das vollständig zusammengesetzte Walker-Modul wird dann vom Vorbereitungstisch direkt unter den Druckstempel der 1000 t-Pressen geschoben, so daß die Metallplatte an der Seite des Moduls den elektrischen Kontakt mit dem unteren Pol des elektrischen Heizungsschaltkreises herstellt. Der zweite Anschlußpol ist an der Abstandsstückplatte zwischen dem Druckstempel und der oberen Druckübertragungsplatte angebracht (siehe Abbildung 2.4a-b). Nach dem Anschließen des Kühlwasserkreislaufes, kann das Experiment mit dem jeweiligen Druck-/Temperaturprogramm gestartet werden. Eine sehr detaillierte Ausführung der einzelnen Arbeitsschritte kann in den Referenzen [189, 207–209] gefunden werden.

#### 2.3.1.4 Ausbau der Probe

Nach erfolgreichem Experiment wird der Würfel aus dem Modul ausgebaut und vorsichtig geöffnet. In Abbildung 2.11d sieht man sehr deutlich, wie weit die Dichtungen geflossen sind und wie wichtig die Funktion der Pappkartonplättchen ist. Das Oktaeder wird nun vorsichtig mit Hammer und Meißel geöffnet, und bis auf den Bornitrid-Tiegel werden alle Teile entfernt. Die Präparation der Probe erfolgt unter dem Mikroskop mit einer Präpariernadel aus Wolfram.

Beim Arbeiten mit luftempfindlichen Proben muß das noch geschlossene Oktaeder sofort in einem speziellen Transportgefäß in die Glovebox überführt werden, und alle weiteren Arbeiten müssen in Argonatmosphäre stattfinden.



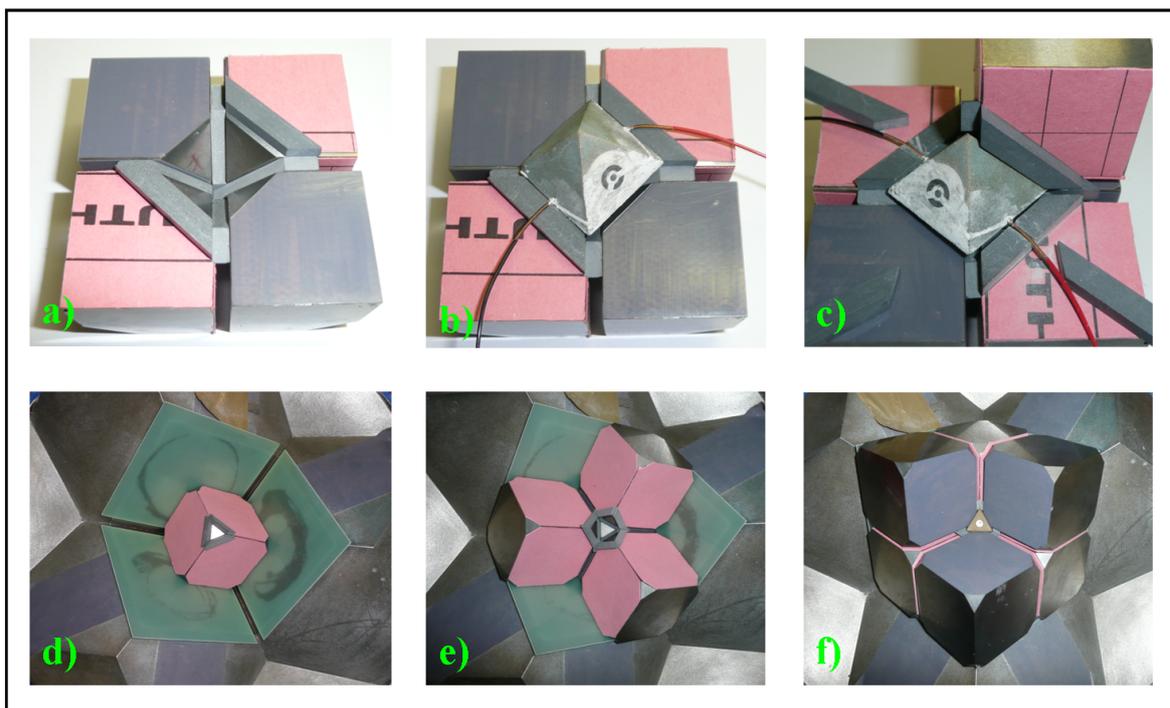
**Abbildung 2.11:** a) Untere Würfellage mit eingebautem Oktaeder, stabilisiert durch Pertinax-Platten b) loser Einbau der präparierten Würfel ins Modul, c) fertig montierter Würfel im Nest aus Druckstempeln, d) geöffneter Würfel nach einem Druckexperiment.

### 2.3.2 Hochdruckpressen am Synchrotron

Hochdruckexperimente am Synchrotron mit einer Multianvil-Pressen haben den großen Vorteil, daß man unter *in situ* Bedingungen Phasenübergänge verfolgen kann. Eine Übersicht über die in dieser Arbeit benutzten Speicherringe gibt Tabelle 3.1. Diamantstempelzelleexperimente wurden an der ID 09, ID 27 (ESRF, Grenoble) und an der Strahllinie 12.2.2 (ALS, Berkeley) durchgeführt, während für Multianvilexperimente das DESY in Hamburg (MAX 2000, Meßplatz W2, siehe Abbildung 2.13 und MAX 80, Meßplatz F2.1, siehe Abbildung 2.14) genutzt wurde.

#### 2.3.2.1 MAX 80

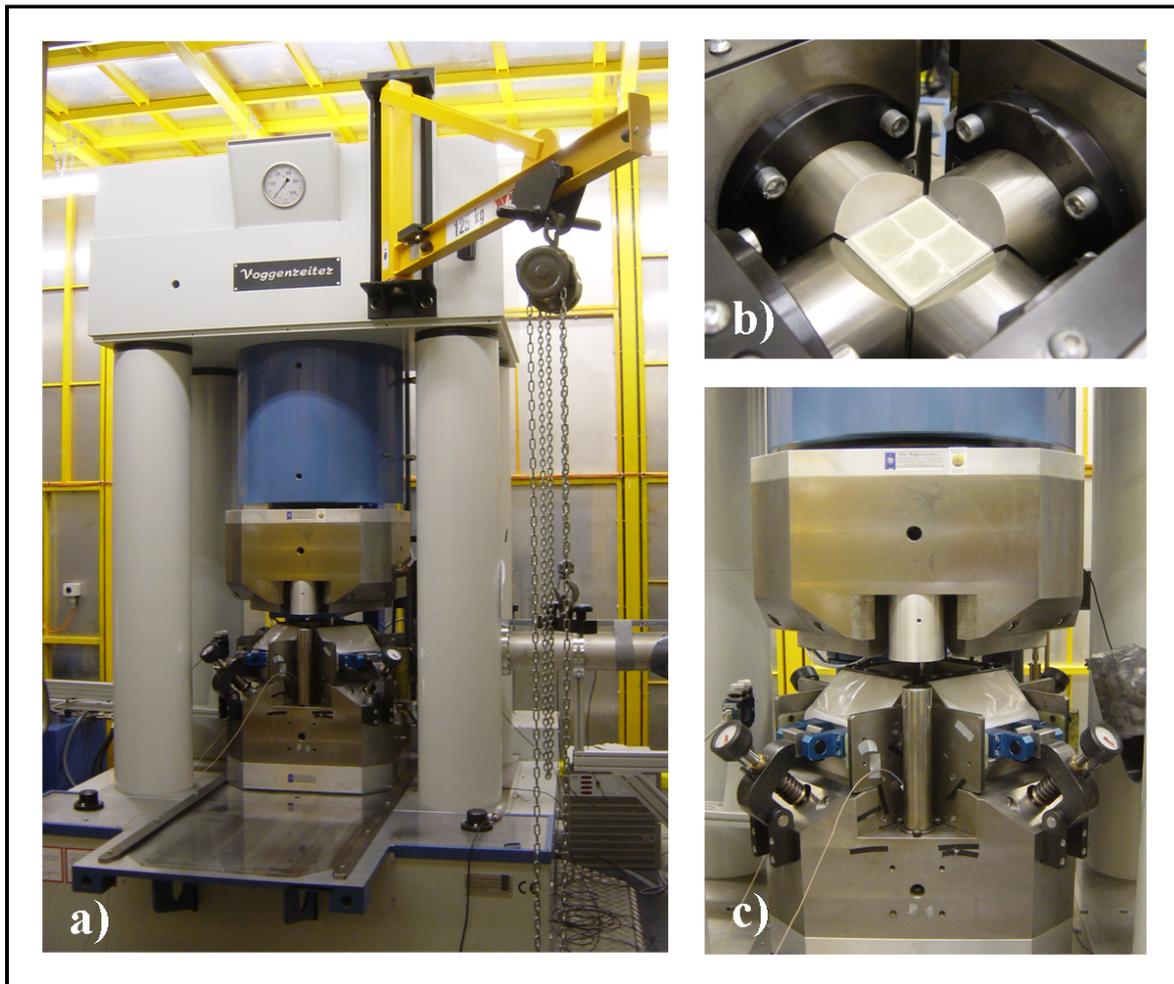
Da hauptsächlich an der MAX 80 gearbeitet wurde, soll diese im folgenden vorgestellt werden. Der Name MAX 80 leitet sich von „Multi-Anvil-X-ray diffraction system“ [212] ab. In den frühen 1980iger Jahren wurde die Synchrotronstrahlung erstmals als hocheffektive Technik zur Erforschung von geowissenschaftlichen Zusammenhängen genutzt [213, 214].



**Abbildung 2.12:** a) Untere Würfellage mit aufgeklebten Dichtungen, b) eingesetztes Oktaeder mit Thermoelement, c) Aufbau der oberen Würfellage, d), e) und f) schrittweiser Einbau der Würfel bei feststehenden äußeren Druckstempeln.

Bei der MAX 80 (siehe Abbildung 2.14) handelt es sich um ein „einstufiges multianvil DIA-System“ [178, 179]. Ein DIA-System (siehe Abbildung 2.14a) ist dadurch gekennzeichnet, daß sechs innere Stempel in ein System aus zwei Führungsblöcken eingebettet sind, die durch Aufeinanderzubewegen die Stempel zusammendrücken und somit ein gleichmäßiges Komprimieren der Probe bewirken. Man benannte diese Stempelanordnung DIA- oder Diamantgeometrie, da im Jahre 1953 mit genau dieser Konstruktion die erste erfolgreiche Diamantsynthese der Firma ASEA (ASEA, Allmänna Svenska Elektriska Aktiebolaget) [180] gelungen war.

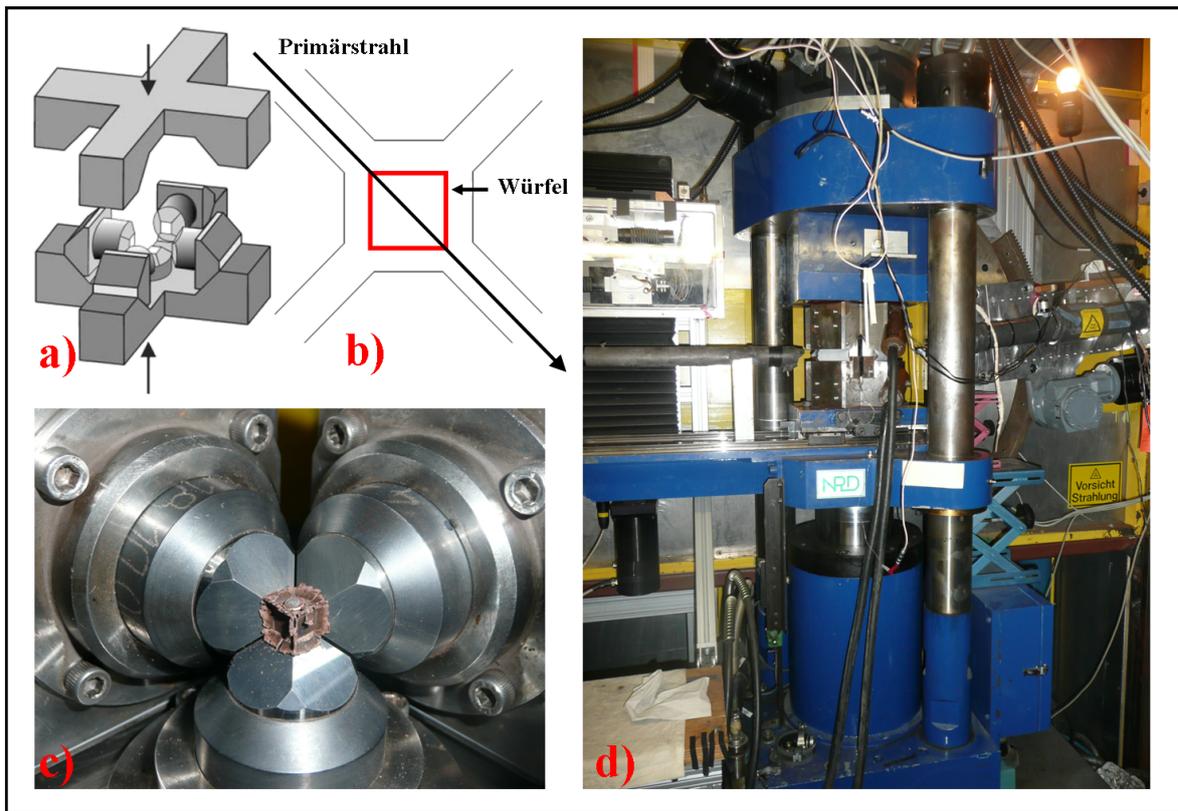
Diese Vielstempel-Hochdruckzelle ist in ein Diffraktometer integriert und bietet die Möglichkeit, pulverförmige Proben mit Probenvolumina von bis zu  $30 \text{ mm}^3$  unter hohen Drücken bis zu 12 GPa und Temperaturen bis 2000 K mit energiedispersiver Röntgenbeugung zu untersuchen [215]. Das Kernstück der Anlage stellt die Hochdruckzelle mit insgesamt sechs Hartmetallstempeln aus Wolframcarbid dar, zwei vertikalen und vier horizontalen (siehe Abbildung 2.14a,c). Die horizontalen Stempel sitzen auf Führungsblöcken auf und sind zur elektrischen Isolierung und zum Verhindern von Reibungseffekten mit Teflonfolie bezogen. Die elektrische Kontaktierung des Graphitofens, in dem sich die Probe befindet, erfolgt über die vertikalen Stempel. Zur Druckerzeugung, wahlweise automatisch oder manuell geregelt, wird der untere vertikale Stempel mittels eines Hydraulikzylinders gegen den oberen stationären Stempel gefahren, wobei die horizontalen Stempel durch die Führungsblöcke nach innen geführt werden und somit über die symmetrische Hexaederanordnung eine quasi-hydrostatische Druckverteilung auf den Probenaufbau ausgeübt wird. Der unter Teil des Führungsblocks kann aus der Presse



**Abbildung 2.13:** a) MAX 2000, Meßplatz W2, b) Stempelanordnung in DIA-Geometrie, c) Modul mit hydraulischen Stempeln.

gefahren werden und ermöglicht somit durch Aufklappen der einzelnen Stempel (siehe Abbildung 2.14c) den Einbau der Probenkammer. Während der Beugungsexperimente werden sowohl der Primärstrahl als auch der gebeugte Strahl durch die Spalte zwischen den Stempeln geführt, durchlaufen die Hochdruckzelle also in diagonaler Richtung (siehe Abbildung 2.14b). Der durch einen Spalt einfallende Primärstrahl wird von der Probe gebeugt, tritt unter einem Beugungswinkel von  $2\theta \leq 30^\circ$  durch den gegenüberliegenden Spalt wieder aus der Hochdruckzelle aus und wird durch ein Blendensystem auf einen Halbleiterdetektor geführt. Zur Justage der Hochdruckzelle im Strahl ist das gesamte Goniometer mit der Presse auf x,y-Positioniertischen gelagert, die ebenfalls eine Rotation um die z-Achse erlauben. Der Detektorarm mit dem Halbleiterzähler ist mit der Presse gekoppelt, die manuell mit einer Meßuhr nachjustiert werden muß.

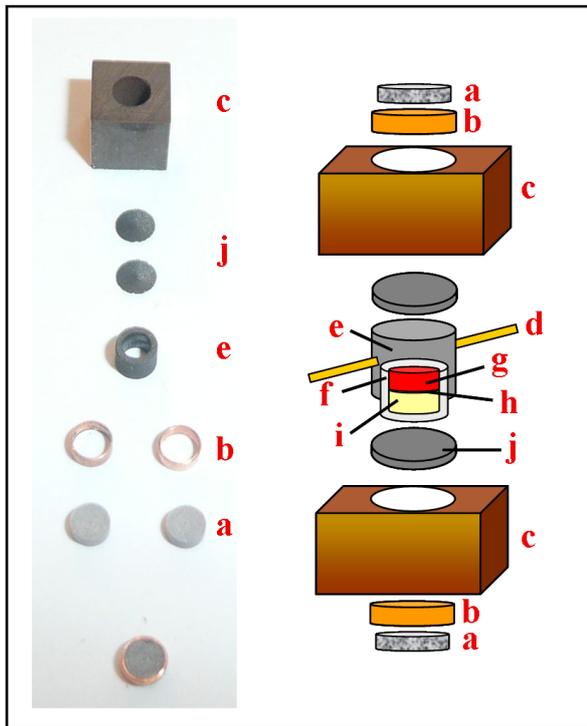
Die Probenkammer ist ein Würfel aus einem Borepoxidharz-Gemisch (siehe Abbildung 2.15), das neben hoher Plastizität und guten Bearbeitungseigenschaften eine hohe Röntgentransparenz bietet. Eine weitere Funktion des Würfels ist es, als dynamische Dichtung bei Druckaufbau die Leerräume zwischen den Stempeln zu füllen.



**Abbildung 2.14: MAX 80:** a) Stempelanordnung in DIA-Geometrie [178, 179], b) Strahldurchführung, c) geöffnete Druckkammer mit Borepoxidharzwürfel, d) MAX 80, Meßplatz F2.1.

Die konzentrische Bohrung des Würfels mit einem Durchmesser von 3 mm wird vom unteren Ende her mit einer Pyrophyllit-Dichtung im Kupferring geschlossen. Um die Kontaktierung zu sichern, werden zwei Graphitplättchen eingebracht, dann folgt der Graphit-Widerstandsofen, in den die Pulverprobe und der Druckstandard eingefüllt werden. Schließlich wird das Ganze wieder mit den Graphitplättchen und der Dichtung geschlossen (siehe Abbildung 2.15). Für Temperaturmessungen wird zwischen Druckstandard und Probe das Thermoelement (bis 1300 °C ein NiSi&NiCrSi-Thermoelement) in eine BN-NaCl-Mischung eingebettet. Als Druckmarker wurde NaCl verwendet, da dieses schon bei niedrigen Drücken eine signifikante Änderung der Gitterkonstanten zeigt und eine hohe Kompressibilität besitzt. Mit der in den Beugungsexperimenten erhaltenen Gitterparameter des NaCl und der von Decker 1971 [216] für NaCl ermittelten Zustandsgleichung wurde der Druck in der Probe bestimmt.

Für die Experimente mit luftempfindlichen Proben wurde auch hier der Graphitofen mit Metallfolie (Au, Ta) ausgekleidet, und der komplette Zusammenbau des Assembly erfolgte in der Glovebox. Von ganz besonderer Wichtigkeit ist hier die Dicke der Folie (0,005 mm), da sonst der Synchrotronstrahl nicht mehr bis zur Probe durchdringt.



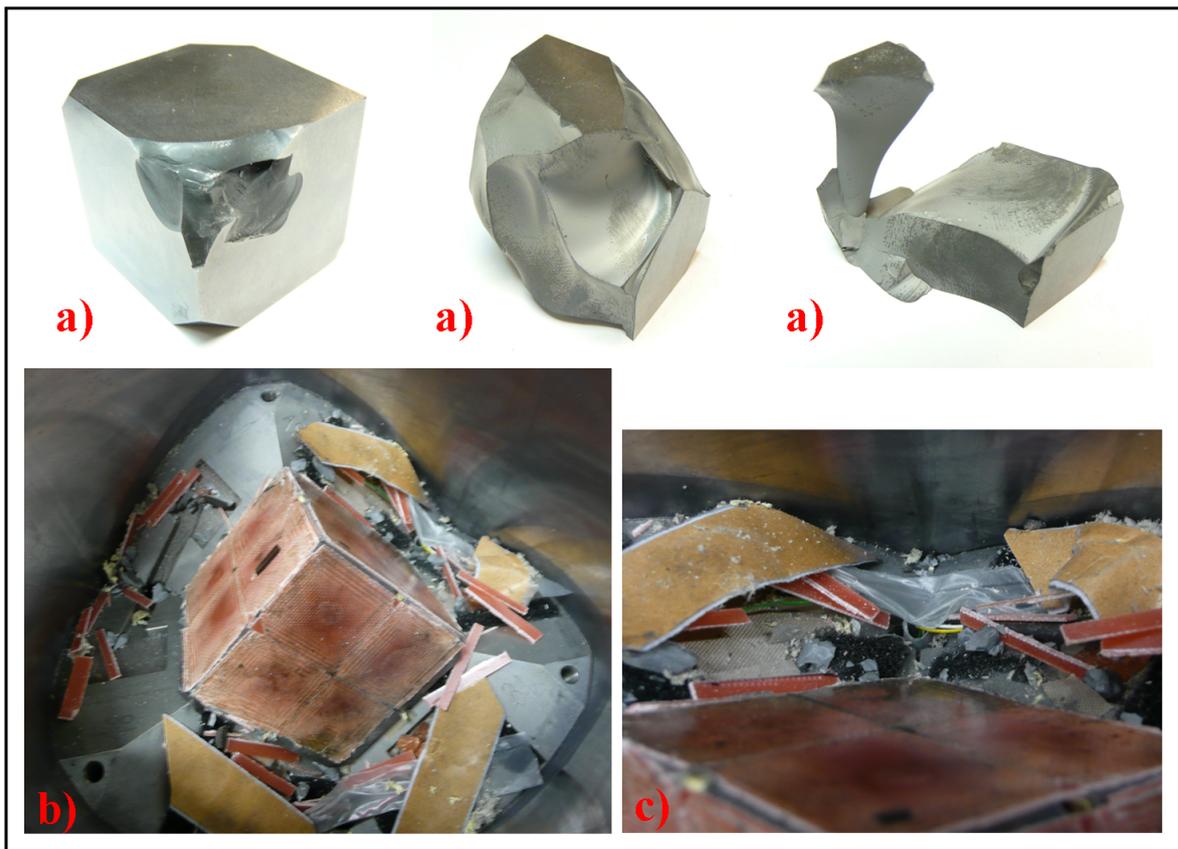
**Abbildung 2.15: Assembly MAX 80:**  
 a) Pyrophyllit-Dichtung, b) Kupferring, c) Borepoxidharzwürfel, d) Thermoelement, e) Graphitofen, f) BN-Tiegel (hier nicht verwendet), g) Probe, h) BN-NaCl-Mischung, i) Druckmarker, j) Graphitplättchen.

### 2.3.3 Experimentielle Gefahren beim Arbeiten mit der Hochdruckpresse

Da bei Hochdruckexperimenten große Kräfte wirken, ist es immer möglich, daß manche beteiligten Komponenten dem Druck nicht standhalten. Die Walker-Module sind inzwischen so konzipiert, daß normalerweise keine Gefahr der Beschädigung besteht. Das Phänomen des sogenannten „*blowouts*“ (schlagartiger Druckabfall durch schlechtes Zusammenbauen des Würfels, Kollabieren der Dichtungen oder Brechen von Würfeln) (siehe Abbildung 2.16a) tritt jedoch immer wieder auf. Es gibt mehrere Möglichkeiten, den Ursachen des „*blowouts*“ entgegenzuwirken.

Das Brechen der Dichtungen konnte durch Verwendung des in japanischen Hochdrucklaboren vielfach erprobten Klebers Mono-Multi-Liquid Glue (Tombow Inc., Suwanee, GA, USA) statt des sonst üblichen Sekundenklebers deutlich verbessert werden. Das gilt im besonderen für Ansätze mit dem 10/5 Assembly bei hohen Drücken. Was die Lebensdauer der Wolframcarbid-Stempel angeht, kann inneren Spannungen durch sehr langsame, spezielle Druckaufbaurampen weitgehend vorgebeugt werden.

Dies wurde während der Strahlzeit an der MAX 80 am DESY/HASYLAB Hamburg erfolgreich getestet. Nach einer Woche Dauerbetrieb war nicht ein einziger Stempel in



**Abbildung 2.16:** „blowout“: a) Würfelfragmente durch Drucküberlastung, b) und c) Modul übersät mit Würfelsplittern.

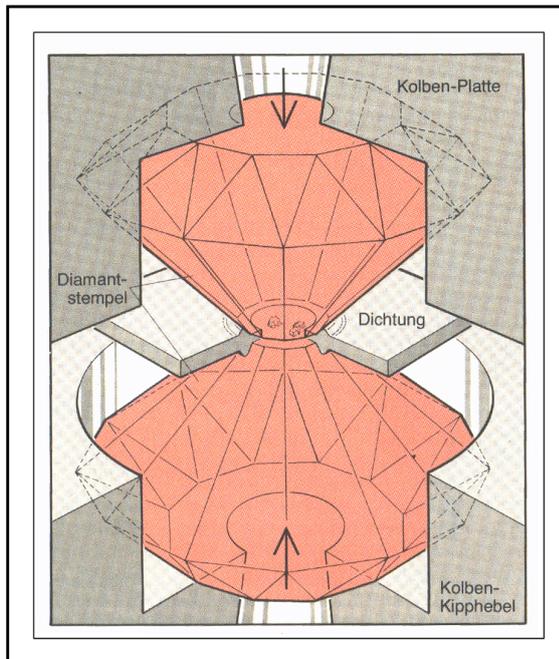
Mitleidenschaft gezogen. Was passieren kann, wenn mit Rissen durchzogene Würfel trotzdem verwendet werden, zeigt Abbildung 2.16a-c sehr eindrucksvoll.

## 2.4 Die Diamantstempelzelle

Die Erfindung der Diamantstempelzelle hat die Hochdruckforschung revolutioniert, sowohl im Bezug auf die zu erreichenden Drücke als auch auf die große Vielzahl der *in situ* Untersuchungsmethoden, die erst durch diese Entwicklung ermöglicht wurden. Somit wurden Hochdruckexperimente erstmals auch in nicht spezialisierten Laboren durchführbar. Diamant weist nicht nur die größte mechanische Härte auf, sondern ist auch im sichtbaren und infraroten Spektralbereich, sowie für Röntgenstrahlung transparent, was sowohl optische Experimente als auch Röntgenuntersuchungen an einkristallinen und pulverförmigen Proben ermöglicht.

Die Diamantstempelzelle eignet sich somit hervorragend, um neue Hochdruckphasen und das Verhalten von Verbindungen bei hohem Druck zu erforschen [34]. Die Phasenumwandlungen können visuell durch eine Farbveränderung, Änderungen in Brechungsindex, Textur oder Form festgestellt werden. Neben dem optischen Erkennen und Pulverdiffraktometrie mittels Synchrotronstrahlung stehen eine Vielzahl anderer

Untersuchungsmethoden wie Raman-, Infrarot, Mössbauer- und Transmissionsspektroskopie und auch magnetische Resonanz- und Widerstandsmessungen zur Verfügung. Lawson und Tang [217] waren 1950 die ersten, die Diamant in einer Miniatur-Piston-Zylinder-Zelle verwendeten, was somit als Vorläufer der Diamantstempelzelle gelten kann.



**Abbildung 2.17:** Prinzip einer Diamantstempelzelle [188].

Die Zelle besteht aus einer gehärteten und durchbohrten Metallfolie. Zur Druckmessung wird ein Druckstandard in die Probenkammer gelegt und das übrige, freie Volumen mit einem Druckmedium, zur Gewährleistung von möglichst hydrostatischen Bedingungen, ausgefüllt. Das Zusammendrücken der Diamanten über einen speziellen Mechanismus startet den eigentlichen Druckvorgang.

Danach geriet diese Methode in Vergessenheit, bis sie 1959, unabhängig voneinander, durch *Jamieson et al.* [218] und *Weir et al.* [219] wieder aufgenommen wurde. In den darauffolgenden Jahrzehnten durchlief die Diamantstempelzelle verschiedene Entwicklungsstufen und wurde schließlich zu einem unverzichtbaren Werkzeug für die Hochdruckforschung. Besonders wegweisend hierfür waren die Erfindung der Metalledichtung [220] für eine hydrostatische Druckerzeugung und der Rubinfluoreszenz-Technik [221, 222] zur Druckbestimmung sowie die Einführung neuer Druckübertragungsmedien [223].

Abbildung 2.17 zeigt den schematischen Aufbau einer Diamantstempelzelle. Die zu untersuchende Probe wird zwischen zwei Diamanten positioniert, die so montiert werden, daß sie mit den Kaletten zueinander zeigen.

### 2.4.1 Auswahl der Diamanten

Diamanten sind das Mittel der Wahl, wenn es um das passende Stempelmaterial geht. Als härteste bekannte Substanz mit herausragenden optischen Eigenschaften eignen sie sich hervorragend als „Fenstermaterial“ für *in situ* Untersuchungen bei hohen Drücken. Diamanten werden nach zwei Typen (I und II) und nach Gehalt und Art ihrer Einschlüsse (siehe Tabelle 2.2) klassifiziert. Typ I Diamanten enthalten signifikante Mengen an Stickstoff und werden je nach N-Gehalt nochmal in Typ Ia und Ib unterteilt. Die zweite Gruppe wird je nach elektrischer Leitfähigkeit in Typ IIa und IIb untergliedert. Typ II Diamanten sind generell besser für spektroskopische Untersuchungen bei hohen Drücken geeignet, da sie keine, durch Stickstoff verursachten, Absorptionsbanden im ultravioletten und infraroten Bereich zeigen. Für normale Anwendungen reichen Typ I Diamanten völlig aus, da sich die N-Verunreinigungen nicht störend auswirken [224].

Im Gegenteil, es hat sich sogar herausgestellt, daß Diamanten mit Stickstoffaggregaten bei sehr hohen Drücken eher resistent gegen plastische Verformung sind [225].

**Tabelle 2.2:** Übersicht über die verschiedenen Diamanttypen und ihre Eigenschaften.

	Typ I (Diamanten mit Stickstoff)		Typ II (Diamanten ohne Stickstoff)	
	Ia	Ib	IIa	IIb
Diamanttypen	Ia	Ib	IIa	IIb
Vorkommen	98 %	0,1 %	1,8 %	0,1 %
Defekte	Stickstoffatome in lokaler Konzentration	einzelne Stickstoffatome	Gitterdefekte, elektr. Isolator	enthält Bor, Halbleiter
Farbe	getönt	gelb	gelb-braun	blau
Absorptions-eigenschaften	Abs. ab 320 nm, (UV-A)	Abs. ab 320 nm, (UV-A)	Abs. ab 220 nm, transp. im UV-C möglicher Farbwechsel unter HP / HT	
Verwendung	Diffraktion, Raman, Laserheizung		Diffraktion, IR, Raman, Laserheizung	

Ursprünglich auf dem Brillantschliff basierend ist das Schliffdesign im Laufe der Zeit den technischen Anforderungen angepaßt worden. Abbildung 2.26b zeigt die Schliffform mit acht bzw. 16 Facetten als Ausgangsform für weitere Schliffdesigns. Um weitere Stabilität zu erreichen, wurden eine (siehe Abbildung 2.26f) bzw. mehrere Facetten (Bevel) (siehe Abbildung 2.26g) um die Kalette herum angebracht. Auf diese Weise konnte die Streßkonzentration an den Rändern der Kalette erheblich verringert und die Unterstützung derselben durch die Dichtung optimiert werden. Die möglichen Maximaldrücke, die in einem Experiment erreicht werden können, hängen also sehr entscheidend vom Design der Diamantstempel, der Größe der Kalette, aber auch vom Probenvolumen und dem eingesetzten Druckmedium ab (siehe Tabelle 2.3) [226]. Werden die drucklimitierenden Faktoren überschritten, kommt es unweigerlich erst zu einer plastischen Deformation und schließlich zum Bruch des Diamanten (siehe Abbildung 2.18a-d). Die Entscheidung für eine bestimmte Größe und Ausführung der Diamantstempel ist somit immer ein Kompromiß zwischen verschiedenen konkurrierenden Faktoren und nicht zuletzt eine Kostenfrage.

### 2.4.2 Diamantsitze

Die Frage nach dem passenden Material für die Diamantsitze (Auflagefläche der Diamanten) ist von ganz entscheidender Bedeutung für das Experiment. Es muß dem Diamanten während des Druckvorganges die notwendige Stabilität verleihen, da Verschiebungen bei extremen Drücken unweigerlich zum Bruch der Steine führen können. Desweiteren muß ein genügend großer Öffnungswinkel für den einfallenden und gestreuten Röntgenstrahl gewährleistet werden. Lange Zeit war hier Beryllium das Mittel der

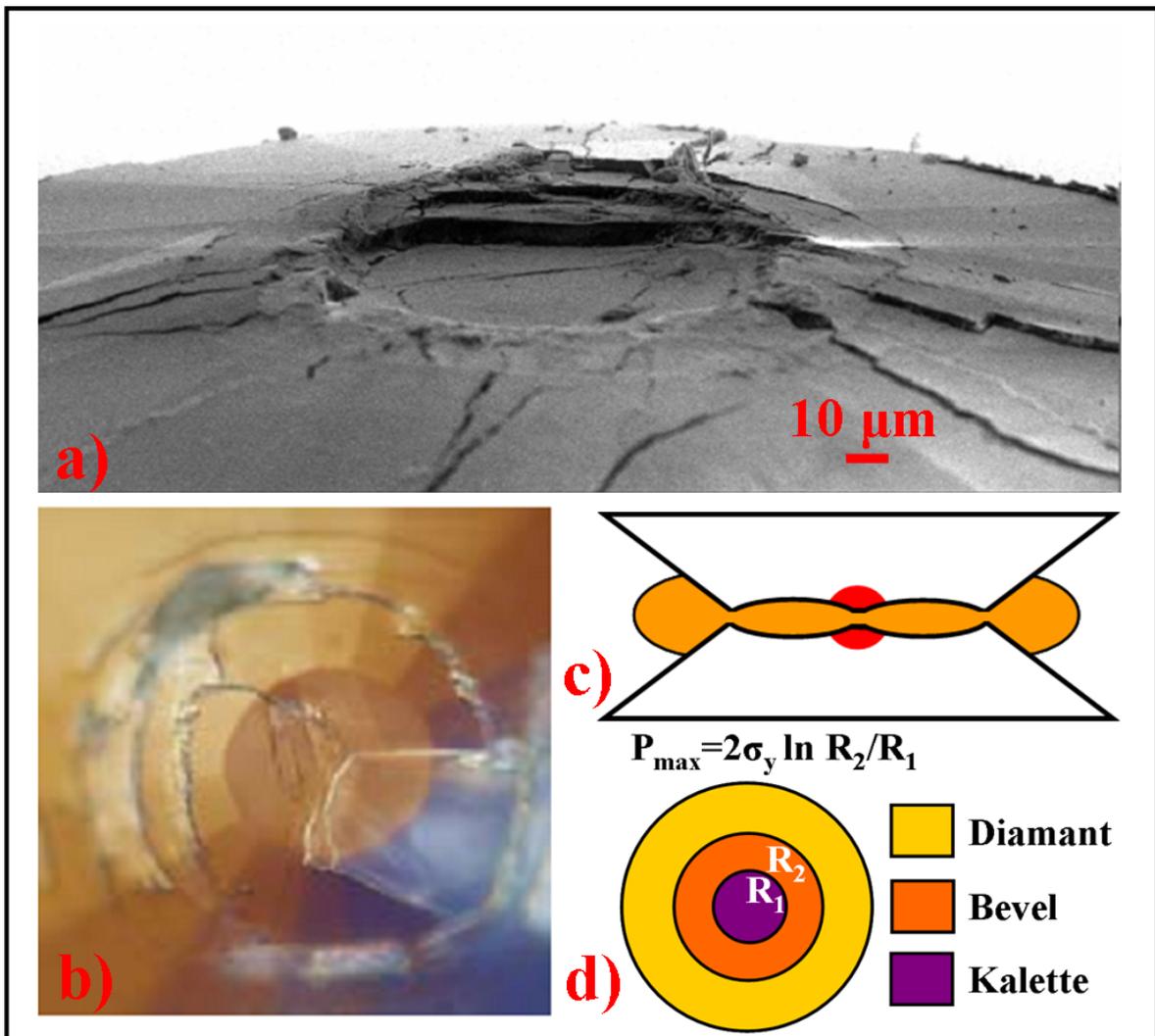
**Tabelle 2.3:** Kalettengrößen und die dazugehörigen Maximaldrücke [226].

Größe Kalette (mm)	Druck (GPa)
0,80	20
0,70	30
0,50	40
0,40	60
0,30	80
0,20	100
0,15	150

Wahl. Es ist transparent für Röntgenstrahlen und bietet für einen ausreichenden Druckbereich (20–30 GPa) die nötige Stabilität. Abgesehen davon, daß Beryllium toxisch ist, müssen noch andere Nachteile in Kauf genommen werden. Der Berylliumsitz verursacht einen hohen röntgenographischen Untergrund und die mechanische Stärke von Beryllium nimmt rapide beim Heizen oder bei Tieftemperaturbedingungen ab. Somit schließen sich Experimente mit *in situ* Laserheizen völlig aus. Desweiteren kann bei Verwendung von CCD-Detektoren kein Kollimator zur Eliminierung bzw. Reduzierung des hohen Berylliumuntergrundes vorgeschaltet werden, so daß alle störenden Faktoren voll zum Tragen kommen [228, 229]. Je nach Synthesebedingungen werden Berylliumsitze durchaus noch verwendet (z.B. in der DIACELL-Diamantstempelzelle [230, 231] Diacell® Bragg-(S) [232]), doch der Gebrauch von Wolframcarbid setzt sich allmählich durch. Sein größter Vorteil ist, daß es nicht toxisch ist. Desweiteren behält es seine mechanischen Eigenschaften über einen sehr großen Temperaturbereich und liefert aufgrund einer anderen Sitzkonstruktion, die so mit Beryllium nicht möglich wäre, keine Fremdreflexe im Pulverdiffraktogramm.

### 2.4.3 Dichtungsmaterialien

Das Ziel der Dichtung ist es, die Probenkammer mit dem Druckmedium abzudichten, um einen hydrostatischen Druck zu gewährleisten. Desweiteren liefert sie einen wichtigen Beitrag zur mechanischen Unterstützung der Diamanten während des Druckvorganges, indem sie die enormen Scherkräfte, die auf die Kalette wirken, abfängt. Die Dichtung besteht normalerweise aus dünnen Metallplättchen (220–250  $\mu\text{m}$ ), die durch Zusammendrücken der Diamanten auf die benötigte Dicke gepreßt werden. Dies bewirkt nochmal eine deutliche Stabilitätssteigerung der Dichtung und der Probenkammer. Danach wird das Loch für die Probe, je nach Größe der Kalette, in den vorgedrückten Bereich gebohrt. Dies kann mit Hilfe eines Lasers, aber auch mit einer Funkenerosionsmaschine realisiert werden. Das Dichtungsmaterial wird dann während der Drucksteigerung durch die Diamanten seitlich etwas herausgedrückt und bildet einen Wulst, der die Stempel wiederum stabilisiert. Die verschiedenen Dichtungsmaterialien und ihre Anwendungsmöglichkeiten werden in Tabelle 2.4 vorgestellt.



**Abbildung 2.18:** a) SEM-Aufnahme einer gebrochenen Kalette nach 250 GPa, b) Aufnahme eines gebrochenen Diamanten, c) kritische Zone der Kalette (roter Bereich) durch die Plastizität der Diamanten bei hohem Druck, d) drucklimitierende Faktoren einer Kalette nach der Formel  $P_{max} = 2\sigma_y \ln R_2/R_1$  mit  $\sigma_y$  Zugspannung,  $R_1$  Radius Kalette,  $R_2$  Radius Bevel [227].

#### 2.4.4 Auswahl des Druckmediums

Ja nach Synthesebedingungen (HP/HT) bieten sich verschiedene Druckmedien an (siehe Tabelle 2.5). Das passende Druckmedium muß bestimmte Eigenschaften mitbringen, um den gestellten Anforderungen gerecht zu werden. Dies sind im folgenden: geringe Scherkräfte, um den deviatorischen Streß zu minimieren, hydrostatisches Verhalten [223], möglichst keine Phasenumwandlungen im angestrebten Druckbereich, geringe thermische Leitfähigkeit, um heizen und den Laser besser fokussieren zu können, geringe Absorption von Laserlicht, geringe Emission für Temperaturmessungen und chemische Widerstandsfähigkeit. Besondere Vorsicht bei der Auswahl ist geboten, da sich optische und thermische Eigenschaften mancher Druckmedien unter HP-/HT-

**Tabelle 2.4:** Verschiedene Dichtungsmaterialien und ihre Anwendungsmöglichkeiten nach Referenz [233].

Dichtung	Vorteil	Nachteil
Stahl T301 Thyodur 2701 Stahl 1.4301 Inconel (Ni,Cr,Fe Legierung)	billig	relativ weich, viele Diffraktionslinien
Wolfram	hart, stark absorbierend	brüchig
Rhenium	hart, stark absorbierend, temperaturbeständig	sehr teuer
Ta <sub>90</sub> W <sub>10</sub>	hart, weniger brüchig als W, stark absorbierend	
Beryllium	röntgentransparent, Diffraktion bei 90°	sehr giftig spezielles Labor zur Bearbeitung nötig

Bedingungen ändern können. Beim Laden von luftempfindlichen Proben ist unbedingt auf das komplette Entwässern des Druckmediums zu achten. Falls man sich für Alkohol als Druckmedium entscheidet, wird dieser vor dem Schließen der Zelle mit Hilfe einer Spritze eingefüllt. Hierbei ist jedoch Übung nötig, da Alkohol flüchtig ist und beim Einfüllen die Probe oft aus dem Dichtungsloch geschwemmt wird oder eine Luftblase entsteht.

### 2.4.5 Druckmessung

Eine Methode zur Druckbestimmung ist die Verwendung von internen Standards mit bekannten Zustandsgleichungen, wie zum Beispiel von Metallen (Cu, Mo, Ag, Au, Pt) oder anderen einfachen Verbindungen mit kubischer Symmetrie (MgO, NaCl, KCl, CsCl) oder die Druckabhängigkeit der Rubinlumineszenz [221, 222]. Für die Benutzung als interner Druckstandard müssen die Materialien verschiedene Voraussetzungen erfüllen. Hierzu zählen unter anderem hohe Symmetrie, kleine Abmessungen der Elementarzelle und ihre signifikanten Volumenänderungen in Abhängigkeit des Drucks, chemische und strukturelle Stabilität und starkes Streuvermögen, um die Probenmenge des Druckstandards so klein wie möglich zu halten.

Eine andere Methode der Druckmessung bietet die Rubinlumineszenz [221, 222]. Hierfür wird in den Probenraum der Diamantstempelzelle Rubin in Form von Pulver, Splintern oder Kügelchen eingebracht. Dabei ist darauf zu achten, daß der Rubin nicht direkt am Dichtungsrand oder direkt auf der Probe zu liegen kommt, um falsche Druckverhältnisse oder Reaktionen mit der Probe (nur beim Laserheizen) auszuschließen.

**Tabelle 2.5:** Verschiedene Druckmedien und ihre Anwendungsmöglichkeiten nach Referenz [233].

Druckmedium	Vorteil	$\lambda \sim$ 1 $\mu\text{m}$ (Nd:YLF)	$\lambda \sim$ 10,6 $\mu\text{m}$ (CO <sub>2</sub> )	Nachteil
Edelgase (z.B: Ar, Ne, Kr, Xe)	ideal	+	+	hohe Kompressibilität (Dicke der thermisch isolierenden Schicht beachten)
Alkali Halide (KBr, CsI, CsCl, KCl, NaCl)	geringe thermische Leitfähigkeit bei hohen Drücken, Druckstandard	+	+	chemische Reaktion mit der Probe möglich, hohe Untergrundfluoreszenz bei Ramanmessungen,  Überlappen von Diffraktogrammen
N <sub>2</sub>	Bildung von Nitriden	+	+	chemische Reaktionen mit der Probe, viele N-Hochdruckphasen im Pulverdiffraktogramm
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgO	hart, vor allem bei P > 100 GPa	+	-	nicht hydrostatisch
4:1 Meth:Eth	leicht zu laden, hydrostatisch bis ca. 10 GPa	-	-	chemische Reaktionen mit der Probe

Rubin (Cr-dotiertes Aluminiumoxid) zeigt bei 694,3 nm zwei starke Fluoreszenzlinien (R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub>), die sich leicht durch Laserlicht anregen lassen. Es können Druckschritte im Bereich von 0,05 bis 0,1 GPa gemessen werden, wobei die Präzision der Messung auf 0,02 bis 0,05 GPa beschränkt ist [233].

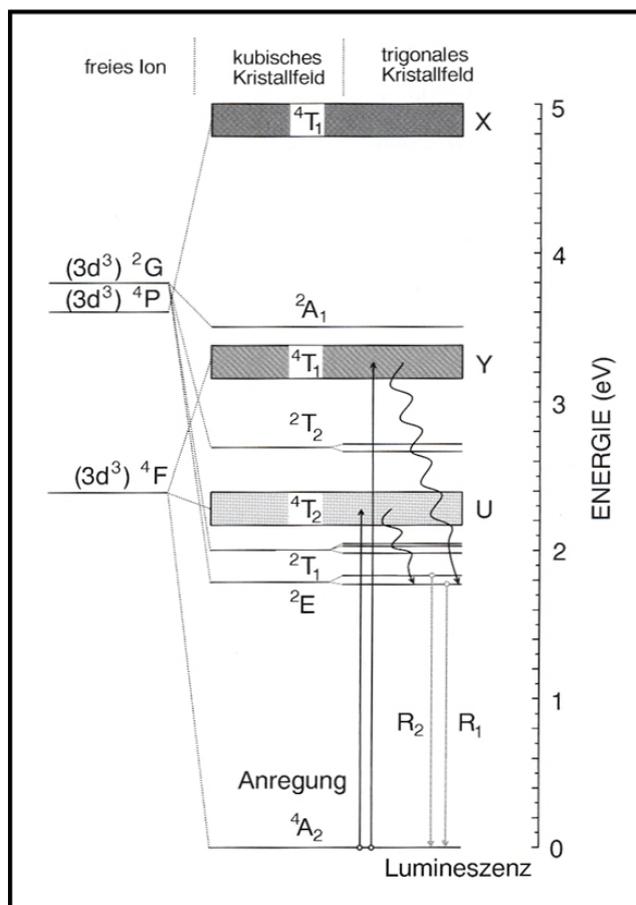
In der Kristallstruktur des Rubins sind die Kationen verzerrt oktaedrisch von Sauerstoffanionen koordiniert, und dieses Kristallfeld bewirkt eine Aufspaltung der entarteten Energieniveaus der *d*-Elektronen von Chrom(III). Das Termschema der Cr<sup>3+</sup>-Ionen in Abhängigkeit vom Kristallfeld ist in Abbildung 2.19 dargestellt. Der Übergang in das kubische Kristallfeld verursacht die größte Aufspaltung der Terme. Die Erniedrigung zu trigonaler Symmetrie bewirkt eine zusätzliche Aufspaltung der Energieniveaus. Durch optische Anregung mit grünem oder blauem Laserlicht werden Elektronen in die Absorptionsbanden *U* bei etwa 2,2 eV oder *Y* bei 3,1 eV gehoben. Elektronen in diesen angeregten Energiezuständen relaxieren durch strahlungslose Übergänge in den <sup>2</sup>E-Zustand. Die Aufspaltung dieses Energieniveaus bedingt, daß die Rückkehr in den Grundzustand unter Aussendung von rotem Licht der R<sub>1</sub>-Linie oder der weniger intensiven R<sub>2</sub>-Bande erfolgt. Die Kompression von Rubin unter hydrostatischem Druck ist weitgehend isotrop, so daß die Rotverschiebung der Lumineszenzlinien ausschließlich durch die Verkürzung der (Cr-O)-Abstände bedingt wird.

Dies bewirkt eine Verstärkung des Kristallfeldes und damit eine zunehmende Aufspaltung der Energieniveaus, die eine Abnahme der Energiedifferenz zwischen Grundzustand und erstem angeregten Zustand verursacht. Im Druckbereich zwischen 0,1 MPa und 20 GPa ist die resultierende druckabhängige Verschiebung der Lumineszenzwellenlänge annähernd linear und beträgt für die R<sub>1</sub>-Linie 3,65 Å/GPa. Im Bereich hoher Drücke beobachtet man Abweichungen von einer linearen Beziehung zwischen Druck

und Wellenlänge, die durch empirische Gleichungen beschrieben werden können (siehe Gleichung 2.1) [234, 235]. Durch geeignete Anpassung der Anregungswellenlänge kann die Rubinlumineszenz bis 230 GPa zur Druckmessung verwendet werden [236].

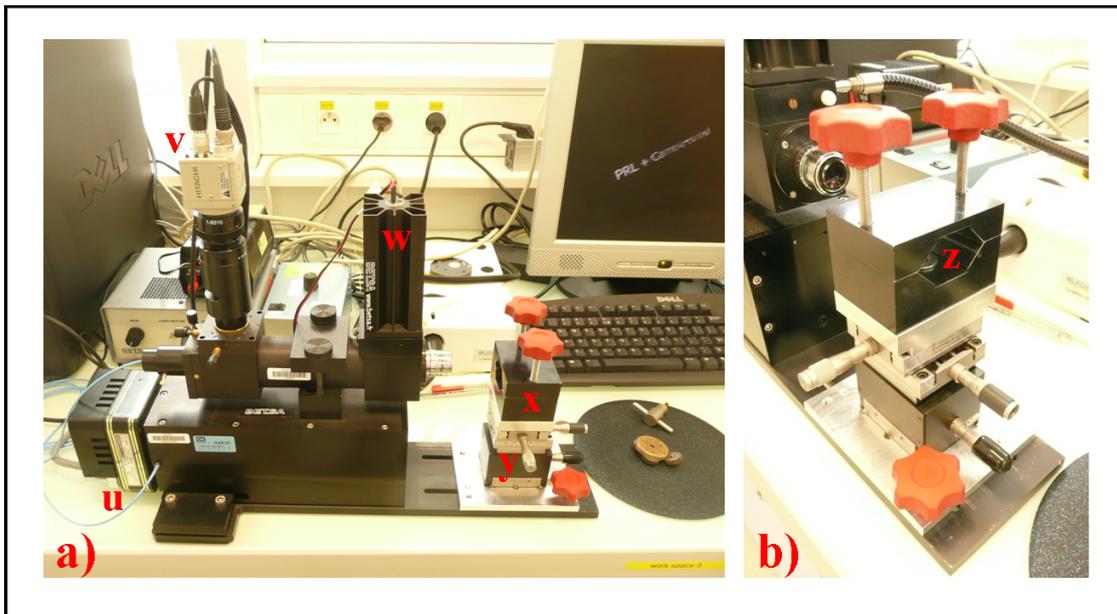
$$P(\text{Mbar}) = \frac{a}{b} \left[ \left( \frac{\lambda_0 + \Delta\lambda}{\lambda_0} \right)^b - 1 \right] \quad (2.1)$$

Bis 100 GPa,  $\lambda_0 = 694,3 \text{ nm}$  bei Normalbedingungen,  $\Delta\lambda = \lambda - \lambda_0$ ,  $a = 19,04$ ,  $b = 5$  für nicht-hydrostatische Bedingungen [225],  $b = 7,665$  für quasi-hydrostatische Bedingungen [235]

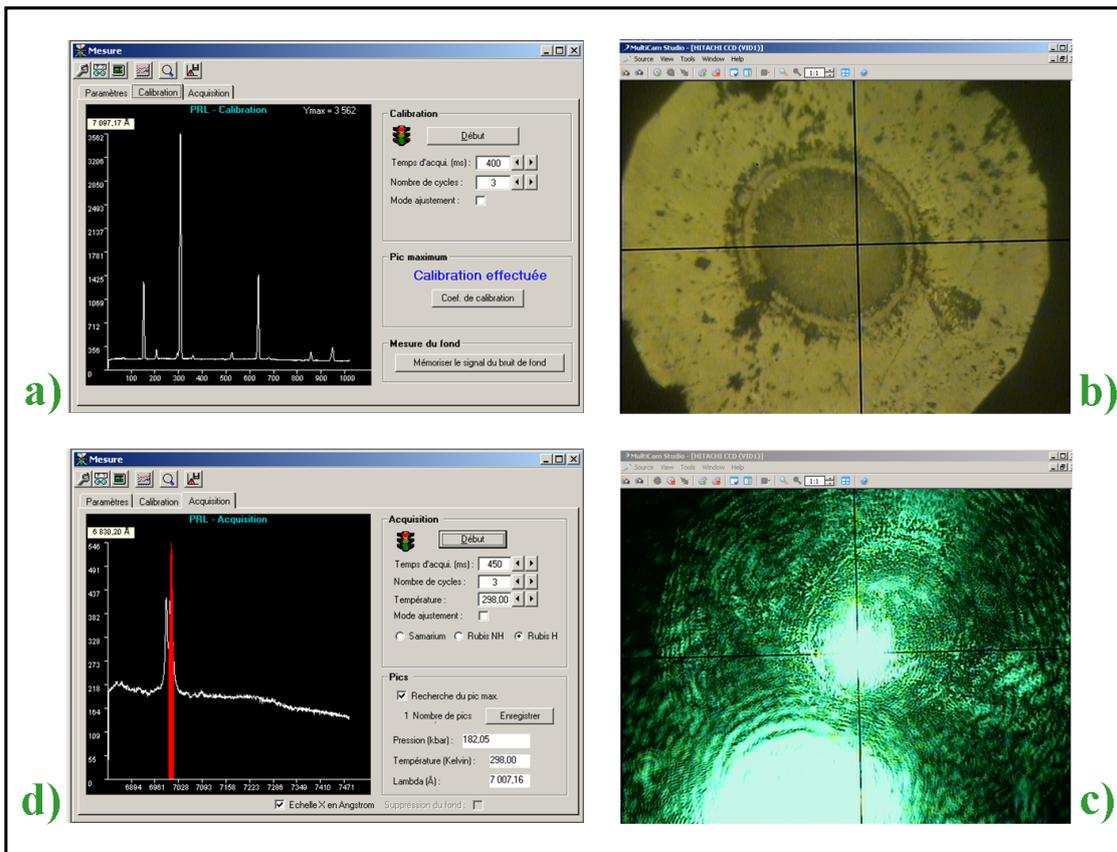


**Abbildung 2.19:** Termschema der  $\text{Cr}^{3+}$ -Ionen in  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , in dem die für Druckmessung relevanten Absorptions- und Emissionsprozesse eingezeichnet sind [237, 238].

Abbildung 2.20 zeigt eine gängige Anlage zur Fluoreszenzmessung. Bevor man mit der eigentlichen Messung beginnt, sollte eine erneute Kalibrierung mit einem Referenzrubin durchgeführt werden (siehe Abbildung 2.21a). Nun wird die Diamantstempelzelle in die entsprechende Halterung eingebaut (siehe Abbildung 2.20b) und der Fokus auf die Rubinposition justiert (siehe Abbildung 2.21b). Nach dem Scharfstellen des Lasers (siehe Abbildung 2.21c) nimmt man das Rubinspektrum auf (siehe Abbildung 2.21d) und liest den Druck ab. Hierbei ist zu beachten, daß jede Probenkammer, je nach Druckerhöhung, eine gewisse Zeit braucht, um sich auf den Gleichgewichtsdruck einzustellen, so daß erneute Druckmessungen in größeren Zeitabschnitten vorgenommen werden sollten.



**Abbildung 2.20:** a) Rubinfluoreszenzanlage [239] an der ID 27 (ESRF, Grenoble), **u** CCD Detektor, **v** Mikroskop, **w** Laser, **x** Halter für Diamantstempelzelle, **y** XY-Tisch, b) Detailansicht des Zellenhalters, **z** Öffnung für die Diamantstempelzelle.



**Abbildung 2.21:** a) Kalibrieren des Rubinspektrums mittels Referenz (interne Neon-Quelle [240]) [241], b) Einstellen auf die Rubinposition in der Probenkammer c) Fokussieren des Lasers, d) Messen des Rubinspektrums.

### 2.4.6 Druckerzeugende Mechanismen

In einer Diamantstempelzelle wird Druck erzeugt, indem man die beiden Diamanten mit den Kaletten gegeneinander preßt, was durch relativ einfache Mechanismen bewerkstelligt werden kann, die im Laufe der Zeit hierfür entwickelt wurden.

Eine Möglichkeit, den Druck zu erhöhen, ist das Einspannen der Zelle in eine Hebelarmvorrichtung, um so mit geringem Kraftaufwand die Diamanten gegeneinander zu drücken. Weiterentwickelt wurde diese Technik dann in der Syassen-Holzapfel-Zelle (siehe Abbildung 2.22a), bei der zwei Hebelarme zum Einsatz kommen. Diese Zelltypen sind zwar sehr stabil, jedoch relativ schwer, so daß sie für den Gebrauch auf dem Vierkreis- oder Pulverdiffraktometer nicht gut geeignet sind. Auch war die Hebelarmkonstruktion oft recht umständlich zu bedienen. Um Gewicht und Größe zu reduzieren, wurde der Einsatz von Schrauben in Verbindung mit Führungsstiften zur Stabilisierung entwickelt (Merrill-Bassett-Zelle [242], Diacell [230, 232]). Je nach Modell gibt es eine gerade Anzahl von Schrauben, die gegenläufige Gewinde haben. Die beiden letztgenannten Modelle haben, im Bezug auf ihre Einsatzfähigkeit am Synchrotron, den extremen Nachteil, daß sie für jeden neuen Druckschritt vom Diffraktometer abgenommen und danach neu justiert werden müssen. Diese Prozedur ist sehr zeitaufwendig und arbeitsintensiv, zumal Synchrotronstrahlzeit meist sehr knapp bemessen ist. Deshalb wurde mit der Membran-Diamantstempelzelle [243] (siehe Abschnitt 2.4.8) ein neuer Zelltyp entwickelt, bei dem sich der Druckaufbau durch ein pneumatisches System regeln läßt. Durch einen Gasdruck, der auf eine Metallmembran übertragen wird, läßt sich der Druck in der Zelle stufenlos und on-line einstellen, was gerade für das Arbeiten am Synchrotron signifikante Vorteile mit sich bringt.

### 2.4.7 Entwicklung der verschiedenen Diamantstempelzelltypen

Im Laufe der Zeit haben sich viele verschiedene Typen von Diamantstempelzellen entwickelt. Es soll hier ein kurzer Überblick gegeben werden, der jedoch nicht jeden einzelnen Entwicklungsprozeß berücksichtigen kann.

Bei jedem Design müssen einige wichtige Faktoren beachtet werden [233]: Stufenloses Erhöhen und Ablassen des Drucks, Stabilität der justierten Diamanten im  $\mu\text{m}$ -Bereich, was eine parallele und konzentrische Ausrichtung derselben als unbedingte Voraussetzung bedeutet, um das Brechen der Diamanten und eine Extrusion der Dichtung zu verhindern, Abmessungen, Gewicht und Öffnungswinkel sollten so konzipiert sein, daß die Zelle für Messungen auf dem Pulverdiffraktometer verwendet werden kann.

Ausgehend von den ersten Modellen von *Weir et al.* [219] wurde vom National Bureau of Standards die Merrill-Bassett-Diamantstempelzelle [242] entwickelt (siehe Abbildung 2.22b), mit der nun Hochdruckuntersuchungen möglich wurden. Da dieser Zelltyp nur bis 2,5 GPa verwendet werden konnte, erfolgte eine Weiterentwicklung von Hazen und Finger [244]. Durch das Anbringen von Führungsstiften erweiterte sich der Druckbereich nun auf 6 GPa. Obwohl dies die Stabilität signifikant erhöhte, blieben die Justiermöglichkeiten der Diamanten noch verbesserungswürdig, was schließlich zur Mao-Bell Diamantstempelzelle [245] führte. Desweiteren leiten sich von der Merrill-Bassett Zelle die BGI-Zelle [246] (BGI, Bayerisches Geoinstitut in Bayreuth) und die

ETH-Zelle [233] (ETH, **E**idgenössische **T**echnische **H**ochschule in Zürich) ab. Von Ahsbahs wurde die Merrill-Bassett Zelle soweit modifiziert (Marburger-Zelle) [229, 247], daß durch einen speziellen Diamantenschliff und eine entsprechende Haltekonstruktion für die Diamanten Einkristalluntersuchungen bis zu einem Druck von 10 GPa möglich wurden. Eine weitere Besonderheit dieser Zelle ist, daß durch den neuen Aufbau auf Berylliumsitze komplett verzichtet werden kann und auch keine Absorptionskorrektur für die Datenaufbereitung mehr notwendig ist.

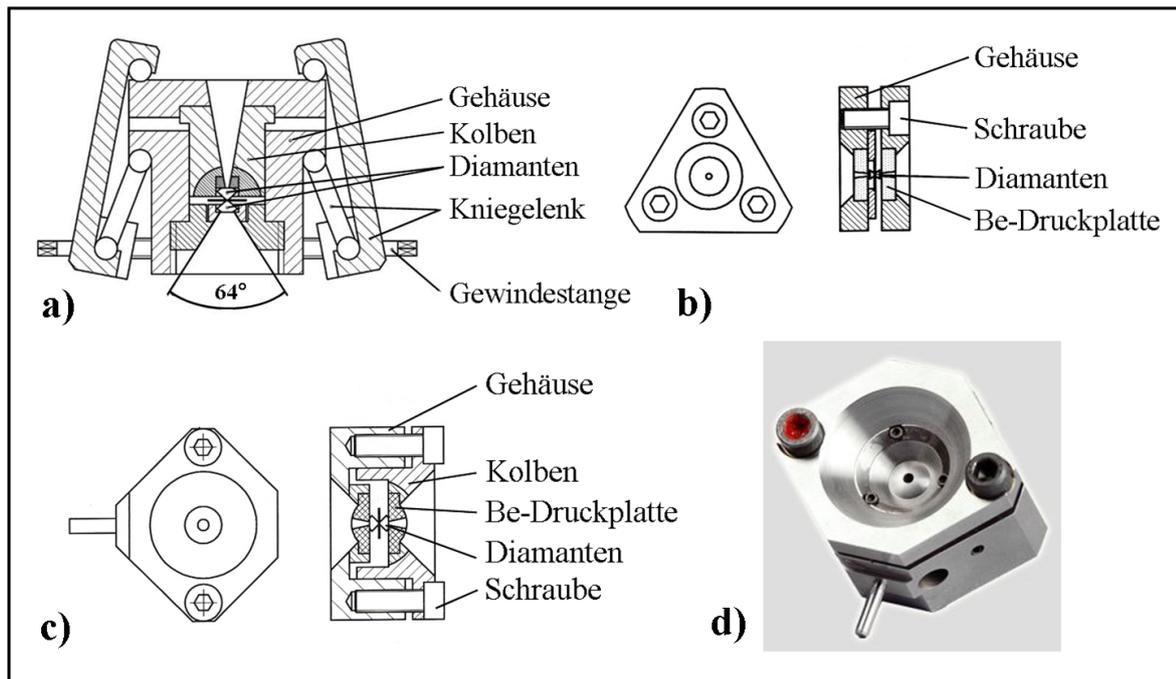
Allen diesen Zellen ist jedoch gemeinsam, daß die beiden Platten, die die Diamanten halten, durch Schrauben verbunden sind. Das Schraubenmodell setzte sich immer mehr durch, so daß auch die Diamantstempelzelle nach Syassen-Holzapfel [248] (siehe Abbildung 2.22a) mit ihrer umständlich zu bedienenden Hebelarmkonstruktion nur noch wenig benutzt wurde.

Eine völlig andere Konstruktion stellt der Piston-Zylinder-Typ dar. Den Zellkörper bildet ein Zylinder, an dessen Boden ein Kolben mit dem montierten Diamant fest angebracht ist. Der Druck wird durch „Absenken“ des oberen, beweglichen Stempels erzeugt. Jedoch hatte dieser Zelltyp wie auch die Diamantstempelzelle nach Syassen-Holzapfel [248] oft ein sperriges Format, was die in Abschnitt 2.4.6 erläuterten Nachteile mit sich brachte. Das Piston-Zylinder-Design wurde in verkleinerter Form in der von Adams [230, 231] entwickelten DIACELL DXR Serie (heute Diacell<sup>®</sup> Bragg-(X) X = jeweilige Zellbezeichnung [232]) verwendet. Hier garantiert die Führung des Kolbens eine stabile und reproduzierbare Positionierung der Diamanten bei insgesamt geringem Eigengewicht der Mechanik zur Krafterzeugung. Sie verbindet die Vorteile des geringen Eigengewichts mit den Justagemöglichkeiten der Syassen-Holzapfel-Zelle [248]. Jedoch liegen die Nachteile der noch mit Berylliumsitzen ausgestatteten Diamantstempelzellen [230–232] auf der Hand (siehe Abschnitt 2.4.2). Wie bei allen Zelltypen, bei denen die Schrauben einzeln von Hand angezogen werden müssen, ist absolute Vorsicht geboten, da ein ungleiches Drehmoment unweigerlich zum Brechen der Diamanten führt. Erst die Konstruktion eines Zahnradmechanismus, wie z.B. in der Marburger-Zelle [229, 247] oder bei der Boehler-Almax-Diamantstempelzelle [226] (siehe Abbildung 2.25h und 2.26h), ermöglicht eine gleichmäßige Druckübertragung und verhindert eine Verkipfung der Diamanten. Inzwischen wird der Boehler-Almax-Typ auch von anderen Firmen angewendet, wie z.B. in der Diacell<sup>®</sup> Bragg-XVue [232].

Da in dieser Arbeit zu einem Großteil mit der Boehler-Almax-Diamantstempelzelle gearbeitet wurde, ist ihr ein eigenes Kapitel (siehe Abschnitt 2.4.9) gewidmet.

Ein anderes Konzept zur gleichmäßigen Druckübertragung wurde von *Letoullec et al.* [243] in der Membran-Zelle verarbeitet, auf die im nächsten Abschnitt (2.4.8) eingegangen werden soll.

Alle hier vorgestellten Zellen werden in der Transmissionsgeometrie verwendet, bei der der einfallende Strahl durch den einen Diamanten eintritt und der gebeugte durch den anderen austritt. Auf Zellen mit Transversalgeometrie und ihre entsprechenden Weiterentwicklungen [249–257] soll hier nicht näher eingegangen werden.



**Abbildung 2.22:** a) Diamantstempelzelle nach Syassen-Holzapfel [248], b) Diamantstempelzelle nach Merrill-Bassett [242], c) und d) Diamantstempelzelle DIACELL [230, 232].

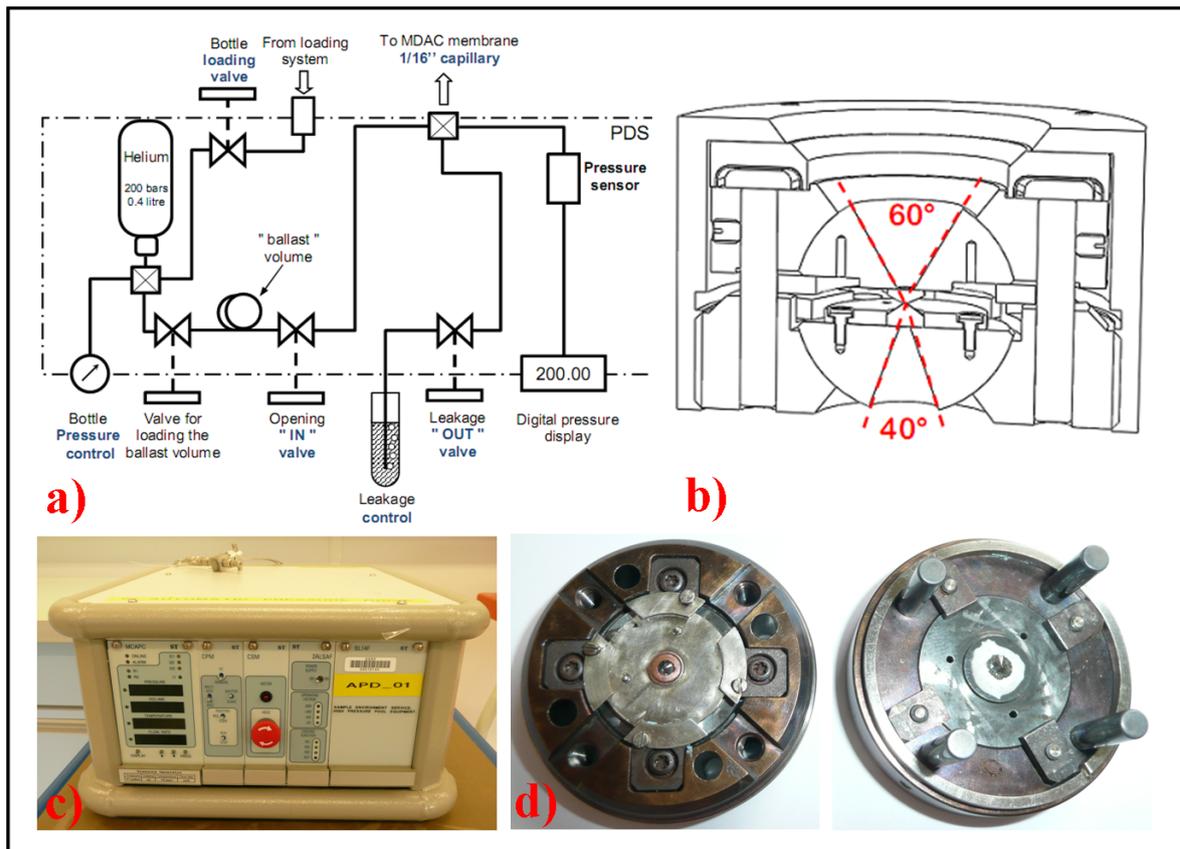
### 2.4.8 Die Membran-Diamantstempelzelle

Membran-Diamantstempelzellen stellen eine Alternative zu den üblichen Druckerzeugungsmechanismen (siehe Abschnitt 2.4.6 dar. Über ein pneumatisches System wird ein Gasdruck auf eine „stainless steel“ Membran ausgeübt, wodurch der Druck stufenlos und „on-line“ auf- und abgebaut werden kann. Die Membranzelle [232, 241, 243] wurde konstruiert, um eine genauere Kraftübertragung auf die Diamanten zu ermöglichen, wodurch mehr Probenstabilität gewährleistet wird. Je nach Aufbau des Autoklaven kann die Zelle mit allen Druckmedien befüllt werden, wobei auch Gasmixturen möglich sind. Abbildung 2.23 gibt einen Überblick über den technischen Aufbau. Neben diesen technischen Neuerungen hat die Membranzelle durch die sehr viel leichtere Handhabung einen entscheidenden Vorteil, wenn es um das Arbeiten am Synchrotron geht.

Mit dem Programm Falcon F5218 (Sanchez Technologie, Viarmes, Frankreich) (siehe Abbildung 2.24) läßt sich der Druck bequem über den Bildschirm einstellen, was nicht nur eine extreme Zeitersparnis darstellt, sondern durch sehr fein einstellbare Druckschritte sowohl probenfreundlich als auch diamantschonend ist.

### 2.4.9 Die Boehler-Almax-Diamantstempelzelle

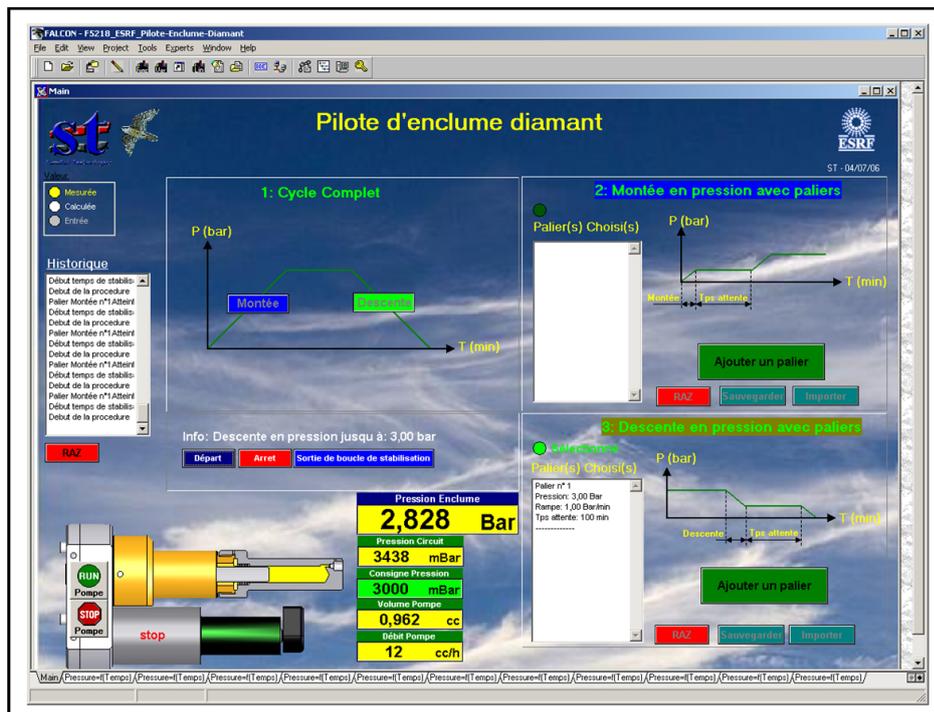
Die Boehler-Almax-Diamantstempelzelle wurde speziell als Präzisionszelle für sehr hohe Drücke ( $> 100$  GPa) und für die Einkristall-Röntgendiffraktion entwickelt [226]. Weitere Vorteile sind der große Öffnungswinkel von  $85^\circ$  für Röntgenstrahlen mit einem eigens hierfür entwickelten Diamantschliff, dessen geringe Höhe für eine hohe Röntgentransmission und einen niedrigen Untergrund sorgt. Durch die Verwendung von



**Abbildung 2.23: Die Membran-Diamantstempelzelle:** a) technischer Aufbau des kompletten Systems [241] b) technische Zeichnung [241], c) Gerät zum pneumatischen Druckaufbau, d) Ober- und Unterseite der Zelle.

Wolframcarbid-Sitzen ist sowohl externes Heizen als auch Laserheizen (*ex situ* und *in situ*) möglich. Der Tatsache, daß man für viele Anwendungen wie Einkristall-Röntgendiffraktion, doppelseitiges Laserheizen, IR- und Brillouinspektroskopie handliche symmetrische Diamantstempelzellen mit hoher Druck- und Justagestabilität braucht, wurde hiermit Rechnung getragen.

Die Zelle besteht aus zwei beweglich montierten Stahlplatten (siehe Abbildung 2.25b und 2.25c), die über drei Schrauben zur Druckerhöhung (siehe Abbildung 2.25aB) verbunden werden. Das Besondere dabei ist, daß die Platten nicht entlang von Führungsstiften zueinander bewegt werden, sondern die äußeren Stellschrauben (siehe Abbildung 2.25aA) als Abstandshalter fungieren und die Biegung der Platten die Druckerhöhung verursacht. Der untere Diamantsitz wird über drei innere Stellschrauben (siehe Abbildung 2.25bC) gehalten, mit denen die laterale Translation der Diamanten eingestellt wird. Der obere Sitz wird in eine passende Öffnung eingepreßt. Dieser Aufbau gewährleistet ein leichtes Auswechseln sowohl der Sitze als auch der Diamanten. Die vertikale Justage wird über die äußeren Stellschrauben, deren Spitzen in konischen Löchern enden, reguliert (siehe Abbildung 2.25c,d). Diese Schrauben, die die Parallelität der Platten während des Druckvorganges gewähren, werden so eingestellt, daß zwischen den Diamanten ein Abstand von ca. 100 – 150  $\mu\text{m}$  hergestellt wird. Der Druckaufbau



**Abbildung 2.24:** Programm Falcon F5218 zum automatischen Druckauf- und Abbau der Membran-Zelle an der ESRF Grenoble.

erfolgt über die mit B (siehe Abbildung 2.25aB) gekennzeichneten Schrauben, auf die ein Zahnradmechanismus (siehe Abbildung 2.25f-h) aufgesetzt wird. Diese Konstruktion gewährt, wie schon erwähnt, nicht nur große Vorteile in der Handhabung, sondern auch eine gleichmäßige Druckerhöhung. Der technische Aufbau der Boehler-Almax-Diamantstempelzelle ist in Abbildung 2.26 zu sehen.

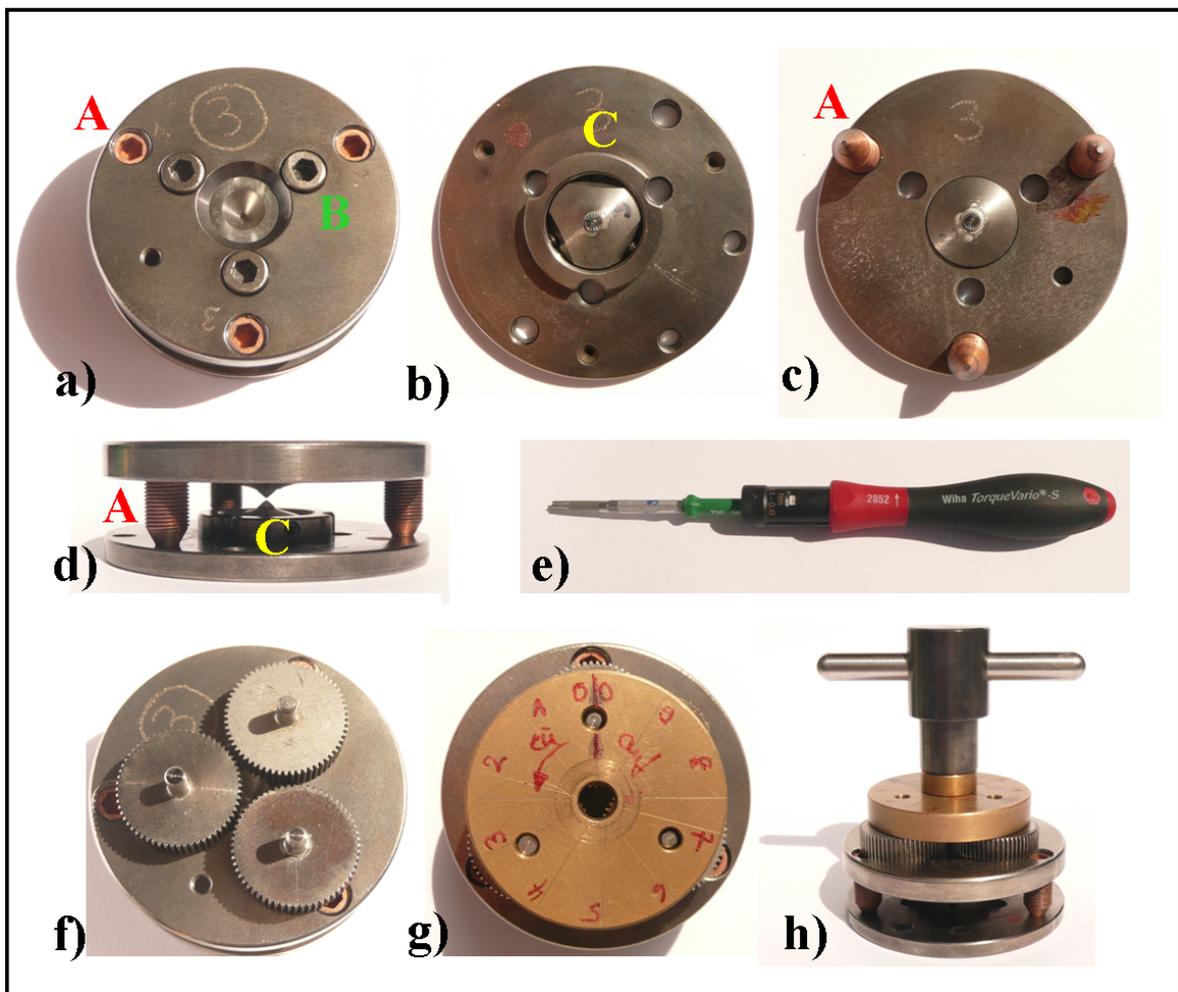
Der eigens konzipierte Boehler-Almax-Schliff (Boehler-Almax-Cut) [258] (siehe Abbildung 2.26c) unterstützt das neue Design der Zelle optimal. Dieser Schliff ermöglicht eine sehr viel höhere Justagestabilität, einen größeren Öffnungswinkel und reduzierte Herstellungskosten durch kleinere Diamantdurchmesser. Während Diamanten mit herkömmlichem Schliff mit der Tafel mechanisch oder durch Kleben auf dem Sitz befestigt werden müssen, was entweder komplizierte Haltemechanismen nach sich zieht oder Klebstoffe, die bei hohen oder tiefen Temperaturen ineffektiv werden, paßt dieser neue konische Diamantschliff exakt in die entsprechende Öffnung im Diamantsitz, muß aber auch zusätzlich noch mit etwas Hochtemperaturepoxidkleber rundherum gesichert werden. Somit sind viele Experimente mit Maximaldruck möglich, ohne daß die Steine immer wieder neu zentriert werden müssen. Ein weiterer Vorteil ist, daß bei Diamantbruch die Sitze nicht in Mitleidenschaft gezogen werden.

## 2.4.10 Zusammenbau und Justieren der Diamantstempelzelle

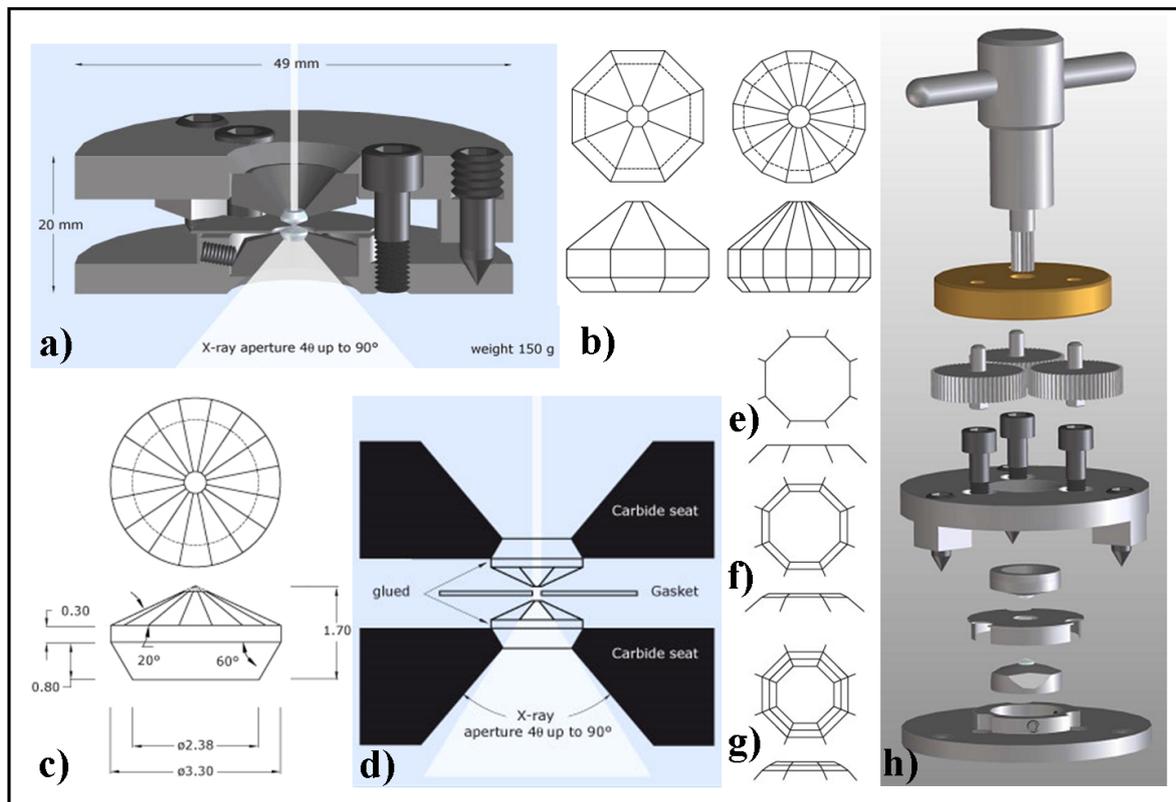
Zuerst müssen die Diamanten in die Wolframcarbid-Sitze eingeklebt werden, wobei man sich einer speziellen Halterung (siehe Abbildung 2.27f) bedient. Danach wird der obere Sitz mit Hilfe einer Handpresse (siehe Abbildung 2.27c) in das Oberteil der Dia-

mantstempelzelle eingesetzt (siehe Abbildung 2.25c). Der untere Sitz wird durch drei kleine Stellschrauben, mit deren Hilfe auch später die komplette Justage stattfinden wird, an Ort und Stelle gehalten (siehe Abbildung 2.25bC). Für die eigentliche Ausrichtung der Diamanten werden diese soweit zusammengebracht, bis sie sich fast berühren. In diesem Zustand findet die laterale Justage mit den inneren Stellschrauben statt. Das vertikale Justieren wird durch die äußeren drei Stellschrauben bewerkstelligt und mit Hilfe der Interferenzringe kontrolliert. Für all diese Arbeiten ist ein Mikroskop mit entsprechend großem Arbeitsabstand (z.B. 141 mm), hoher Vergrößerung (bis 230x), großem Sehfeld und hoher numerischer Apertur unerlässlich (siehe Abbildung 2.27a).

Eine detaillierte Beschreibung der einzelnen Arbeitsschritte befindet sich im Anhang (Kapitel 11.3). Eine visuelle Darstellung des Ganzen kann man unter Referenz [260] finden.



**Abbildung 2.25: Bohler-Almax-Diamantstempelzelle:** a) geschlossene Zelle, **A** äußere Stellschrauben, **B** Schrauben zur Druckerhöhung, b) Oberteil, **C** innere Stellschrauben und c) Unterteil Bohler-Almax-Diamantstempelzelle, d) Seitenansicht, e) Drehmoment-schlüssel, f), g) und h) schrittweiser Aufbau des Zahnradmechanismus zum Druckaufbau.



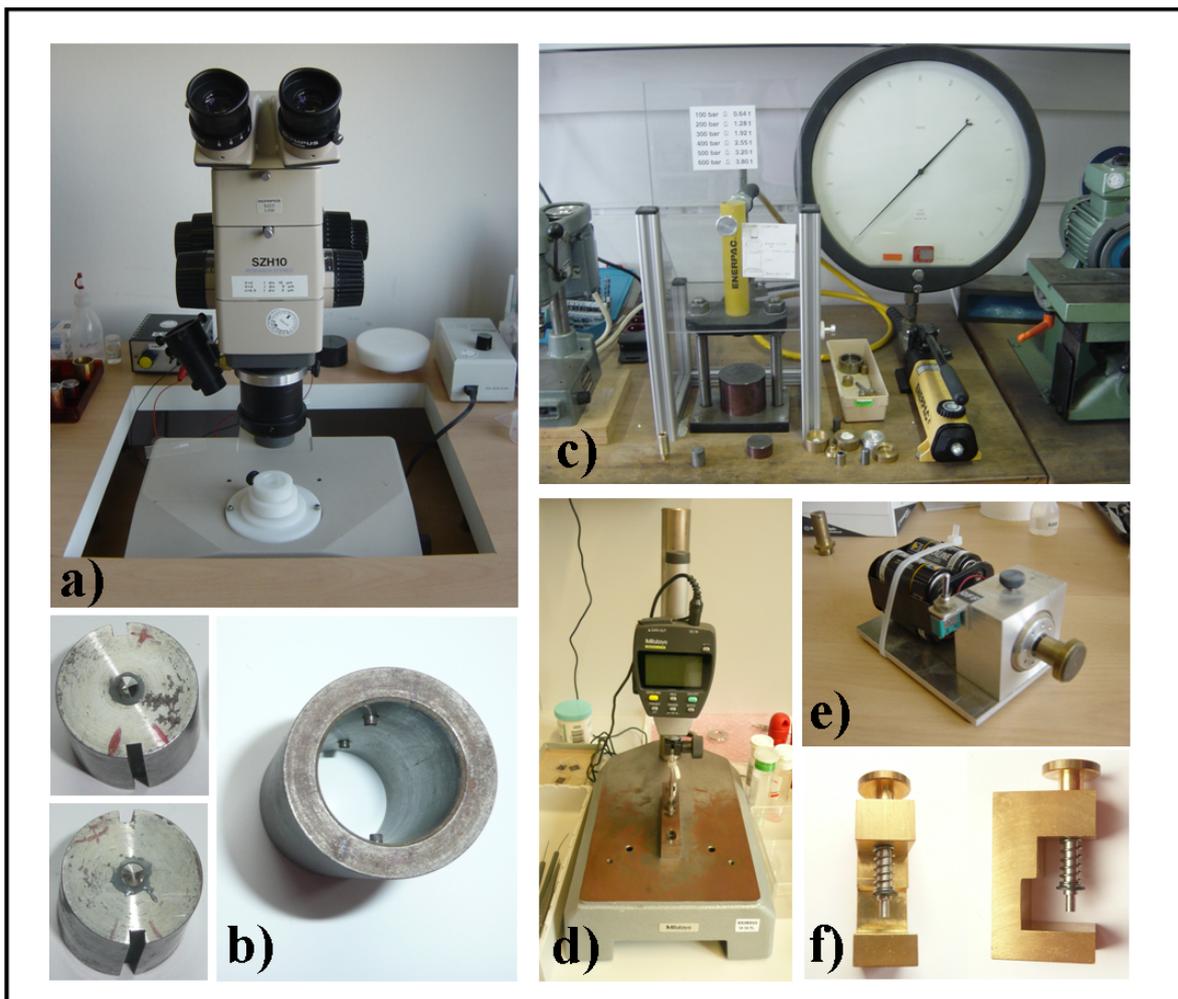
**Abbildung 2.26: Technische Details der Bohler-Almax-Diamantstempelzelle:** a) Seitenansicht, b) 8 und 16-Facetenschliff, c) Bohler-Almax-Schliff, d) Einbau der Diamanten in die Sitze; **Diamantschliffe:** e) ohne zusätzliche Facette, f) mit einer zusätzlichen Facette, g) mit zwei zusätzlichen Facetten, h) Konstruktion mit Zahnradmechanismus zum Druckaufbau [259].

### 2.4.11 Arbeiten mit der Diamantstempelzelle

Bevor man mit dem eigentlichen Experiment beginnen kann, ist es sinnvoll, den Zustand der Diamanten und deren Justierung zu überprüfen. Man säubert die Diamanten mit Alkohol und begutachtet ihren Zustand unter dem Mikroskop. Mit dem Polarisationsfilter lassen sich eventuelle Ausbrüche und Risse gut erkennen und ihr Zustand beurteilen. Desweiteren mißt man die Umdrehungen, die man mit dem Zahnradmechanismus (siehe Abbildung 2.25h) benötigt, bis die Diamanten komplett, jedoch ohne Druckaufbau, zusammenstoßen. In diesem Zustand überprüft man die Justage der Diamanten und korrigiert eventuelle laterale oder vertikale Translationen.

#### 2.4.11.1 Vorbereitung der Dichtungen

Die Auswahl des passenden Dichtungsmaterials richtet sich nach den jeweiligen Experimentbedingungen (siehe Tabelle 2.4). Die Dichtung wird im Dichtungshalter verschraubt (siehe Abbildung 2.28c,d) und auf den unteren Diamanten der Zelle gesteckt und die Stellung markiert. Die Zelle wird nun mit dem Oberteil geschlossen und die Schrauben mit dem Drehmomentschlüssel gleichmäßig auf 0,4 Nm angezogen. Mit Hilfe



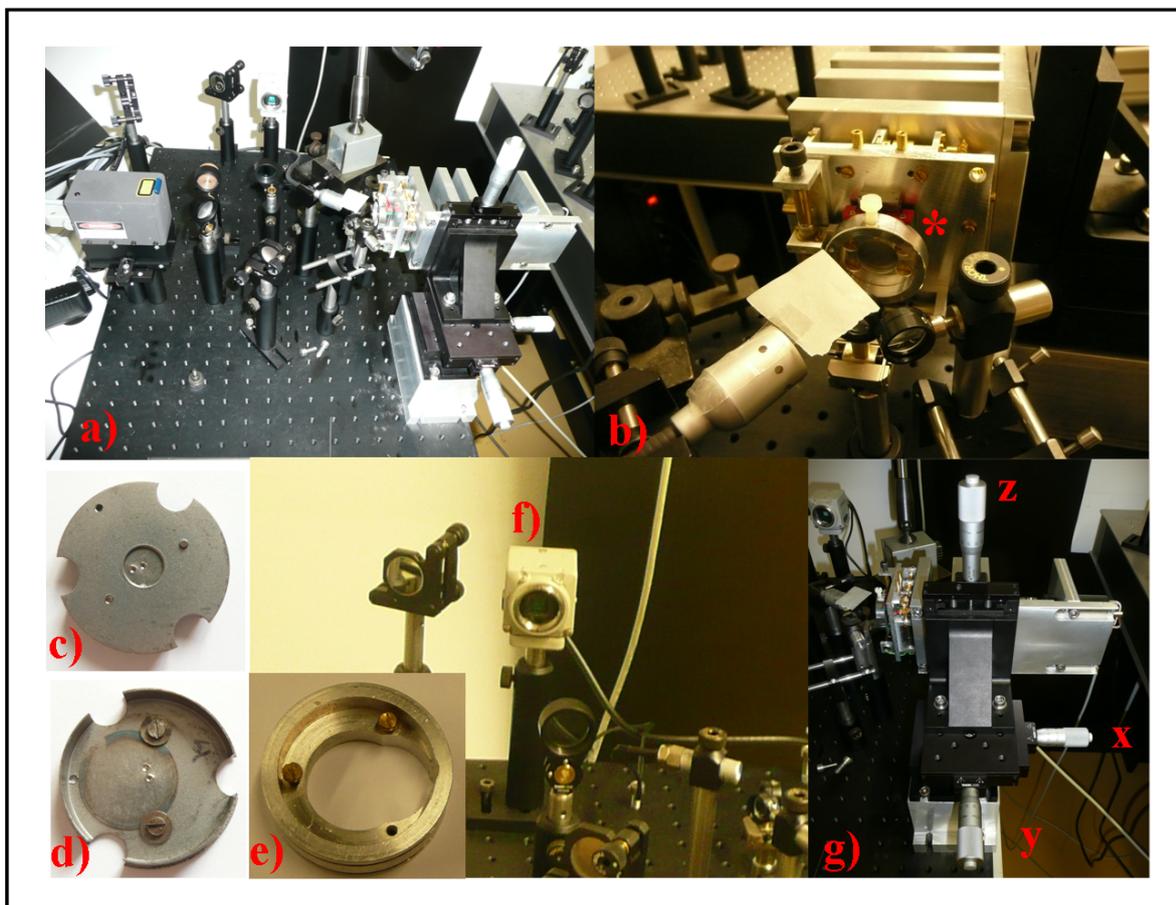
**Abbildung 2.27: Werkzeuge [261, 262] zum Arbeiten mit der Diamantstempelzelle:** a) Stereomikroskop (z.B. Olympus SZH10) mit 130x Vergrößerung und Spezialauflage für die Diamantstempelzellen, b) Werkzeug zum Vorpresse der Probe, c) Handpresse zum Montieren der Sitze, d) Mikrometerschraube zum Messen der Dichtungsdicken, e) Schleifvorrichtung für Präpariernadeln, f) Einspannwerkzeug zum Einkleben der Diamanten.

des Zahnradmechanismus wird die Dichtung auf die gewünschte Dicke vorgepreßt und zwischendurch immer wieder mit der digitalen Meßuhr (siehe Abbildung 2.27d) kontrolliert. Für einen Druckbereich bis ca. 40 GPa wählt man eine Dicke von 36 – 42  $\mu\text{m}$ . Ist die gewünschte Dicke erreicht, wird mittels eines Lasers das passende Loch gebohrt (bis 40 GPa:  $\varnothing$  100 – 130  $\mu\text{m}$ ).

Beim Laserbohren (siehe Abbildung 2.28) wird zuerst der Fokus der Linse auf den Voreindruck eingestellt und dann die Drehachse mit Hilfe des XYZ-Tisches (siehe Abbildung 2.28g) ins Zentrum des Bildschirms justiert. Der Dichtungsmittelpunkt wird mit Hilfe der XY-Achsen auf das Zentrum der Drehachse eingestellt. X- und Y-Achse werden so lange justiert, bis die Dichtung um einen Punkt zentrisch dreht und sich ein ruhiges Bewegungsbild ergibt. Das Lochbohren wird somit nur durch die Bewegung der Y-Achse vorgenommen (siehe Abbildung 2.28g,y). Die Dichtung inklusive der Halte-

rung (siehe Abbildung 2.28b\*) rotiert angetrieben von einem Motor und das Loch wird von beiden Seiten gebohrt, um einen gleichmäßigen Durchmesser zu gewährleisten. Das Bohren wurde mit einem Nd:YAG-Laser ( $\lambda = 1064 \text{ nm}$ ,  $>1000 \text{ mW}$ , gepulst, Laserklasse 4, Impex HighTech GmbH, Rheine) vorgenommen. Das Tragen von Schutzbrillen und das Abnehmen von Uhren und Schmuck ist ein unbedingtes Muß, um ungewollte Reflexionen zu vermeiden. Eine ausführliche Arbeitsanweisung zum Lochbohren befindet sich im Anhang (Kapitel 11.4).

Nach dem Bohren muß das Dichtungsloch von den durch das Bohren entstandenen Verunreinigungen gesäubert werden. Hierzu verwendet man in Alkohol getränkte Wattestäbchen, angespitzte Zahnstocher und Preßluft. Für das spätere Gasladen und Schließen der Zelle ist es wichtig, die Anzahl der Umdrehungen zu wissen, die man benötigt, bis beide Diamanten die Dichtung berühren.



**Abbildung 2.28: Laserlochbohren:** a) Anlage zum Laserbohren der Dichtung [262], b) \*Einspannvorrichtung für Dichtungshalter, c) Vorderseite und d) Rückseite des Dichtungshalters mit eingeschraubter Dichtung, e) Vorrichtung zum Einspannen des Dichtungshalters, f) Kamera, g) Mikrometerschrauben (XYZ-Regulierung), um die Dichtung auf den Laserstrahl zu fokussieren.

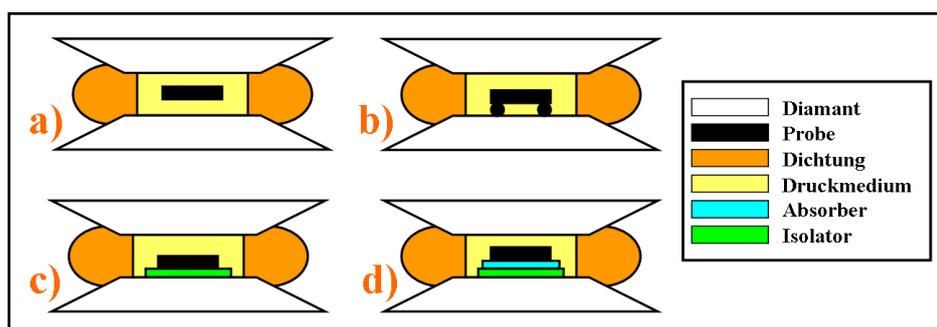
### 2.4.11.2 Probenpräparation

Die Proben liegen meist in sehr unterschiedlicher Form vor. Es kann sich um Einkristalle, gemörserte Pulverproben oder um Plättchen aus dichtem, polykristallinem Material handeln.

Um das Probenmaterial oder auch die Isolierungsschicht in die Probenkammer einzubringen, müssen diese in den meisten Fällen in die richtige Größe und Dicke gebracht werden. Bei Metallen ist es meist sehr einfach, dünne Folien herzustellen oder käuflich zu erwerben, bei Einkristallen ist es dagegen schon schwieriger, Exemplare mit den passenden Maßen zu finden. Pulverproben werden durch eine speziell angefertigte Vorpreßvorrichtung (z.B. aus Wolframcarbid, Diamant, Moissanit oder Saphir) zu Plättchen gepreßt (siehe Abbildung 2.27b), die dann eine Dicke im  $\mu\text{m}$ -Bereich aufweisen und anschließend auf den richtigen Durchmesser gebracht werden müssen. Für die Dicke gilt, daß sie prinzipiell so groß wie möglich sein sollte, jedoch nicht dicker als die halbe Höhe der Druckkammer, um genügend Platz für das Druckmedium oder die Isolierschichten zu lassen. Bei der Gestaltung der Dicke sind die Auswirkungen des thermischen Gradienten zu beachten.

### 2.4.11.3 Laden der Diamantstempelzelle

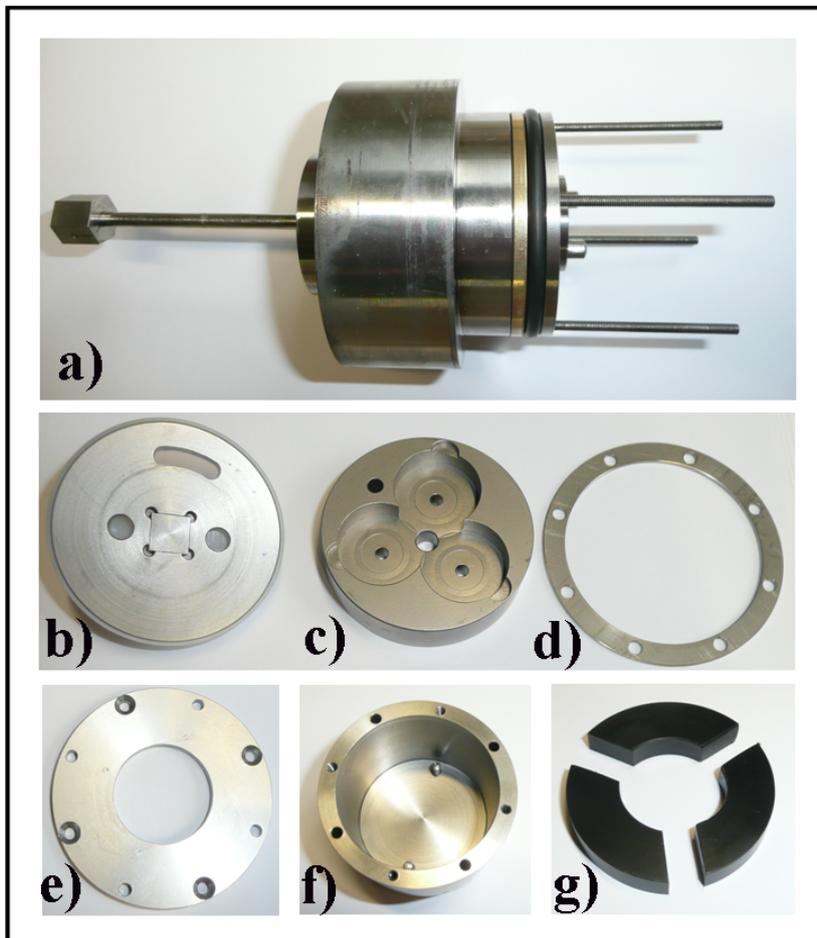
Nachdem man die Sauberkeit der Diamanten erneut überprüft hat, setzt man die Dichtung in der markierten Richtung auf den unteren Diamanten auf, und beginnt nun vorsichtig die vorbereiteten Isolierschicht- bzw. Probenplättchen mit einer Nadel in das Dichtungsloch zu legen. Mit einer Schleifvorrichtung für Präpariernadeln (siehe Abbildung 2.27e) bereitet man sich eine für jeden Arbeitsschritt passende Nadel. Je nach Experiment und Probenbeschaffenheit stehen verschiedene Möglichkeiten des Ladens zu Verfügung (siehe Abbildung 2.29). Zum Schluß fügt man einen Rubinsplitter zur späteren Druckmessung hinzu. Bevor die Zelle geschlossen wird, überprüft man noch einmal den kompletten Aufbau und die Sauberkeit des oberen Diamanten.



**Abbildung 2.29: Laden der Diamantstempelzelle:** a) Direktauflage der Probe für reine Druckexperimente oder wenn Salz als Druckmedium oder Isolator verwendet wird, b) Heizaufbau durch Anheben der Probe, c) Heizaufbau mit Isolierschicht, d) Heizaufbau mit zusätzlichem Absorber. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf das Einzeichnen des Rubins verzichtet.

#### 2.4.11.4 Gasladen der Diamantstempelzelle

Zum Vorbereiten der Zelle für das Gasladen werden als erstes die Hohlräumfüllungen (siehe Abbildung 2.30g) in die Seiten eingesetzt. Danach werden die Zahnräder und der Zahnradmechanismus (siehe Abbildung 2.30b,c) so aufgesetzt, daß alle Öffnungen übereinander liegen und ein Führungsstab eingeschraubt werden kann.



**Abbildung 2.30: Zubehör zum Gasladen:** a) abdichtende Durchführung mit Welle, b) und c) Zahnradmechanismus, d) Beilagscheibe, e) Deckel, f) Halter mit Nut, g) Hohlräumfüllungen [262].

Mithilfe desselben wird die Zelle nun in den Halter (siehe Abbildung 2.30f) eingeführt, so daß sie in der Nut einrastet. Falls eine Höhendifferenz ausgeglichen werden muß, kann eine zusätzliche Beilagscheibe (siehe Abbildung 2.30d) eingefügt werden, bevor der Deckel (siehe Abbildung 2.30e) aufgeschraubt wird. In diese Einheit wird nun vorsichtig die abdichtende Durchführung mit den vier Schrauben gesteckt (siehe Abbildung 2.30a) und von unten mit Muttern gesichert. Hierbei darf die Diamantstempelzelle auf keinen Fall umgedreht werden, da sonst die noch lose Probe verrutschen kann. Diese ganze Einheit wird nun in den Autoklaven des Gasladers (siehe Abbildung 2.31) eingesetzt. Vorsichtig und ohne Verkanten wird die Diamantstempelzellen-Einheit in die

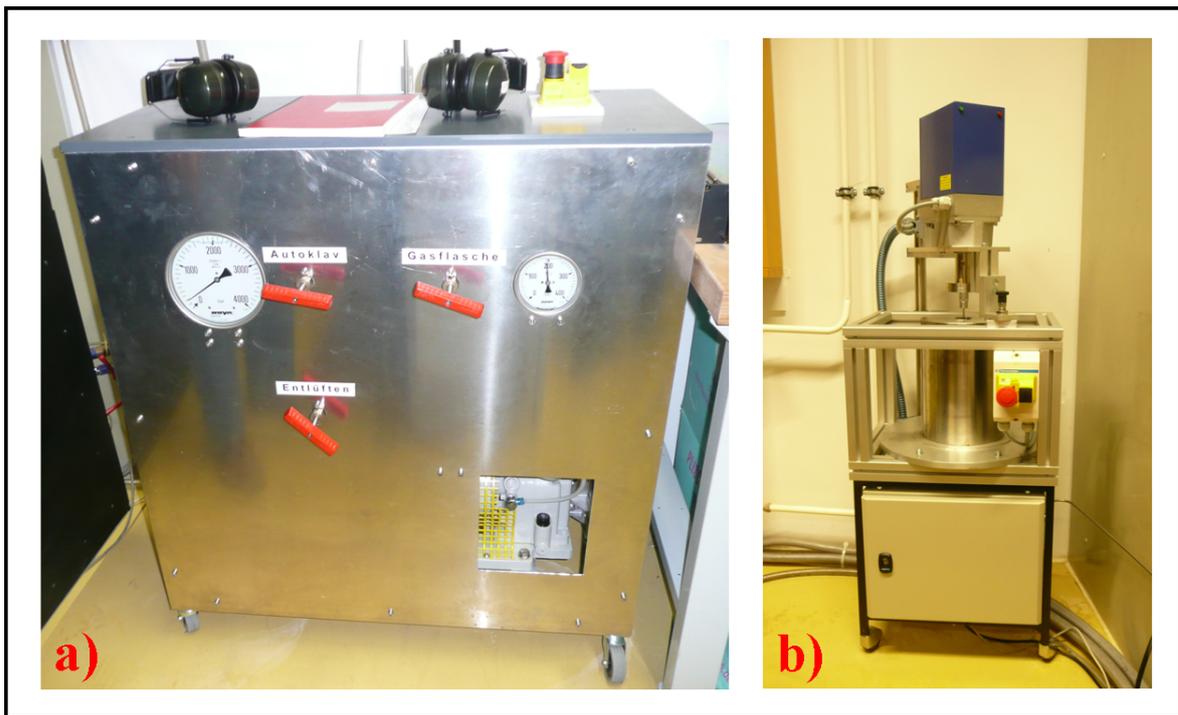


Abbildung 2.31: Gaslader: a) Kompressoreinheit mit Ventilen, b) Autoklav [262].

Öffnung des Autoklaven eingelassen (siehe Abbildung 2.32a) und der Gewindedeckel, der den Autoklaven komplett abdichtet, mit einer speziellen Halterung eingeschraubt (siehe Abbildung 2.32b und 2.32c). Anschließend wird die Kopplung für den Motor mit Stechhülsen befestigt (siehe Abbildung 2.32d), und der Vorgang des eigentlichen Gasladens kann beginnen. Eine ausführliche Bedienungsanleitung der Kompressoreinheit und Motorsteuerung befindet sich im Anhang (Kapitel 11.5). Beim eigentlichen Gasladen wird mittels Kompressor das Gas auf 1800 bar ( $\sim 0,18$  GPa) komprimiert. Das ist notwendig, da das Dichtungsloch umso weniger schrumpft, je höher der Gasdruck beim Laden der Zelle ist. Nach dem Füllen der Zelle wird diese mit dem Motor geschlossen (Anzahl der Umdrehungen, bis der obere Diamant die Dichtung berührt). Um sicher zu gehen, daß sie auch wirklich geschlossen ist, dreht man die Zelle ein paar Grad weiter zu als die gezählten Umdrehungen. Danach wird der Gasdruck abgelassen und die Diamantstempelzellen-Einheit mittels Spezialhalterung wieder aus dem Autoklaven herausgeholt (siehe Abbildung 2.32e,f) und auseinandergebaut.

Wichtig ist, sehr zügig den Druck der Zelle zu überprüfen, um festzustellen, ob sie abgedichtet ist, da ohne Druckmedium kein Druckaufbau möglich ist. Die Zelle wird nun auf den gewünschten Druck gebracht, der für ein anschließendes Heizen oder das bevorstehende Experiment am Synchrotron benötigt wird.

### 2.4.12 Heizen der Diamantstempelzelle

Es gibt verschiedene Möglichkeiten, eine Diamantstempelzelle zu heizen. Man unterscheidet hier zwischen internem, externem und Laserheizen.

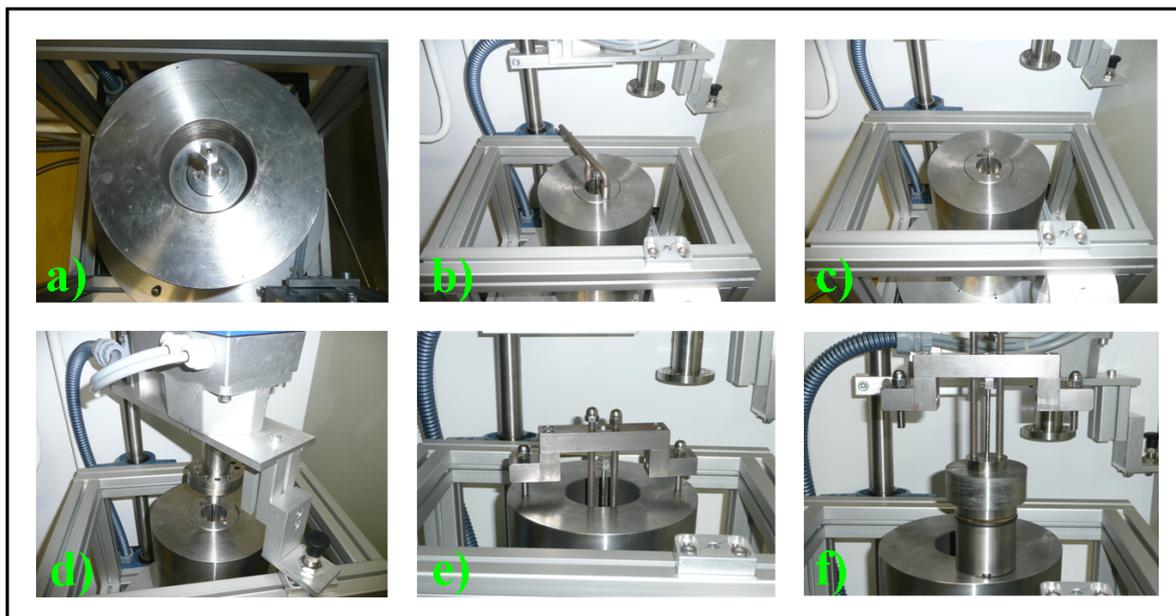
Internes Heizen erfolgt über einen Heizdraht (z.B. Fe), der, durch Isolierschichten von der Dichtung getrennt, in direkten Kontakt mit der Probe gebracht und von außen elektrisch kontaktiert wird. Hierbei können Drücke bis 90 GPa und Temperaturen bis 3100 K [263] erreicht werden. Ein großer Nachteil ist jedoch die inhomogene Temperaturverteilung.

Externe Heizmöglichkeiten [263–266] werden über einen elektrischen Aufbau realisiert, bei dem die ganze Zelle geheizt wird. Die Temperatur wird mittels Thermoelement kontrolliert. Tabelle 2.6 vergleicht das externe Heizen mit dem Laserheizen.

Je nach den Absorptionseigenschaften der Probe wird für das Laserheizen das nahe Infrarot, also der YAG-Laser (Nd-dotierter Yttrium-Aluminum-Granat  $\lambda = 1,06 \mu\text{m}$ ), der YLF-Laser (Nd-dotiertes Yttrium-Lithium-Fluorid  $\lambda = 1,05 \mu\text{m}$ ), der Faserlaser (Nd oder Yb dotiert,  $\lambda = 1,07 \mu\text{m}$  mit einer typischen Laserleistung von 40 – 100 W) oder das ferne Infrarot (CO<sub>2</sub>-Laser,  $\lambda = 10,6 \mu\text{m}$ , 150 – 250 W) verwendet.

Beim Laserheizen wird die Temperatur z.B. mittels eines Quotientenpyrometers (Verhältnispyrometer oder 2-Farben-Pyrometer) aus dem Verhältnis zweier gemessener Strahlungsintensitäten ermittelt.

Lasergeheizte Diamantstempelzellen (LHDAC, **L**aser-**h**eated **d**iamond **a**nvil **c**ell) bieten somit die Möglichkeit, bei hohem Druck und hoher Temperatur (Mbar, > 1000 K) simultane Druck- und Temperaturmessungen durchzuführen, um Phasengrenzen zu erforschen und physikalische und chemische Eigenschaften von Materialien zu bestimmen. Die prinzipiellen Anforderungen an einen Laser sind hohe Stabilität der Leistung



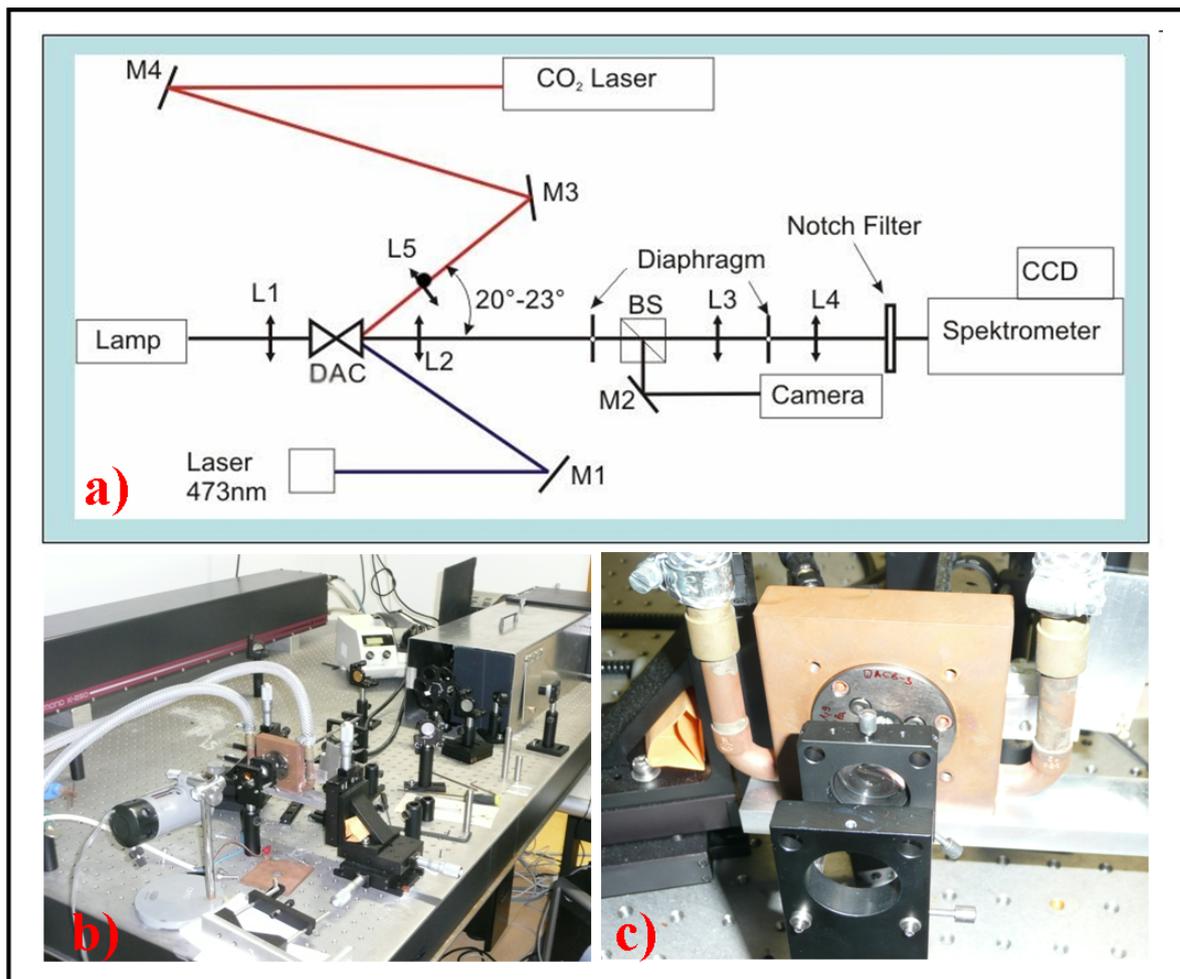
**Abbildung 2.32: Einbau in den Autoklaven:** a) Autoklav mit eingeführter Diamantstempelzellen-Einheit, b) Aufschaubren des Gewindedeckels mit spezieller Halterung, c) Autoklav mit fertig eingeschraubtem Gewindedeckel, d) Anstecken der Kopplung für den Motor, e) Aufschaubren der Halterung zum Ausbau der Diamantstempelzellen-Einheit, f) ausgebaute Diamantstempelzellen-Einheit [262].

und Strahlposition, da schon kleinste Fluktuationen gravierende Auswirkungen auf die tatsächliche Probertemperatur haben.

Tabelle 2.6 gibt einen Überblick über die Vor- und Nachteile der beiden Heizvarianten. Mit dem YAG-/YLF- und dem Faserlaser lassen sich metallische, dunkle Proben heizen, während man für transparente, weiße Proben unbedingt einen CO<sub>2</sub>-Laser braucht. Hochdruck-/Hochtemperaturexperimente mit dem YAG-/YLF- und dem Faserlaser gehören inzwischen zum Standard, während der CO<sub>2</sub>-Laser bis zu den in dieser Arbeit ausgeführten Experimenten an der ESRF Grenoble noch nicht zur Verfügung stand.

In dieser Arbeit wurden die Diamantstempelzellen an der SPP 1236 Laserheating Facility der Universität Frankfurt mit einem CO<sub>2</sub>-Laser (Typ: Diamond K-250,  $\lambda = 10,6 \mu\text{m}$ , 250 W, gepulst, Laserklasse 4, Fa. Coherent GmbH, Dieburg) geheizt (siehe Abbildung 2.33). Experimentelle Hindernisse wie eine sehr geringe Probengröße und große Temperaturgradienten [268, 269] gestalten Heizexperimente in der Diamantstempelzelle sehr viel schwieriger als in der Multianvil-Pressen.

Neben dem normalen Druck- und Temperaturgradienten (siehe Abbildung 2.35) muß beim Heizen der Diamantstempelzelle (siehe Abbildung 2.34) zusätzlich die thermische

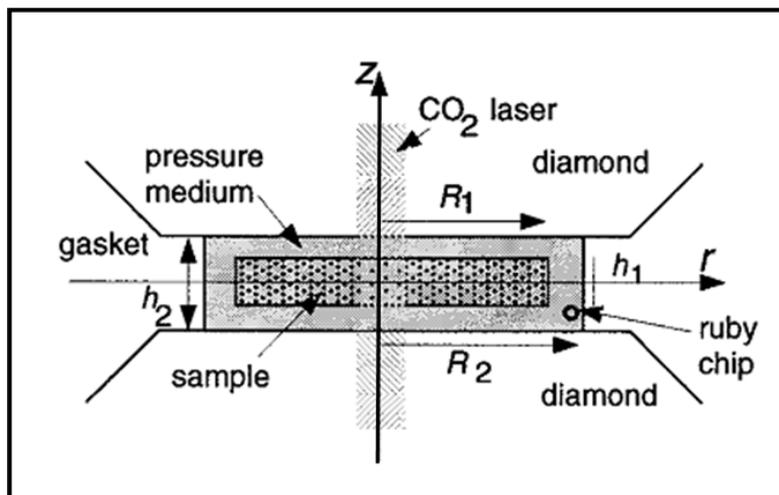


**Abbildung 2.33: Laserheizen:** a) technischer Aufbau des CO<sub>2</sub>-Lasers der SPP 1236 Laserheating Facility [262, 267], b) CO<sub>2</sub>-Laser, c) Wasserkühlung für die Diamantstempelzelle.

**Tabelle 2.6:** Vergleich der Heizmöglichkeiten für Diamantstempelzellen [263].

	Elektrisches Heizen (extern)	Laserheizen
Druckbereich (GPa)	bis 300	bis 250
Temperaturbereich (K)	von RT bis 1500 K	von 1200 bis über 5000
Geheizter Bereich	gesamte Druckkammer	20 – 40 $\mu\text{m}$
Homogenität	kleine Temperaturgradienten (< 50 K)	deutliche Temperaturgradienten (100 – 500 K)
Stabilität des Heizens	stabil über viele Stunden	Temperatur fluktuiert im Minutenbereich
Probenstreß	Streß relaxiert bei $T > 900 - 1000$ K	Thermischer Streß

Expansion der Probe und somit ein weiterer, sogenannter thermischer Druckgradient berücksichtigt werden (siehe Abbildung 2.35b). Rechnungen haben ergeben [270], daß dieser thermische Druck keineswegs vernachlässigbar ist, sondern einen deutlichen Beitrag zur inhomogenen Druckverteilung in der Zelle leistet (siehe Abbildung 2.35b). Wenn Argon als Druckmedium verwendet wird, kann dieser thermische Druck sogar 20 – 30 % des Drucks, der in der „kalten“ Zone gemessen wird, betragen [270].

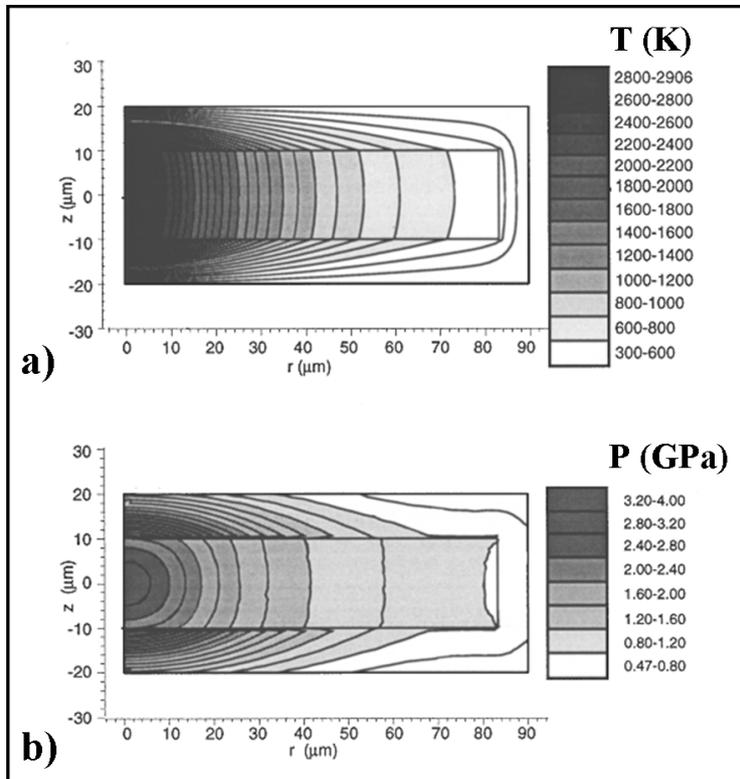


**Abbildung 2.34:** Geometrie in einer lasergeheizten Diamantstempelzelle ( $h_1$  Probendicke,  $R_1$  Probendurchmesser,  $h_2$  Höhe der Probenkammer und  $R_2$  ihr Durchmesser). Die radiale Leistungsverteilung des Lasers ist  $Q(r, z) = Q_0 e^{-r^2/R^2} e^{-z/l}$  mit  $r$  = radiale Koordinate,  $z$  = vertikale Koordinate,  $R$  = Strahldurchmesser,  $l$  = Absorptionslänge [270].

In aufgeheiztem Zustand sinkt der Druck mit der Zeit durch Entspannung wieder, was Probleme für die exakte Erforschung von Phasendiagrammen und Schmelzpunkten unter hohem Druck mit sich bringt [270].

Beim Heizen braucht man einen gewissen Druck, um sicher zu sein, daß die Zelle auch dicht ist und Druckmedium enthält, da sonst die Diamanten bei Laserfehljustage durch Überhitzung graphitisieren würden. Auch ist

zu beachten, daß man erst ab 15 GPa und 1000 °C in das Stabilitätsfeld von Diamant gelangt und somit der Bereich davor sehr entscheidend von der Isolierung der Probe zum Diamanten und einer möglichen Wasserkühlung (siehe Abbildung 2.33c) der Zelle abhängt.



**Abbildung 2.35:** a) Temperaturverteilung in einer laser-geheizten Diamantstempelzelle, b) thermischer Druckverlauf [270].

können, genauso wie ein falsch ausgewähltes Druckmedium mit der Probe beim Erhitzen reagieren kann.

Unter 5 GPa und 1000 °C liegt man im Stabilitätsbereich von Graphit, was für das Heizen eine perfekte Laserjustage voraussetzt. Das Messen der Temperatur mit Hilfe der Temperaturstrahlung unter 1000 °C ist mit dem Laser nicht möglich. Bei weißen oder transparenten Proben ist es im Gegensatz zu opaken, dunklen Proben optisch sehr schwierig zu erkennen, ob die Diamanten die Probe berühren. Zur Verstärkung der Heizleistung kann mit Absorbieren (z.B. Platin) (siehe Abbildung 2.29d) gearbeitet werden, hier ist jedoch Vorsicht geboten, da diese eine Reaktion mit der Probe eingehen



# 3 Analytische Untersuchungsmethoden

## 3.1 Strukturuntersuchungen mit Röntgenbeugung

### 3.1.1 Röntgenstrahlung

Röntgenstrahlung bezeichnet elektromagnetische Wellen mit einer Photonenenergie zwischen ungefähr 100 eV und 250 keV und Wellenlängen zwischen  $10^{-8}$  und  $10^{-12}$  m (siehe Abbildung 3.1). Das Spektrum der Röntgenstrahlung beginnt unterhalb der extremen UV-Strahlung bei einer Wellenlänge von 50 nm (weiche Röntgenstrahlung) und reicht bis zu ca. 5 pm hinab (harte Röntgenstrahlung).

Röntgenstrahlung entsteht, wenn Elektronen, Positronen oder hochenergetisch geladene Teilchen Energie verlieren. Wenn diese Teilchen durch ein Atom dringen, werden sie abgebremst. Dabei entsteht Strahlung von verschiedener Wellenlänge, kontinuierliche Bremsstrahlung und charakteristische Röntgenstrahlung. Die weiße Röntgenstrahlung (Bremsstrahlung) bildet den kontinuierlichen Untergrund, während die charakteristische Röntgenstrahlung durch das jeweilige Anodenmaterial bestimmt wird. Seine Spektrallinien und damit eine bestimmte Wellenlänge resultieren aus Elektronenübergängen eines Atoms von einem Energieniveau in ein anderes. Die Energiedifferenz wird dabei als Röntgen-Photon abgestrahlt und somit entsteht ein für jedes Element charakteristisches Emissionsspektrum. Am häufigsten werden Kupfer- oder Molybdän-Strahlung ( $\text{Cu-K}\alpha_1$ :  $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ ,  $\text{Mo-K}\alpha_1$ :  $\lambda = 0,7093 \text{ \AA}$ ) verwendet. Röntgenstrahlung ist zunächst unpolarisiert; eine Polarisierung findet erst durch einen eingesetzten Monochromator statt.

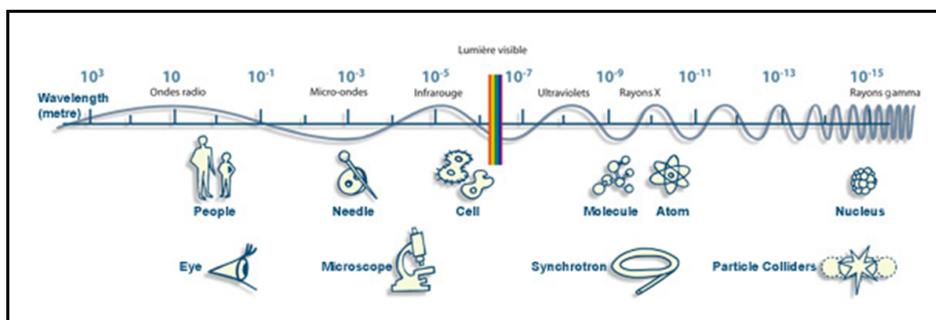


Abbildung 3.1: Die Wellenlängen des Lichts und seine verschiedenen Anwendungsmöglichkeiten [271].

Eine weitere Möglichkeit, Röntgenstrahlung zu erzeugen, sind Speicherringe, bei denen der Teilchenstrahl in einem starken Magnetfeld abgelenkt und dadurch quer zu seiner Ausbreitungsrichtung beschleunigt wird. Diese Art der Bremsstrahlung wird Synchrotronstrahlung genannt. Da Untersuchungen mit Synchrotronstrahlung ein wichtiger Bestandteil dieser Arbeit waren, soll im Kapitel 3.1.4 detailliert darauf eingegangen werden.

Für eine detaillierte Ausführung soll auf die gängige Literatur, wie z.B. *Kleber* [272] verwiesen werden.

### 3.1.2 Pulverdiffraktometrie

Die Röntgenpulverdiffraktometrie wurde im Rahmen dieser Arbeit zur Identifizierung der synthetisierten Substanzen, zur Analyse der Zusammensetzung erhaltener Produktgemenge und zur Lösung und Verfeinerung von Kristallstrukturen verwendet.

Die Messungen an pulverförmigen Proben erfolgten mit Cu-K $\alpha_1$ - und Mo-K $\alpha_1$ -Strahlung. Hierfür standen zwei Pulverdiffraktometer STOE Stadi P (Fa. Stoe & Cie. GmbH, Darmstadt) mit Ge(111)-Monochromatoren und linearen PSD-Flächendetektoren (PSD, **P**osition **S**ensitive **D**etector) in Debye-Scherrer Geometrie zur Verfügung. Für die Aufnahme eines Pulverdiffraktogramms von luftstabilen Substanzen wurden diese zunächst in einem Achatmörser mit Aceton fein verrieben. Während des Verdunstens wurden die Proben durch Bewegen des Mörsers in Mittelpunkt gesammelt. Da oft nur kleinste Mengen aus den Hochdruckexperimenten erhalten wurden, war dies die einzige Möglichkeit, die Mengen überhaupt optisch sichtbar zu machen. Aus diesem Grunde wurden für die Messungen überwiegend Glaskapillaren mit Durchmesser 0,1 mm (Lindemann-Glas, Außendurchmesser 0,1 mm, Wandstärke 0,01 mm, Fa. Hilgenberg, Malsfeld) verwendet. Gelegentlich wurden größere Glaskapillaren verwendet. Für alle luftempfindlichen Proben erfolgte das Befüllen der 0,1 mm Markröhrchen in der Glovebox.

Die erhaltenen Daten wurden mit dem mitgelieferten Softwarepaket STOE WinXPOW [273] ausgewertet. Die Phasenanalyse wurde mit der Search/Match-Routine durchgeführt, die auf die integrierte JCPDS-Datenbank [274] zurückgreift.

Für die Bestätigung und Verfeinerung der Kristallstrukturen wurde das Programm Fullprof [275–277] verwendet.

Die Auswertung der in Grenoble am Synchrotron und an der F2.1 in Hamburg aufgenommenen Daten erfolgte mit den Programmen Datlab [278], FIT2D [279, 280], EDXPOW [281] und Fullprof [275–277].

### 3.1.3 Einkristallstrukturanalyse

Die aus den Hochdruckexperimenten erhaltenen Proben wurden zuerst mit Hilfe eines Hammers in einer Schutzfolie zerkleinert und anschließend im Möser weiter bearbeitet. Eine kleine Probenmenge wurde dann in Parafinöl auf einen Objektträger gebracht und die Qualität der zu untersuchenden Kristalle mit Hilfe eines Stereomikroskops (MZ12, Leica, Bensheim) unter polarisiertem Licht beurteilt. Ausreichend große Kristalle, die den Qualitätsanforderungen genügten (deutliches Auslöschung, keine Risse

oder Verwachsungen) wurden mit Hilfe von Bienenwachs auf speziell präparierte Glasfäden montiert. Zur Beurteilung der Kristallqualität wurden diese zunächst mit weißer Molybdän-Röntgenstrahlung auf einer umgebauten Präzession-Kamera (Fa. Rich. Seifert&Co, Ahrensburg oder Fa. Huber Diffraktionstechnik GmbH, Rimsting) bestrahlt. Die so entstandene Laue-Aufnahme wurde mit Hilfe einer Bildplatte (Imaging Plate) detektiert und anschließend mit einem Laserscanner (BAS-2500 Bio Imaging Analyser, Fa. Fuji Photo Film Cooperation, Tokio) und mit dem Programm BASREAD [282] ausgelesen. Falls nötig wurden die Aufnahmen mit der Software TINA [283] weiterbearbeitet. Wenn die Laue-Aufnahme auf eine gute Kristallqualität schließen ließ, erfolgte eine Messung an einem STOE-IPDS-I-Diffraktometer mit Mo-K $\alpha$ -Strahlung. Die Datenreduktion und die Absorptionskorrektur wurde bei den dabei erhaltenen Datensätzen mit den Programmen X-RED [284–286] und HABITUS [287] durchgeführt. Für die Analyse der Daten und die Ermittlung von möglichen Raumgruppen für die Kristallstrukturbestimmung wurde das Programm X-PREP [288] verwendet. Für die Strukturlösung und -verfeinerung stand das Programmpaket SHELXD [289, 290] zur Verfügung. Die graphische Darstellung der Kristallstrukturen erfolgte mit dem Programm Diamond [291], mit dem auch Bindungslängen und -winkel bestimmt werden können.

### 3.1.4 Das Synchrotron

#### 3.1.4.1 Einführung

Weltweit stehen für die Erzeugung von Synchrotronstrahlung etwa 30 Laboratorien zur Verfügung. Tabelle 3.1 gibt einen Überblick über die Hochdruckmeßplätze. Auch in Deutschland gibt es mehrere Großforschungseinrichtungen für Synchrotronstrahlung (BESSY, Berlin; DESY, Hamburg; ELSA, Universität Bonn; DELTA, Technische Universität Dortmund; ANKA, Karlsruhe), wobei aber nur das DESY in Hamburg Hochdruckmeßplätze anbietet. Man unterscheidet Synchrotronquellen der ersten, zweiten, dritten und vierten Generation. Während bei der ersten Generation Synchrotronstrahlung noch als unerwünschter Nebeneffekt der Teilchenbeschleuniger genutzt wurde, werden in der zweiten Synchrotronstrahlungsquellen ausschließlich für die Erzeugung der Strahlung optimiert und genutzt. Eine Weiterentwicklung erfolgte in der dritten Generation mit dem Einbau von insertion devices im Speicherring zur Erzeugung wesentlich intensiverer Strahlung. Die vierte Generation ist der Freie-Elektronen-Laser (FEL). Erste Anlagen sind FELICITA am DELTA an der TU Dortmund und das FLASH am DESY in Hamburg.

#### 3.1.4.2 Synchrotronstrahlung

Als Synchrotronstrahlung bezeichnet man elektromagnetische Wellen, die tangential zur Bewegungsrichtung von leichten, geladenen, relativistischen Teilchen (Elektronen oder Positronen) austreten, wenn diese mittels variabler Magnetfelder und hochfrequenter elektrischer Wechselfelder auf Kreisbahnen sehr nahe an Lichtgeschwindigkeit beschleunigt werden, wie es beim Betrieb von Kreisbeschleunigern und Speicherringen

**Tabelle 3.1:** Übersicht über die in dieser Arbeit für Hochdruckexperimente genutzten Speicherringe.

<b>ESRF</b>	<b>DESY</b>	<b>ALS</b>
<b>European Synchrotron Radiation Facility</b>	<b>Deutsches Elektronen Synchrotron</b>	<b>Advanced Light Source</b>
Grenoble Frankreich	Hamburg Deutschland	Berkeley, CA USA
Energie: 6 GeV	4,45 GeV (DORIS)	1,9 GeV
Meßplätze: 56	31	39
Umfang: 844 m	289 m	197 m

<b>Meßplätze für Hochdruck mit der Multianvil-Press</b>	
	MAX80 F2.1
	MAX2000 W2

<b>Meßplätze für Hochdruck mit der Diamantstempelzelle</b>	
ID 27 <i>in situ</i> Laserheizung (YAG) <i>ex situ</i> Laserheizung (CO <sub>2</sub> )	12.2.2 <i>in situ</i> Laserheizung (YAG)
ID 9a <i>ex situ</i> Laserheizung (YAG)	

der Fall ist. Aus der relativistischen Elektrodynamik folgt, daß bei jeder Richtungsänderung der Teilchen Strahlung tangential zur Ausbreitungsrichtung ausgesandt wird, weshalb die Meßplätze an einem Synchrotronspeicherring auch tangential angeordnet sind. Bei Synchrotronstrahlung handelt es sich um kohärente Strahlung, die sich über den gesamten Spektralbereich erstreckt. Durch Änderung der Bewegungsrichtung der Elementarteilchen wird im Speicherring eine Primärstrahlenergie erreicht, die um Größenordnungen höher liegt als in einer herkömmlichen, konventionellen Röntgenröhre. Dieser grundlegende Unterschied beruht auf der hohen Energie der Elektronen oder Positronen, die in einem Speicherring umlaufen und auf nahezu Lichtgeschwindigkeit beschleunigt werden.

Die Synchrotronstrahlung zeichnet sich hauptsächlich durch folgende Eigenschaften aus:

- Ein intensives kontinuierliches Spektrum vom Infraroten bis in den Röntgenbereich,
- hohe Strahlungsintensität im Vergleich zu anderen Strahlungsquellen außer Lasern,
- die Strahlung tritt gebündelt tangential zur Bewegungsrichtung der Teilchen aus,

- starke Bündelung der Strahlung ( $\sim 1/\gamma$  Divergenz),
- eine hohe Brillanz,
- Synchrotronstrahlung ist im Orbit (Ebene des Synchrotrons, also horizontal) linear polarisiert, wenn man den Orbit verläßt, erhält man rechts oder links zirkular polarisierte Strahlung,
- hoher Grad an Polarisation und Kollimation (Ausrichtung des Strahls),
- eine gut definierte Zeitstruktur (exakt gepulste Strahlung, die Pulsfrequenz und -dauer sind in engen Grenzen einstellbar),
- eine gleichmäßig hohe Stabilität.

Hochfokussierte, monochromatische Röntgenstrahlen und schnelle image-plate Detektoren, wie sie am Synchrotron zu finden sind, ermöglichen somit präzise Diffraktionsbilder von mikrometergroßen Proben. Auch wenn diese *in situ* HP-/HT-Untersuchungen ein weitreichendes Potential für die Forschung bergen, so bringen sie auch ein sehr großes Maß an experimentellen Schwierigkeiten mit sich. Ein Herausforderung stellt das simultane Justieren von Laserstrahl und Zelle dar [34].

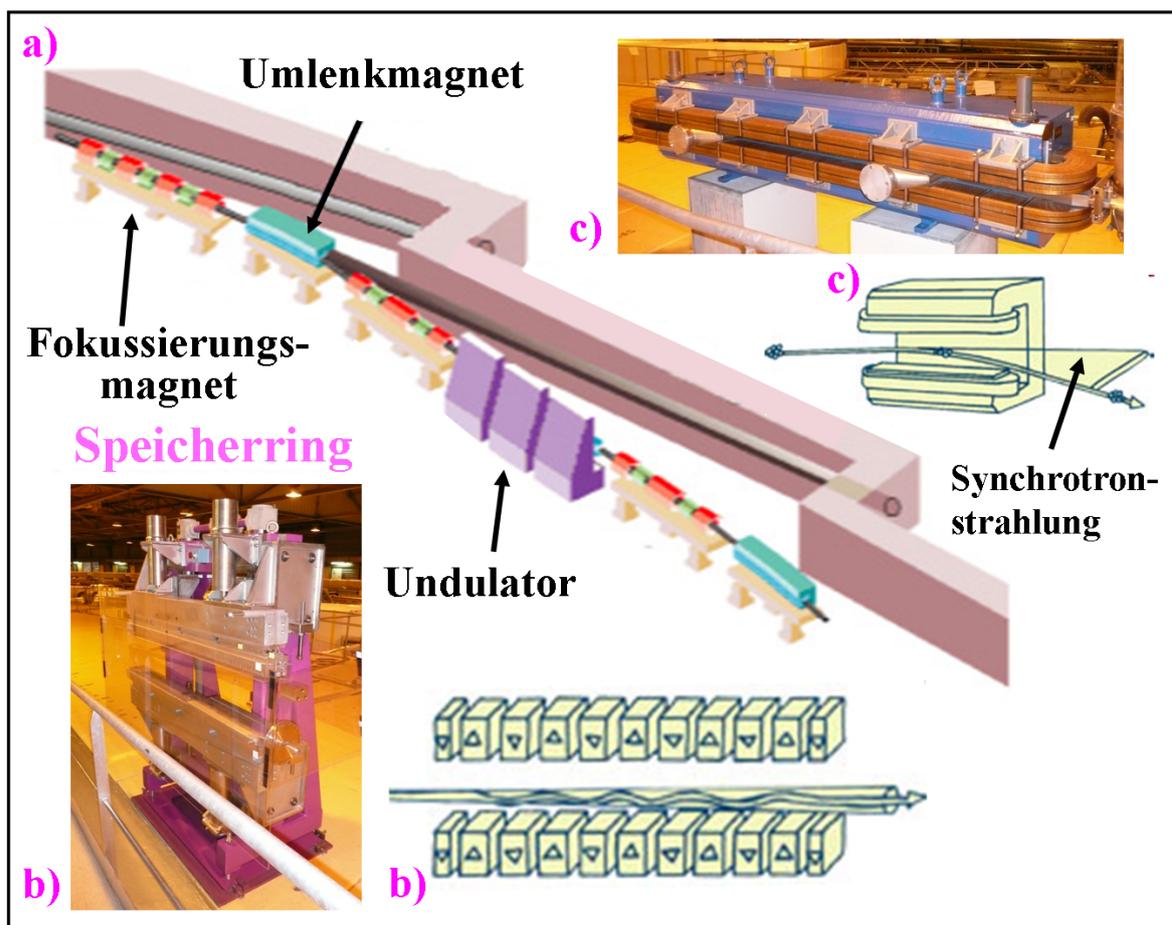


Abbildung 3.2: Technische Details des Speicherrings: a) technischer Aufbau der Strahlführung, b) Undulator, c) Ablenkmagnet [292].

Somit ist Synchrotronstrahlung eine sehr leistungsfähige Technik für vielfältige Methoden wie zerstörungsfreie, materialwissenschaftliche Untersuchungen (Mikrotomographie, Textur- und Eigenspannungsuntersuchungen), Analytik (Röntgen-Fluoreszenzanalyse, Röntgen-Absorptionsspektroskopie) und Materialkontrolle (Röntgendiffraktometrie, Röntgen-Kleinwinkelstreuung, Abbildende Diffraktometrie). Auch für das Verständnis von komplexen Prozessen in Biologie und Medizin ist sie unerlässlich geworden. Abbildung 3.2 zeigt den technischen Aufbau des Speicherrings mit der Abfolge aus Ablenkmagneten, Fokussierungsmagneten und Undulatoren. Fokussierungsmagnete sorgen für einen sehr kleinen Strahl mit kleiner Winkeldivergenz, bei Undulatoren (siehe Abbildung 3.2b) handelt es sich um eine lineare Folge von Dipolmagneten, die in abwechselnder Nord-Süd-Ausrichtung hintereinander geschaltet sind, um dadurch eine sehr intensive Strahlung zu generieren. Abbildung 3.3 zeigt die schematische Darstellung einer Synchrotronstrahlungsquelle.

Die Teilchen werden von supraleitenden Ablenkmagneten (Bending Magnet), die die Form von Kreisbogenstücken haben, auf die Kreisbahn des Speicherringes gezwungen. Durch diese Ablenkung der hochenergetischen Teilchen von ihrer geraden Bahn entsteht die eigentliche Synchrotronstrahlung (siehe Abbildung 3.2c). Das Magnetfeld der Ablenkmagnete muß dabei synchron (davon leitet sich der Name ab) mit dem Teilchenimpuls erhöht werden, damit der Teilchenstrom immer dieselbe Kreisbahn durchläuft. Dabei muß die Stärke des Magnetfeldes linear zum Teilchenimpuls ansteigen. Damit die Teilchen in den Speicherringen nicht ständig mit Restgasmolekülen kollidieren, müssen sie in einer Röhre mit Ultra-Hoch-Vakuum kreisen. Tangential an den Speicherring angelegt sind die einzelnen Strahllinien. Einen typischen Aufbau zeigt Abbildung 3.3b. Eine Strahllinie besteht aus einer optischen Hütte, in der der Röntgenstrahl an die experimentellen Bedürfnisse angepaßt wird, der Experimentierhütte, in der sich die Detektoren und der Probenaufbau befinden und schließlich der eigentliche Meßplatz, an dem das Experiment überwacht und die Daten aufgezeichnet werden. Brillanz, Flußdichte (Flux) und Energiebereich sind die für Hochdruckexperimente relevanten Strahlparameter. Die Brillanz bezieht sich auf die Photonen pro Fläche, Raumwinkelelement und Zeit in einem bestimmten Energiebereich, die Flußdichte gibt die Anzahl der Photonen pro Fläche und Zeit an.

Nachdem in dieser Arbeit hauptsächlich am Hamburger Synchrotronstrahlungslabor (DESY/HASYLAB) und an der **E**uropean **S**ynchrotron **R**adiation **F**acility (ESRF) gearbeitet wurde, soll im folgenden kurz darauf eingegangen werden.

### 3.1.4.3 Deutsches Elektronen Synchrotron (DESY)

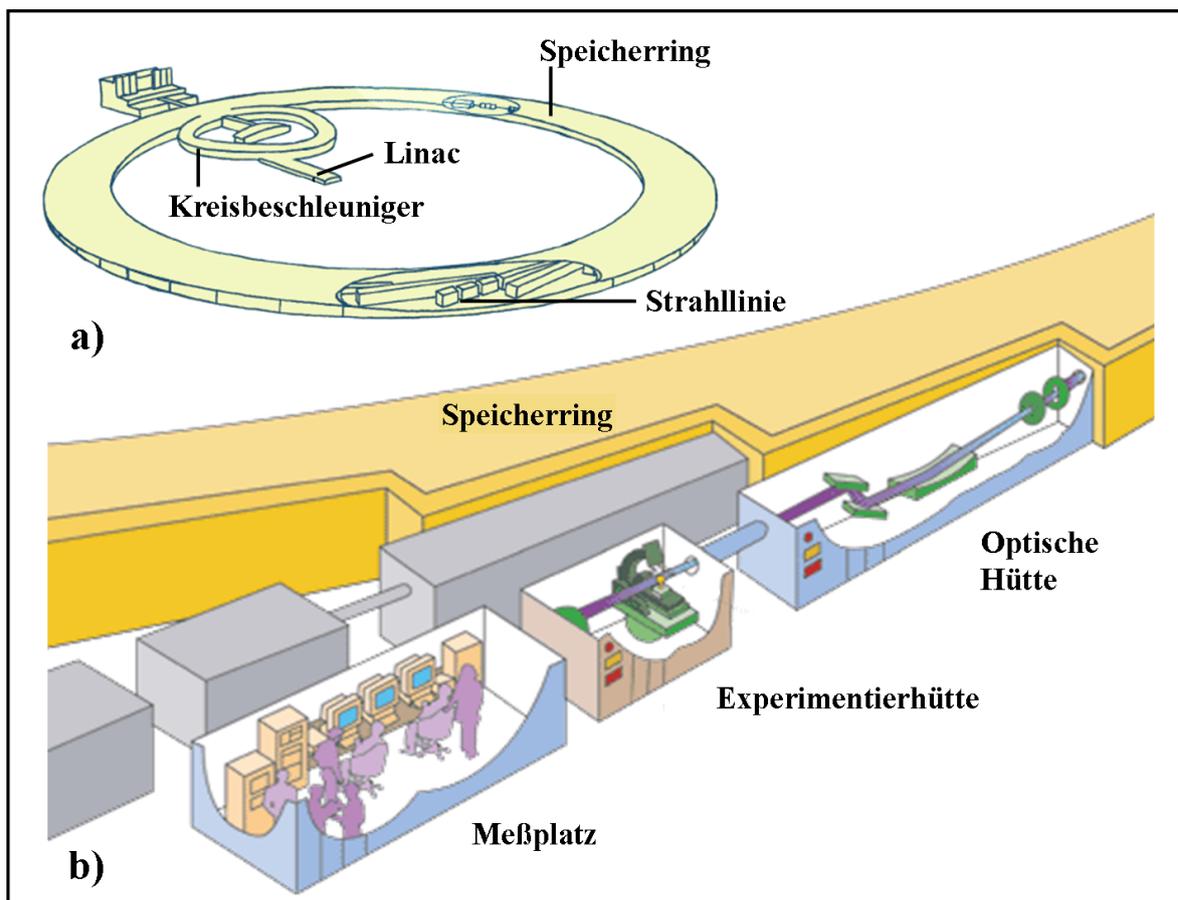
Folgende Teilchenbeschleuniger und Anlagen gehören zum **H**amburger **S**ynchrotronstrahlungslabor (HASYLAB): DESY, DORIS, PETRA und FLASH.

Am ersten Speicherring des DESY (DORIS III, **D**oppel-**R**ing-**S**peicher, ursprünglich als Elektron-Positron-Speicherring entwickelt) konnten erstmals Kollisionsexperimente zwischen Elektronen und ihren Antiteilchen bei Energien von 3,5 GeV pro Strahl durchgeführt werden. 1978 wurde die Energie der Strahlen auf 4,5 GeV angehoben. Mit der Gründung des HASYLAB im Jahre 1980 wurde die ursprünglich von DORIS als Nebenprodukt erzeugte Synchrotronstrahlung auch für Forschung genutzt.

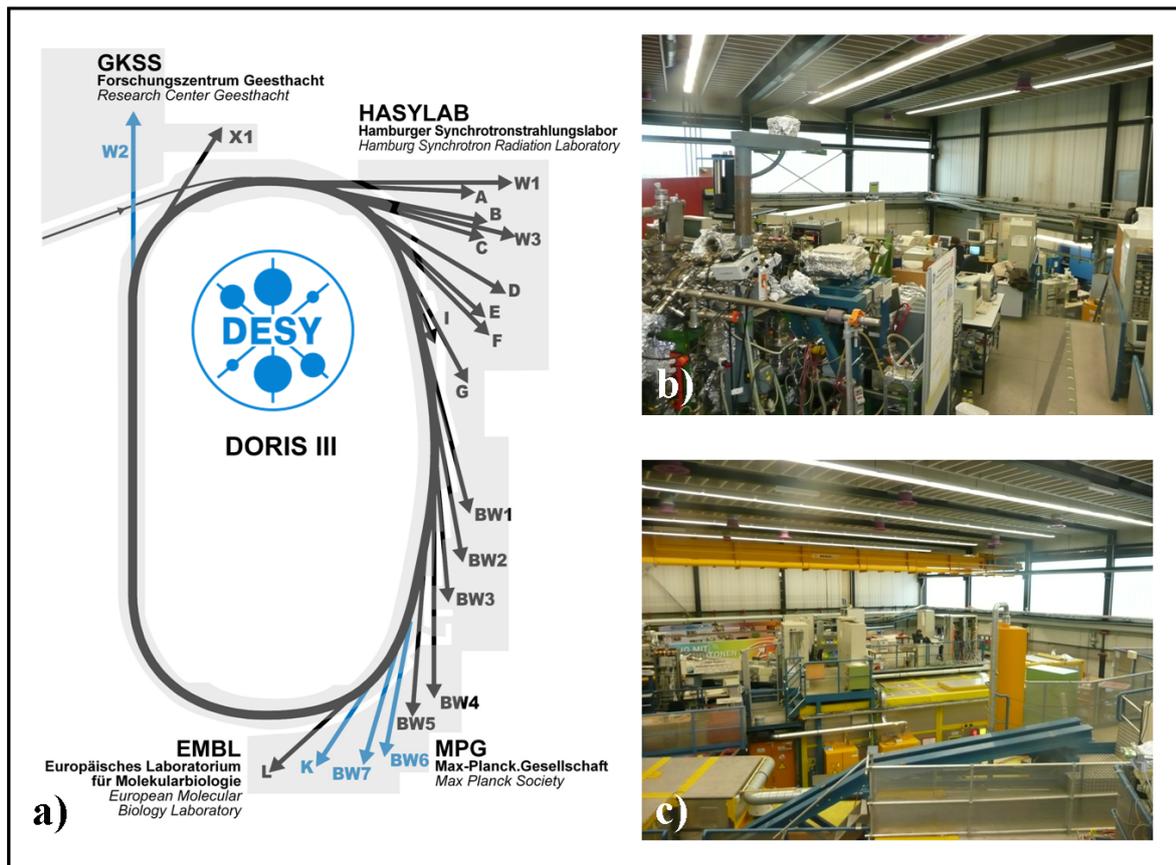
Am HASYLAB werden Energien von 4,5 GeV erreicht, wodurch Photonen bis 100 keV angeregt werden können. Dadurch wird ermöglicht, die  $K\alpha$ -Linien von Elementen mit hoher Atomzahl anzuregen. DORIS wurde bis 1992 für Teilchenphysik-Forschung, Entwicklung, Bau und Betrieb von Teilchenbeschleunigern und die Forschung mit Photonen genutzt [294]. In dieser Arbeit wurde sowohl am Meßplatz F2.1 (MAX 80), als auch an der W2, MAX 2000 gearbeitet. Abbildung 3.4a-c zeigt den Aufbau des Speicherringes und der Experimentierhalle von DORIS III. Der Meßplatz F2.1 (MAX 80) ist in Abbildung 3.4b dargestellt. Hierzu siehe auch Abschnitt 2.3.2.1 und 3.1.4.5.

#### 3.1.4.4 Die Europäische Synchrotronstrahlungsquelle (ESRF-European Synchrotron Radiation Facility)

Die **E**uropean **S**ynchrotron **R**adiation **F**acility (ESRF), gegründet von achtzehn Mitgliedsstaaten, ist Betreiber eines der größten Synchrotrone in Europa, das speziell für die Forschung mit Synchrotronstrahlung gebaut wurde. Die ESRF hat ihren Sitz in Grenoble (Frankreich) auf einem gemeinsamen Gelände mit dem Institut Laue-Langevin (ILL) und dem EMBL, dem **E**uropean **M**olecular **B**iology **L**aboratory.



**Abbildung 3.3:** a) Schematische Darstellung einer Synchrotronstrahlungsquelle, b) Aufbau einer Strahllinie [293].



**Abbildung 3.4: Deutsches Elektronen Synchrotron DESY:** a) Speicherring DORIS III mit den verschiedenen Strahllinien [295], b) Meßplatz F2.1 der MAX 80, c) Experimentierhalle DORIS III.

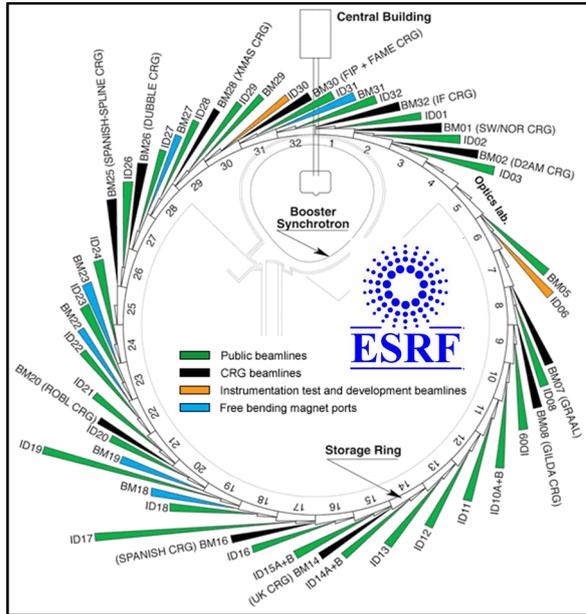
Die ESRF ist eine der großen Synchrotronquellen der dritten Generation, die die nationalen Röntgenquellen um mindestens vier Größenordnungen an Brillanz übertrifft. Ihr Speicherring war 1989 der erste seiner Art und setzte mit seiner Brillanz Maßstäbe für die beiden Ringe in den USA (APS, **A**dvanced **P**hoton **S**ource) und Japan (S**P**ring8, **S**uper **P**hoton **R**ing).

Durch eine Vielzahl von Strahllinien (siehe Abbildung 3.5) deckt die ESRF ein äußerst reiches wissenschaftliches Spektrum ab, das von Medizin bis zu fundamentalen Fragen der Röntgenspektroskopie, Material- und Biowissenschaft reicht.

Die ESRF ist die erste dedizierte Quelle für den harten Röntgenbereich in Europa. Das Herzstück der ESRF ist ein Speicherring für Elektronen von 6 GeV Energie (siehe Tabelle 3.1), der speziell für die Erzeugung intensiver, energiereicher Röntgenstrahlung konzipiert wurde.

Mit Hilfe sogenannter „insertion devices“, die an geraden Strecken des großen Speicherrings eingebaut werden, kann an der ESRF hochbrillante, fast monochromatische Synchrotronstrahlung erzeugt werden. Abbildung 3.6 zeigt den Meßplatz ID27 an der ESRF, der in dieser Arbeit vielfach verwendet wurde. Der komplette Meßaufbau ist auf einem fünf Tonnen schweren Marmorblock gelagert, um erschütterungsfreies Ar-

beiten für die sensiblen, optischen und elektronische Geräte zu ermöglichen (siehe Abbildung 3.6a).



**Abbildung 3.5:** Übersicht über die an der ESRF vorhandenen Meßplätze [296].

Die ID27 ist die einzige Strahllinie an der ESRF, an der Hochdruckexperimente mit der Diamantstempelzelle und *in situ* Laserheizung (YAG-Laser) möglich sind. Das Heizen mit dem CO<sub>2</sub>-Laser ist bis jetzt jedoch nicht getestet worden. Tieftemperaturexperimente sind bis 5 K möglich, Hochtemperaturexperimente bis ca. 4000 K. Eine hohe Photonen-Flußdichte und ein schneller CCD-Detektor ermöglichen eine sehr gute zeitliche Auflösung. Dies ist auch unbedingt notwendig, da sich die Zeitskala beim Untersuchen von Schmelztemperaturen in einer doppelseitig laserbeheizten Diamantstempelzelle im Bereich von ca. einer Sekunde befindet. Ein 3 μm großer Strahl erlaubt das exakte Messen neben dem

Laserstrahl, was ebenfalls unerlässlich für das Detektieren von Schmelztemperaturen im thermodynamischen Gleichgewicht ist.

### 3.1.4.5 Energiedispersive Röntgenbeugung bei hohem Druck

Da das Messen mit energiedispersiver Röntgenbeugung einige Besonderheiten aufweist, soll im folgenden darauf eingegangen werden.

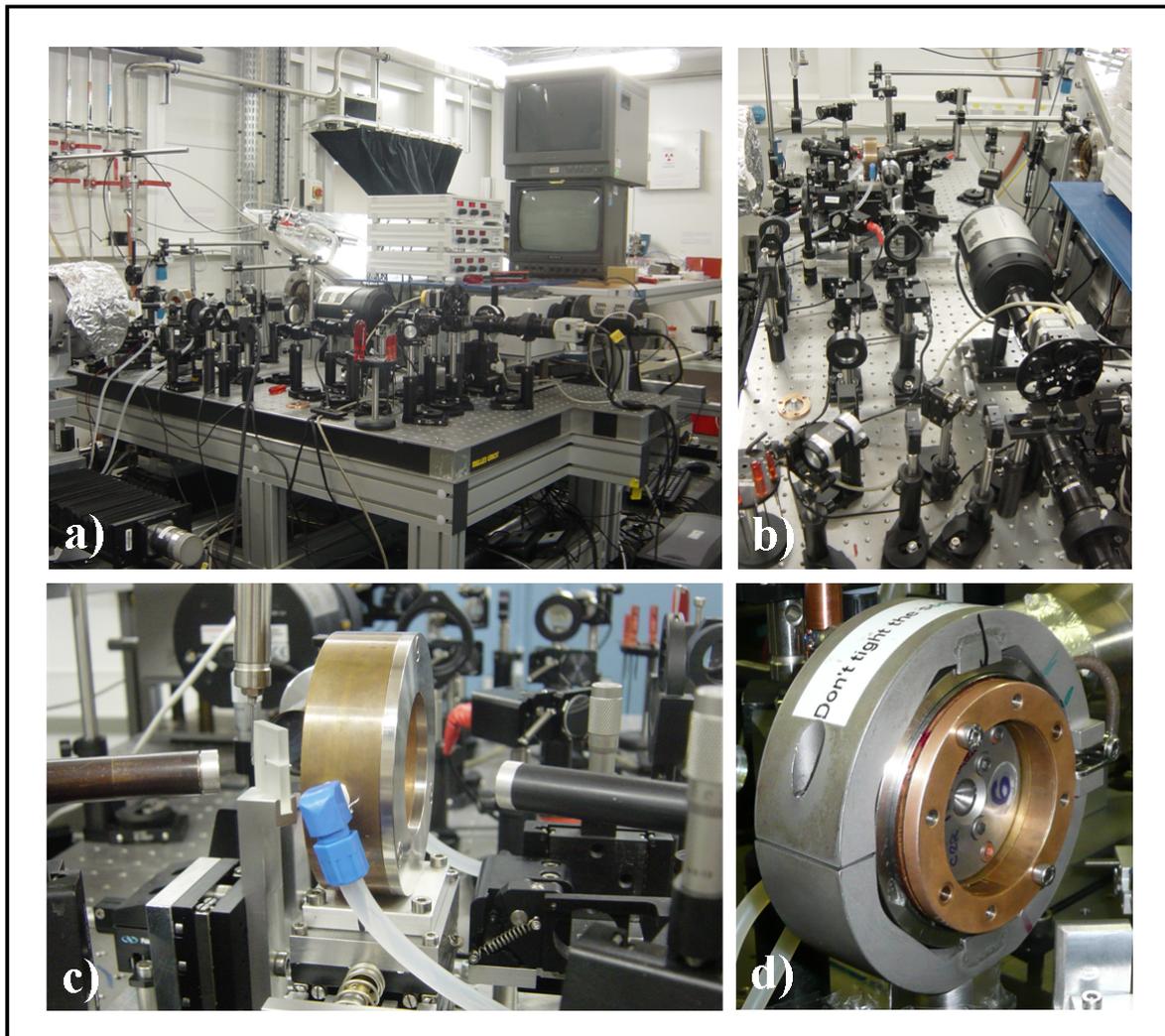
Die Hauptcharakteristika der energiedispersiven Röntgenbeugung sind polychromatische Röntgenstrahlung, ein fester, optimierbarer Winkel  $\theta_0$ , ein statischer Aufbau, was sperrige Einbauten wie z.B. Hochdruckpressen begünstigt, energiedispersiver Festkörperlaserdetektor, Detektion mehrerer Reflexe bei gleichem Beugungswinkel, sehr kurze Meßzeiten durch hohe Detektoreffizienz.

Bei der energiedispersiven Röntgendiffraktometrie an Pulverproben selektiert jede Schar von Netzebenen mit dem Abstand  $d_{hkl}$  aus dem einfallenden weißen Spektrum die Photonen der Energie  $E_{hkl}$ , die die Bragg-Gleichung erfüllen. Die Bragg-Gleichung wird bei dieser Methode beschrieben durch Gleichung 3.1.

$$2d_{hkl} \sin \theta_0 = \lambda_{hkl} = \frac{hc}{E_{hkl}} = \frac{12,398(keV\text{\AA})}{E_{hkl}} \quad (3.1)$$

und es ergibt sich die Bragg-Gleichung im Energiemaßstab (Gleichung 3.2):

$$E_{hkl} = \frac{6,1995(keV\text{\AA})}{d_{hkl} \sin \theta_0} \quad (3.2)$$



**Abbildung 3.6:** ID27 an der ESRF Grenoble: a) Experimentierhütte, b) Laseraufbau, c) Diamantstempelzellenhalter mit Wasserkühlung für doppelseitiges Laserheizen, d) Diamantstempelzellenhalter.

Die von der Probe im festen Winkel  $\theta_0$  gestreuten Photonen werden durch einen Halbleiterdetektor bezüglich ihrer Energie analysiert. Mit Gleichung 3.2 kann nach einer Energieeichung des Detektors aus der Photonenenergie der  $d_{hkl}$ -Wert eines Reflexes ermittelt werden.

Da es nicht möglich ist, die Strahlführung des Synchrotrons zu verändern, muß der komplette Goniometeraufbau im Bezug auf die Strahlage justierbar sein. Der Strahl durchläuft in der Strahlhütte zunächst motorgesteuerte Kreuzschlitzblenden, ein Heliumgespültes Strahlrohr und passiert den Schlitz zwischen zwei Hochdruckstempeln der MAX 80 (siehe Abbildung 2.14b), um dann auf die Probe zu treffen. Der Strahl wird nach Verlassen der Hochdruckzelle und dem Passieren zweier Schlitzblenden unter festem Winkel  $2\theta$  in einem Halbleiterdetektor energiedispersiv analysiert. Am Ausgang des Zählers ergibt sich ein Spannungsimpuls, dessen Höhe proportional zur Energie des einfallenden Photons ist. Über ein Verstärkersystem werden die vom Detektor kommen-

den Signale einem Analog/Digitalwandler zugeführt und nach ihrer Höhe analysiert. Die gemessenen Impulshöhen werden im Vielkanalanalysator in einzelnen Energiekanälen abgespeichert und auf einem Monitor sichtbar gemacht. Die Linienprofile energiedispersiver Beugungsbilder werden mit einem Festkörperdetektor registriert. Als Halbleitermaterialien für den Festkörperdetektor mit guter Energieauflösung bieten sich lithiumdotiertes Silicium und hochreines Germanium an. Letzteres ist wegen seiner höheren Nachweiswahrscheinlichkeit im oberen Energiebereich der hochenergetischen Röntgenbeugung Silicium vorzuziehen. Das Auflösungsvermögen eines energiedispersiven Röntgenbeugungsexperimentes ist abhängig von der Divergenz des Primärstrahls, der Auflösung des Detektors [297] und der Güte des Verstärkersystems [298]. Zur Verknüpfung der Kanäle des Vielkanalanalysators mit der Energie der gestreuten Photonen ist eine Eichung erforderlich. Anhand der Messung der Röntgenfluoreszenzlinien von Cu, Rb, Mo, Ag, Ba und Tb, die durch eine Americium(Ac)-Quelle zur Anregung gebracht werden, erfolgt die Kalibrierung des Halbleiterdetektors aus der Lage der charakteristischen Anregungsenergien gemäß der Form

$$E = a_0 + a_1K + a_2K^2 \quad (3.3)$$

mit E als Energie sowie der Kanalnummer K und den Eichparametern  $a_i$  [299].

Die Auswahl des Beugungswinkels hängt vom Erscheinen von Absorptionskanten und Röntgenfluoreszenzlinien im betreffenden Energieintervall ab. Die Absorption der Probe ist abhängig von der Energie der Röntgenquanten, welche wiederum für einen festen d-Wert über die Braggsche Bedingung vom Beugungswinkel beeinflusst wird.

Die entscheidenden Vorteile für Hochdruckexperimente liegen in der festen Geometrie, die den Einbau von Hochdruckpressen in das Goniometer ermöglicht. Durch die Energieanalyse eines in eine feste Richtung  $\theta_0$  gebeugten Röntgenstrahls werden die Messungen unter hohen Drücken und Temperaturen erheblich vereinfacht. Es bietet sich damit die Möglichkeit, Phasentransformationen zeitabhängig zu verfolgen. Das Linienprofil der Reflexe ist durch die Zählstatistik des Halbleiterzählers bestimmt und zeigt eine Gaußverteilung.

Nachteilig auf die integrierten Intensitäten wirken sich die Einflüsse von Absorptionseffekten im Probenhalter, Vorzugsorientierung der Probe, fehlender Probenrotation sowie Unsicherheiten in der Bestimmung des Primärstrahlspektrums und dem Anstieg des inkohärenten Streuanteils mit steigender Energie aus. Aus diesem Grund ist deren Einbeziehung in die Auswertung eingeschränkt. Eine dem winkeldispersiven Verfahren analoge Analyse der Daten durch das Rietveld-Verfahren wurde von *Glaser et al.* [300], sowie *Albinati* und *Willis* [301] erarbeitet, konnte aber aus oben genannten Gründen nicht die Aussagekraft winkeldispersiver Daten erreichen und fand daher keine Verbreitung. Die in den Beugungsdiagrammen enthaltene Information ist somit meist auf die aus den Reflexpositionen erhaltenen d-Werte beschränkt. Die relativen Intensitäten der beobachteten Reflexe dienen hauptsächlich bei der Zuordnung der Reflexe zur Identifikation von Modifikationen, um somit wichtige Informationen über das *in situ* HP-/HT-Verhalten der zu untersuchenden Verbindungen zu erhalten.

## 3.2 Energiedispersive Röntgenmikroanalyse (EDX) und Rasterelektronenmikroskopie

Die energiedispersive Röntgenmikroanalyse (EDX, **E**nergy-**D**ispersive **X**-ray Analysis), ausgeführt mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) (JSM 6500F, Fa. Jeol, Eching), ermöglicht die Untersuchung der Morphologie von Kristallen und in Verbindung mit einem energiedispersiven Spektrometer (Modell 7418, Fa. Oxford Instruments, Wiesbaden) können auch qualitative und semiquantitative Bestimmungen der Zusammensetzung der vorgelegten Verbindungen untersucht werden.

Bei der energiedispersiven Röntgenmikroanalyse wird der Effekt ausgenutzt, daß Atome beim Beschuß mit energiereichen Elektronen elementspezifische, charakteristische Röntgenstrahlung aussenden, die entweder durch Beugung an einem Kristall wellenlängendispersiv (WDX) oder mittels Halbleiterdetektor energiedispersiv (EDX) analysiert werden kann. Zur Probenvorbereitung wird die zu untersuchende Substanz auf ein Kohlenstoffleitplättchen (Fa. Plano, Wetzlar), das auf einen Messingträger geklebt ist, aufgebracht. Anschließend erfolgt das sogenannte „Besputtern“ (Sputtergerät BAL-TEC MED 020, Fa. BAL-TEC, AG, Balzers, Niederlande), d.h. die Probe wird mit einer dünnen Kohlenstoffschicht bedampft, um die Leitfähigkeit zu verbessern und Aufladungseffekte bei der Messung zu vermeiden. Die Datensammlung und -auswertung wurde mit dem Programmpaket INCA [302] durchgeführt.

## 3.3 Untersuchung der Lumineszenzeigenschaften

Zur Charakterisierung der Lumineszenzeigenschaften der Nitrido- und Oxonitridosilicate wurden diese mit  $\text{Eu}^{2+}$  (2 mol%) dotiert. Für die Grundlagen der Lumineszenz soll auf die einschlägige Literatur [167–169, 303] verwiesen werden.

Die Anregungs- und Emissionspektren wurden von Mitarbeitern der Philips Forschungslaboratorien Aachen gemessen. Mit einem Spektrofluorimeter (Eigenbau der Philips Technologie GmbH, Aachen) [304], ausgestattet mit einer 150 W Xe-Lampe, zwei 500 nm Czerny-turner-Monochromatoren,  $1800 \text{ mm}^{-1}$  Gittern und 250/500 nm Lampen, wurden die Pulverproben im Bereich von 230–800 nm gemessen. Die Aufnahme der Reflexionsspektren erfolgte an einem modifizierten FS 920 System (Edinburgh Inst., Livingston, UK).

## 3.4 Gitterenergetische Berechnungen (MAPLE)

Um Kristallstrukturen hinsichtlich ihrer elektrostatischen Wechselwirkung und ihrer Plausibilität zu beurteilen, wurden Rechnungen mit dem Programm MAPLE (**M**adelung **P**art of **L**attice **E**nergy) [305] durchgeführt. Diese Rechnungen dienen zur Bestimmung der Anteile einzelner Atome (kristallographischer Atomlagen) am Madelung-Anteil der Gitterenergie der untersuchten Verbindung. Das MAPLE-Konzept berücksichtigt dabei allein die elektrostatischen Wechselwirkungen der Ionen im Bezug auf Abstand, Ladung und Koordination [306–309]. Es werden für jedes Atom (Ion) partielle MAPLE-Werte bestimmt, die in einem charakteristischen empirisch ermittelten

Bereich liegen sollten und die zu Gesamt-MAPLE-Werten für die jeweilige Verbindung addiert werden können. Diese Gesamt-MAPLE-Werte sind mit hoher Genauigkeit additiv, so daß sie mit der Summe der Gesamt-MAPLE-Werten der formalen Edukte verglichen werden können.

### 3.5 Kreisklassespektren (Topolan)

Zur Charakterisierung kondensierter Raumnetzstrukturen sind die von Klee eingeführten Kreisklassespektren hilfreich [310]. Dabei wird die Häufigkeit von  $T_nX_n$ -Ringern ( $T = \text{Si, Al}$ ,  $X = \text{O, N}$ ) pro Elementarzelle bestimmt, was zur topologischen Charakterisierung von komplizierten Raumnetzen führt. Anhand der Kreisklassespektren lassen sich Strukturen vergleichen. Sind zwei Strukturen isotyp, so haben sie auch das gleiche Kreisklassespektrum. Umgekehrt gilt diese Beziehung allerdings nicht. Zur Berechnung der Kreisklassespektren wurde das Programm TOPOLAN [311–313] verwendet.



## 4 Neue Hochdruckphasen der Nitridosilicate

Nitrido-, Oxonitrido- und Oxonitridoalumosilicate ebenso wie Siliciumnitrid (z.B.  $\text{Si}_3\text{N}_4$  [66, 67, 314, 315],  $\text{SiAlONe}$  [72, 316],  $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$  [141, 163, 165, 166],  $\text{Eu}_2\text{Si}_5\text{N}_8$  [129, 317]) stehen seit vielen Jahren vor allem wegen ihrer außergewöhnlichen Material- [318, 319] und Lumineszenzeigenschaften [167–171] im Blickpunkt der materialchemischen Grundlagenforschung [320, 321]. Diese Vielfalt von Anwendungsmöglichkeiten hat sie inzwischen zu einem festen Bestandteil des industriell genutzten Werkstoffspektrums gemacht. Während der letzten zwei Jahrzehnte ist eine Vielzahl von kondensierten Hochdrucksilicaten entdeckt worden, deren Materialeigenschaften eingehend untersucht wurden [121, 122]. Die große technische Relevanz dieser Hochdrucksilicate wird sehr deutlich am Beispiel der außergewöhnlichen mechanischen Eigenschaften illustriert, die man bei den  $\text{SiO}_2$ -Modifikationen Stishovit (Rutil-Typ) und Post-Stishovit ( $\alpha$ - $\text{PbO}_2$ -Typ) [125, 126] gefunden hat. Die experimentell bestimmten Härtewerte (Vickers) dieser beiden Verbindungen bestätigen die Einschätzung [125, 126], daß es sich hierbei um die härtesten bekannten Oxide handelt.

Mehr als tausend natürliche Silicate und mehrere hundert synthetische Silicate sind bekannt [322], die sich alle von binärem  $\text{SiO}_2$  ableiten. Aufgrund der vielfältigeren Verbrückungsmöglichkeiten von Stickstoff im Vergleich zu Sauerstoff können Nitridosilicate höher vernetzte Strukturen bilden als Oxosilicate, was die Ursache für eine Reihe von vielversprechenden Materialeigenschaften ist. Während die Kristallstrukturen und Materialeigenschaften der Normaldruckvarianten der Nitrido- und Oxonitridosilicate bereits sehr gut erforscht sind, ist nichts über die Hochdruckphasen dieser Verbindungen und ihr Verhalten unter hohen Drücken und Temperaturen bekannt. Aufgrund dessen hat sich diese Dissertation speziell mit Hochdruckuntersuchungen dieser Verbindungsklassen beschäftigt.

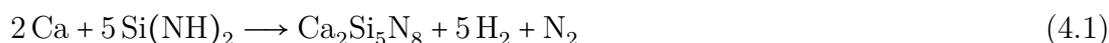
### 4.1 HP- $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ – Optimierung der Materialeigenschaften mittels Hochdruck

In den vergangenen Jahren erwiesen sich die  $\text{Eu}^{2+}$ -dotierten  $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ -Verbindungen ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) als hocheffiziente Phosphore für Leuchtdioden (*pc-LEDs*, phosphor converted Light Emitting Diodes), die aufgrund ihrer besonderen Lumineszenzeigenschaften (sehr hohe Quantenausbeute, hervorragendes *Thermal-Quenching*-Verhalten) bereits intensiv industriell genutzt werden [140, 141, 158–171, 323]. Aufgrund dieser Materialeigenschaften waren die sogenannten 2-5-8-Phasen immer wieder Gegenstand detaillierter Studien.

Mit der Charakterisierung der neuen Hochdruckphase HP-Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub> ist nicht nur die Realisierung einer rekonstruktiven Phasenumwandlung für ternäre Nitridosilicate gelungen, sondern es wurde auch deutlich, daß Hochdruck eine gute Möglichkeit darstellt, die Materialeigenschaften, in diesem Fall die der Lumineszenz, zu optimieren.

### 4.1.1 Synthese

Für die Synthese von Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub> [140] (siehe Anhang 11.2.1) wurde ein Gemenge aus Ca-Metall und Si(NH)<sub>2</sub> (synthetisiert nach Referenz [324]) in einem Hochfrequenzofen [325] bei 1650 °C unter Stickstoffatmosphäre zur Reaktion gebracht (siehe Gleichung 4.1):



Ausgehend von der Normaldruck-Modifikation wurde die Hochdruckphase HP-Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub> in der Multianvil-Pressen [10, 174, 175] bei Drücken zwischen 6 und 14 GPa und Temperaturen zwischen 900 und 1200 °C synthetisiert (siehe Anhang 11.2.2). Energiedispersive Röntgenspektroskopie bestätigte das molare Verhältnis Ca:Si = 2:5. Es wurde keine Sauerstoff-Verunreinigung nachgewiesen.

### 4.1.2 Röntgenographische Charakterisierung

#### 4.1.2.1 Einkristallstrukturanalyse

Die Kristallstruktur von HP-Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub> konnte mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmt werden. Die Datensammlung wurde an einem STOE IPDS-Diffraktometer durchgeführt. Die Strukturlösung (Direkte Methoden, SHELXD [289, 290]) und Verfeinerung [326] waren in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* (Nr. 61) mit den Gütefaktoren  $R1 = 0,119$  und  $wR2 = 0,137$  (alle Daten) erfolgreich. Die wichtigsten Daten der Kristallstrukturanalyse sind in Tabelle 4.1 zusammengefaßt. Die Ortsparameter sowie die äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter der Atome sind in Tabelle 4.2, die anisotropen Auslenkungsparameter in Tabelle 4.3 dargestellt.

#### 4.1.2.2 Rietveld-Verfeinerung des Strukturmodells anhand von Röntgenpulverdaten

Mit Hilfe einer Rietveld-Verfeinerung anhand von Röntgenpulverdaten konnte das bei der Einkristallstrukturanalyse erhaltene Strukturmodell bestätigt werden. Als Nebenphase wurde  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> identifiziert. Hierfür wurde ein Pulverdiffraktogramm an einem Pulverdiffraktometer STOE Stadi P (Cu-K $\alpha_1$ -Strahlung) in Debye-Scherrer Geometrie aufgenommen. Die feinverriebene Probe wurde hierzu in eine Glaskapillare mit 0,1 mm Durchmesser gefüllt.

Das Pulverdiffraktogramm offenbarte ein gut kristallines Produkt, das  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [315] als Nebenphase enthielt. Die anschließende Rietveld-Verfeinerung wurde mit dem Programm Fullprof [275, 276] durchgeführt. Als Startmodell wurde das Ergebnis der Einkristallstrukturanalyse verwendet. Die Standardabweichungen sind gemäß Referenz [277]

**Tabelle 4.1:** Kristallographische Daten und Details der Einkristall-Strukturbestimmung von HP-Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>, Standardabweichungen in Klammern.

Summenformel	Ca <sub>2</sub> Si <sub>5</sub> N <sub>8</sub>
Molare Masse/g · mol <sup>-1</sup>	332,65
Kristallsystem	orthorhombisch <i>P</i>
Raumgruppe	<i>Pbca</i> (Nr. 61)
Gitterparameter/Å	<i>a</i> = 10,5711(2) <i>b</i> = 9,6381(2) <i>c</i> = 13,6250(2)
Zellvolumen/Å <sup>3</sup>	1395,7(7)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	8
Röntgenographische Dichte ρ/g · cm <sup>-3</sup>	3,17
Absorptionskoeffizient μ/mm <sup>-1</sup>	2,46
F(000)	1328
Kristallgröße/mm <sup>3</sup>	0,12 x 0,08 x 0,04
Diffraktometer	STOE IPDS
Strahlung/Å	Mo-Kα <sub>1</sub> (λ = 0,70926)
Monochromator	Graphit
Temperatur/K	293
Meßbereich (2Θ)/°	6,0 ≤ 2Θ ≤ 42
Gemessene Reflexe	5883
Unabhängige Reflexe	1063
Beobachtete Reflexe	505
Absorptionskorrektur	semiempirisch
Anzahl der verfeinerten Parameter	137
GOF	0,814
<i>R</i> -Werte [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> 1 = 0,0555, <i>wR</i> 2 = 0,1153
alle Daten	<i>R</i> 1 = 0,1191, <i>wR</i> 2 = 0,1377
Max. / min. Restelektronendichte/e Å <sup>-3</sup>	0,521/-0,698

berechnet. Abbildung 4.1 zeigt das gemessene und simulierte Pulverdiffraktogramm mit dem Differenzprofil der Rietveld-Verfeinerung. Hier soll auch für alle nachfolgenden Pulverdiffraktogramme festgelegt werden, daß es sich bei der Einheit „Intensität“ an der vertikalen Achse um die Anzahl der im Detektor registrierten Ereignisse handelt. In Tabelle 4.4 sind die kristallographischen Daten und Details der Rietveld-Verfeinerung zusammengefaßt.

### 4.1.3 Kristallstrukturbeschreibung

Die Struktur von HP-Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub> ist aus einem dreidimensionalen, hochkondensierten (Si : N = 5 : 8, κ = 0,62) Netzwerk mit zweifach (N<sup>[2]</sup>) und dreifach (N<sup>[3]</sup>) verbrückenden Stickstoffatomen aufgebaut. Gewellte Schichten aus eckenverknüpften SiN<sub>4</sub>-Tetraedern sind über weitere SiN<sub>4</sub>-Einheiten verbunden. Abbildung 4.2 zeigt die Elementarzelle von HP-Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>. Gemäß  $\infty^3[(\text{Si}_5^{[4]}\text{N}_4^{[3]}\text{N}_4^{[2]})^{4-}]$  liegen dabei in gleicher Anzahl jeweils kovalent an zwei (N<sup>[2]</sup>: N1, N2, N3, N4) bzw. drei (N<sup>[3]</sup>: N5, N6, N7, N8) Siliciumatome gebundene Stickstoffatome vor.

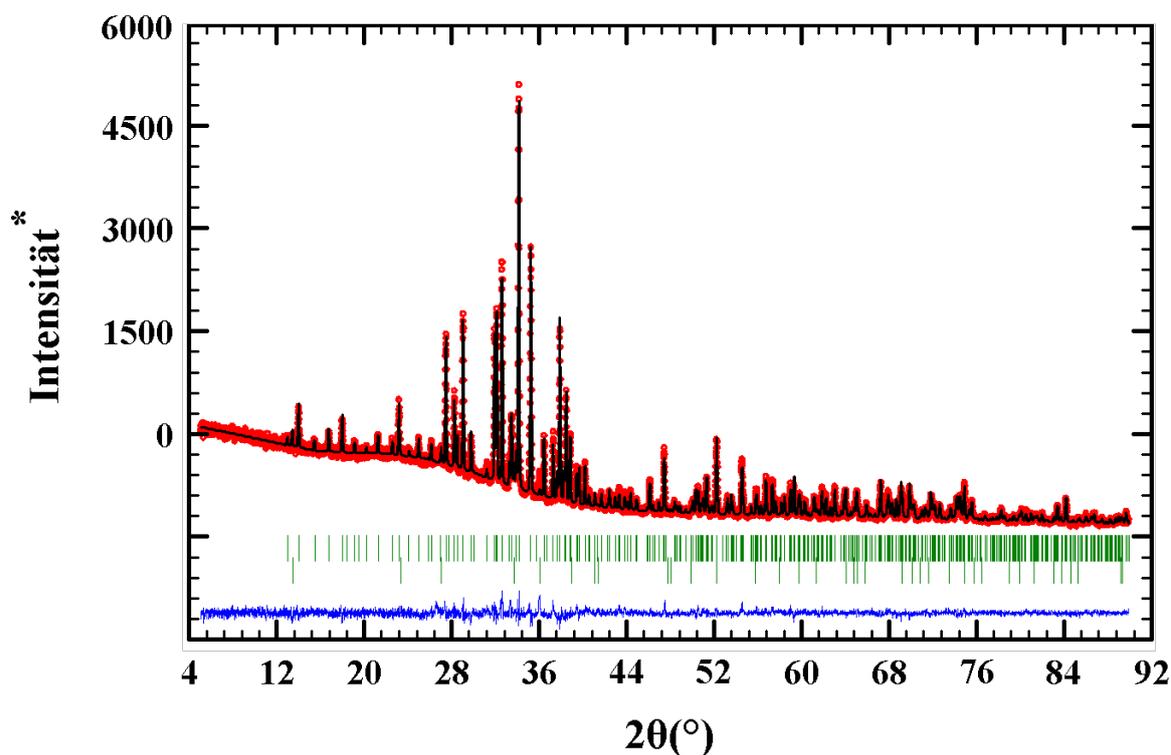
**Tabelle 4.2:** Verfeinerte Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter  $U_{eq}/\text{\AA}^2$ , Standardabweichungen in Klammern.

Atom	Wyck.	$x$	$y$	$z$	s.o.f.	$U_{eq}$
Ca1	8c	0,6152(2)	0,1571(3)	0,51560(2)	1	0,0460(7)
Ca2	8c	0,8877(2)	0,0576(3)	0,40162(2)	1	0,0491(7)
Si3	8c	0,8987(3)	0,2250(4)	0,6503(2)	1	0,0417(8)
Si4	8c	0,6643(3)	0,2281(4)	0,7740(2)	1	0,0426(8)
Si5	8c	0,7565(3)	-0,0352(3)	0,6556(2)	1	0,0429(8)
Si6	8c	0,4794(3)	-0,0045(4)	0,7082(2)	1	0,0420(8)
Si7	8c	0,3303(3)	0,1519(4)	0,5412(2)	1	0,0425(8)
N1	8c	0,4192(9)	0,2687(11)	0,4706(6)	1	0,041(2)
N2	8c	0,4321(8)	0,0414(12)	0,5967(7)	1	0,042(2)
N3	8c	0,2411(9)	0,2480(10)	0,6190(6)	1	0,041(2)
N4	8c	0,7700(9)	-0,0588(10)	0,5343(6)	1	0,042(2)
N5	8c	0,5232(9)	0,1337(10)	0,7904(7)	1	0,044(2)
N6	8c	0,8777(9)	-0,1108(10)	0,7222(7)	1	0,044(2)
N7	8c	0,7560(9)	0,1424(10)	0,6829(6)	1	0,043(2)
N8	8c	0,6171(10)	-0,1075(11)	0,7010(7)	1	0,047(2)

**Tabelle 4.3:** Anisotrope thermische Auslenkungsparameter/ $\text{\AA}^2$ , Standardabweichungen in Klammern.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Ca1	0,0426(16)	0,0376(14)	0,0578(14)	0,0023(10)	0,0017(11)	-0,0004(11)
Ca2	0,0527(17)	0,0358(15)	0,0587(14)	-0,0010(10)	0,0021(12)	0,0015(12)
Si3	0,038(2)	0,0320(19)	0,0545(18)	-0,0011(14)	-0,0002(14)	-0,0013(13)
Si4	0,044(2)	0,0309(19)	0,0527(17)	-0,0001(14)	-0,0013(14)	0,0031(14)
Si5	0,040(2)	0,0326(19)	0,0557(18)	0,0005(14)	-0,0016(14)	-0,0010(14)
Si6	0,039(2)	0,0318(18)	0,0556(19)	-0,0001(12)	0,0014(14)	-0,0018(13)
Si7	0,039(2)	0,0344(18)	0,0541(18)	-0,0015(13)	-0,0006(13)	0,0011(14)
N1	0,039(6)	0,036(6)	0,049(5)	-0,005(4)	-0,003(4)	-0,002(4)
N2	0,037(6)	0,043(7)	0,047(5)	-0,003(4)	0,000(4)	-0,004(4)
N3	0,037(6)	0,038(6)	0,049(5)	0,007(4)	0,002(4)	-0,008(4)
N4	0,041(6)	0,033(6)	0,053(5)	0,008(4)	0,005(4)	-0,006(4)
N5	0,042(6)	0,034(7)	0,057(6)	0,006(4)	0,001(4)	0,002(4)
N6	0,042(6)	0,034(5)	0,055(5)	0,004(3)	-0,002(4)	-0,002(3)
N7	0,043(6)	0,026(5)	0,058(5)	0,008(3)	-0,000(4)	0,008(4)
N8	0,045(6)	0,043(6)	0,054(5)	-0,007(3)	0,000(4)	-0,008(4)

Die charakteristisch gewellten Schichten verlaufen senkrecht zur  $c$ -Achse und bestehen aus kondensierten *Dreier*-Ringern [117] (siehe Abbildung 4.3a). Innerhalb dieser Schichten sind die Stickstoffatome ausschließlich dreifach verknüpft. Die  $\text{SiN}_4$ -Tetraeder weisen ein bestimmtes *up-down*-Schema auf, das von *Liebau* zur Klassifizierung der Tetraederabfolge in Silicaten eingeführt wurde. Dabei werden die nach oben zeigenden Tetraederspitzen mit *up* und die nach unten zeigenden mit *down* beschrieben [117]. Diese *Dreier*-Ring-Schichten sind meist aus Zick-Zack-Linien aufgebaut und weisen ein für



**Abbildung 4.1: HP-Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:** Gemessenes (rot) und simuliertes (schwarz) Pulverdiffraktogramm ( $\lambda = 1,54059 \text{ \AA}$ ) mit dem Differenzprofil (blau) der Rietveld-Verfeinerung und den möglichen Reflexpositionen von HP-Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub> (obere Reihe) und  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (untere Reihe) als Nebenphase. \* Bei der „Intensität“ handelt es sich um die Anzahl der im Detektor registrierten Ereignisse.

die jeweilige Struktur typisches Muster auf. In HP-Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub> (siehe Abbildung 4.3b) befinden sich Zick-Zack-Linien aus Tetraederketten, die jeweils mit den Spitzen nach oben oder nach unten zeigen im Wechsel mit Ketten aus verdrehten Tetraedern mit einer paarweisen *up-down*-Folge (siehe Abbildung 4.4). Ähnliche *Dreier*-Ring-Schichten existieren auch in den Normaldruck-Modifikationen M<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub> (M = Ca, Sr, Ba) [140, 141], jedoch mit jeweils unterschiedlichen Mustern. Der Vergleich mit der Normaldruckphase Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub> [140] wird in Kapitel 4.1.4 ausgeführt.

Senkrecht zur *a*-Achse bilden die eckenverknüpften Tetraeder *Sechser*-Ringe aus, in denen sich die Ca<sup>2+</sup>-Ionen befinden (siehe Abbildung 4.5). Die Bindungslängen Si-N in HP-Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub> liegen mit 1,67–1,73 Å für N<sup>[2]</sup> (Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub> [140]: 1,67–1,71 Å, Sr<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub> [141]: 1,65–1,69 Å, Ba<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub> [141]: 1,66–1,71 Å) und 1,74–1,80 Å für N<sup>[3]</sup> (Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub> [140]: 1,73–1,80 Å, Sr<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub> [141]: 1,74–1,79 Å, Ba<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub> [141]: 1,74–1,79 Å) im typischen Bereich. Die Bindungswinkel Si-N<sup>[2]</sup>-Si variieren von 119–140° und passen sehr gut zu den in den verwandten M<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub> (M = Ca, Sr, Ba) Nitridosilicaten gefundenen Werten (Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub> [140]: 116–132°, Sr<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub> [141]: 125–142°, Ba<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub> [141]: 128–148°). Dasselbe gilt für die Si-N<sup>[3]</sup>-Si Winkel (HP-Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>: 107–128°, Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub> [140]: 107–127°, Sr<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub> [141]: 107–127°, Ba<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub> [141]: 108–128°). Die Summe der Bindungswinkel Si-N<sup>[3]</sup>-Si nehmen für jedes N<sup>[3]</sup> Werte zwischen 344–355° an, was in Übereinstimmung mit den verwandten

**Tabelle 4.4:** Kristallographische Daten und Details der Rietveld-Verfeinerung von HP-Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>, Standardabweichungen in Klammern.

Summenformel	Ca <sub>2</sub> Si <sub>5</sub> N <sub>8</sub>
Molare Masse/g · mol <sup>-1</sup>	332,65
Kristallsystem	orthorhombisch <i>P</i>
Raumgruppe	<i>Pbca</i> (Nr. 61)
Gitterparameter/Å	<i>a</i> = 10,5693(2) <i>b</i> = 9,6361(1) <i>c</i> = 13,6224(2)
Zellvolumen/Å <sup>3</sup>	1387,40
Formeleinheiten pro Elementarzelle	8
Diffraktometer	STOE Stadi P
Strahlung/Å	Cu-Kα <sub>1</sub> (λ = 1,54056)
Monochromator	Ge (111)
Temperatur/K	293
Meßbereich (2Θ)/°, Schrittgröße/°	5 ≤ 2Θ ≤ 90, 0,01
Strukturverfeinerung	Rietveld-Verfeinerung, Fullprof
Untergrundanpassung	14 feste Untergrundpunkte
Profilfunktion	Pseudo-Voigt (Nr. 7)
<i>R</i> <sub>Bragg</sub>	7,80
GoF	1,2
χ <sup>2</sup>	1,69

2-5-8-Phasen (Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub> [140]: 352 – 360°, Sr<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub> [141]: 341 – 360° Ba<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub> [141]: 344 – 360°) ist und in einer annähernd planaren N<sup>[3]</sup>Si<sub>3</sub>-Anordnung resultiert. Ausgewählte Atomabstände und Winkel befinden sich in den Tabellen 4.5 und 4.6.

Die Ca<sup>2+</sup>-Ionen mit einer Koordinationszahl von 7 (6+1) und 8 (7+1), im Abstand von 2,41 – 3,30 Å, befinden sich zwischen diesen Schichten. Abbildung 4.6 zeigt die Koordinationspolyeder der beiden Ca-Atome (Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>, Ca<sup>[6]</sup>, Ca<sup>[7]</sup> = 2,31 – 3,06 Å). Zur Klärung der Koordinationssphäre um die Ca-Atome wurden gitterenergetische Berechnungen mit dem Programm MAPLE [305–309] durchgeführt. Die ermittelten partiellen MAPLE-Werte der kristallographischen Lagen liegen in den üblichen Bereichen der verschiedenen Ionen (siehe Tabelle 4.7) [327]. Die Übereinstimmung des Gesamt-MAPLE-Wertes für HP-Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub> (98515 kJ/mol) mit der Summe der Gesamt-MAPLE-Werte der formalen Edukte (2x CaSiN<sub>2</sub> und β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 98532 kJ/mol) ist mit 0,02 % sehr gut, so daß von einem konsistenten Modell gesprochen werden kann.

Um einen Überblick über die unterschiedlichen Ringgrößen (die relative Häufigkeit der Si<sub>n</sub>N<sub>n</sub>-Ringgrößen, die im Netzwerk für n = 1, 2, 3,... auftreten) und die jeweilige Anzahl der Baueinheiten zu erhalten, wurde ein Kreisklassespektrum mit dem Programm TOPOLAN [310–313] berechnet. Das Ergebnis dieser Berechnung mit einem Vergleich der Ringgrößen von Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub> ist in Tabelle 4.8 zusammengefaßt.

#### 4.1.4 Vergleich mit Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>

Aufgrund der Ähnlichkeit der Struktur motive kann HP-Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub> (Raumgruppe *Pbca*, Nr. 61) als zentrosymmetrische Variante des monoklinen, nicht-zentrosymmetrischen

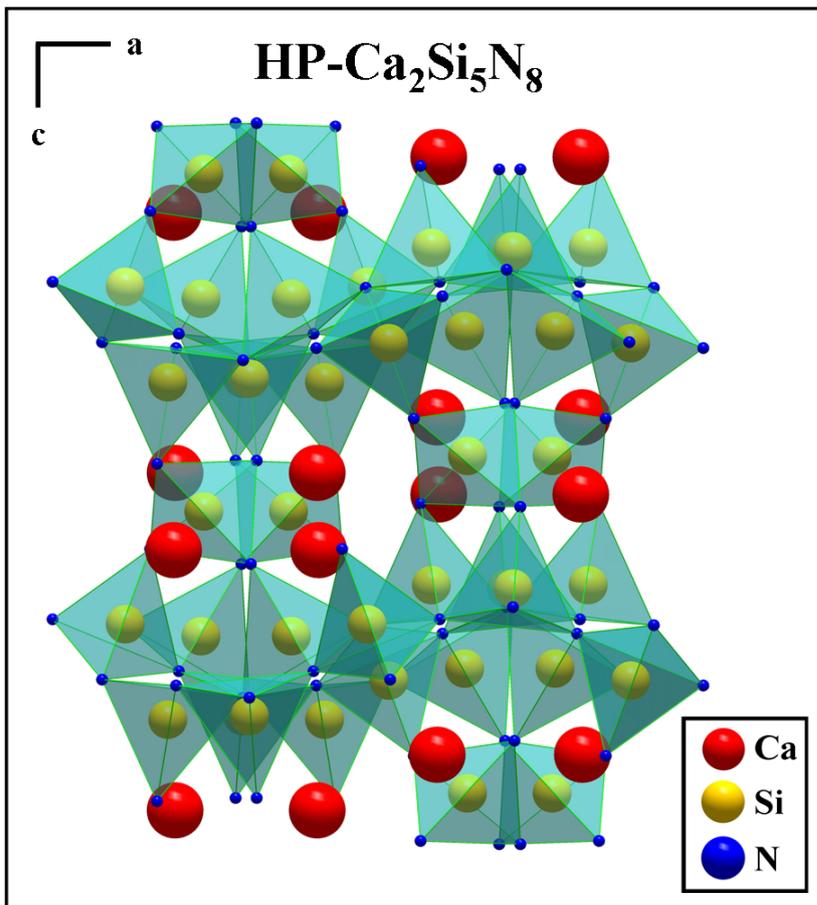
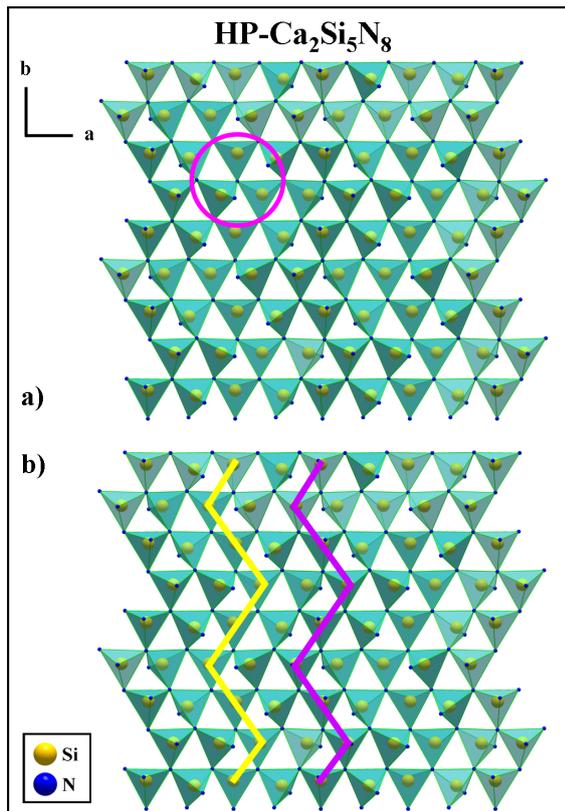


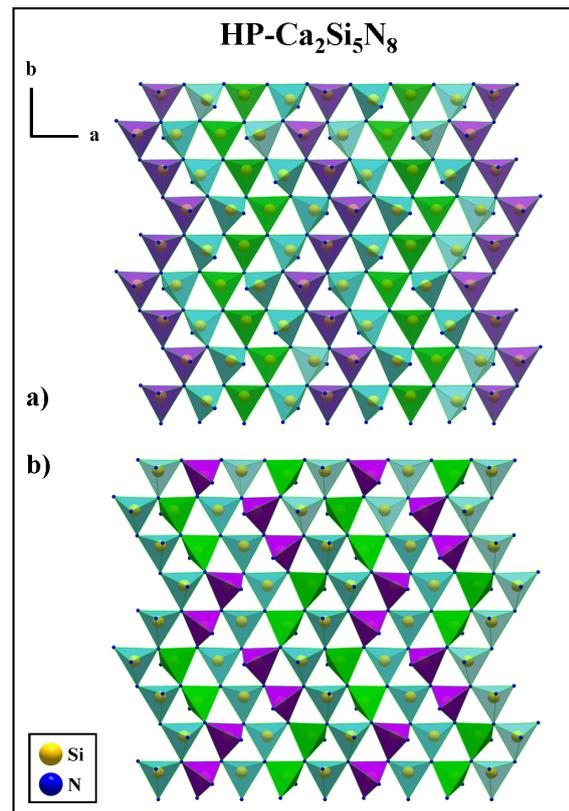
Abbildung 4.2: Elementarzelle von HP-Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>.

Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub> (Raumgruppe *Cc*, Nr.9) beschrieben werden. Beide Strukturen haben Schichten aus eckenverknüpften SiN<sub>4</sub>-Tetraedern als zentrale Baueinheit. Diese Schichten, zwischen denen die Ca<sup>2+</sup>-Ionen positioniert sind, werden durch weitere SiN<sub>4</sub>-Tetraeder zu einem dreidimensionalen Raumnetzwerk verknüpft. Innerhalb der Schichten finden sich ausschließlich dreifachverbrückende N<sup>[3]</sup>, während zwischen den Schichten nur N<sup>[2]</sup> zu finden sind.

In Abbildung 4.7 wird deutlich, daß zwei Elementarzellen von Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub> (entlang [010]) durch Druckeinfluß zu einer verbunden werden, was sich in deutlich gewellteren Schichten aus eckenverknüpften SiN<sub>4</sub>-Tetraedern bei HP-Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub> äußert. Durch diese Verdopplung der Elementarzelle wird ein Inversionszentrum eingeführt, was in der zentrosymmetrischen Raumgruppe *Pbca* Ausdruck findet. Diese rekonstruktive Phasentransformation spiegelt sich sowohl in der durch die Verdopplung der Elementarzelle veränderten Topologie als auch im Muster der *Dreier*-Ring-Schichten wider. Da HP-Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub> bei Normalbedingungen metastabil erhalten bleibt, ist die Aktivierungsenergie somit hoch genug, um zu verhindern, daß sich die Hochdruckphase wieder in die Normaldruck-Modifikation umwandelt. Die Schichtstruktur in Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub> weist ein deutlich schlichteres Muster auf als es in HP-Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub> zu finden ist. Während in HP-Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub> die Zick-Zack-Linien (*up* und *down*) der Tetraederketten mit Ketten aus verdrehten Tetraedern (paarweise *up-down*-Folge) alternieren, findet man im monoklinen Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub> nur



**Abbildung 4.3:** a) Dreier-Ring-Schichten (pinkfarbener Kreis) in  $\text{HP-Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ , b) Dreier-Ring-Schichten mit farblich markierten Zick-Zack-Linien. Die lila Linie bezeichnet die Tetraederketten mit den Spitzen nach oben, die gelbe die mit den Spitzen nach unten.



**Abbildung 4.4:** a) Tetraederketten in  $\text{HP-Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ , (*up*-Linie lila, *down*-Linie grün, Zwischenschichten türkis), b) verdrehte Tetraederketten (*up*-Paare lila, *down*-Paare grün).

Zick-Zack-Ketten aus eckenverknüpften Tetraedern, deren Spitzen abwechselnd nach oben oder nach unten zeigen (siehe Abbildung 4.8).

Die  $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ -Verbindungen (M = Ca, Sr, Ba) [140, 141] sind strukturell ebenfalls mit dem Mineral Sinoit  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  [328] verwandt. Sinoit besitzt zwar auch die gewellten Schichten aus eckenverknüpften Tetraedern, jedoch ein anderes *up-down*-Muster der Zick-Zack-Ketten (siehe Abbildung 4.9). Die Spitzen der nach oben bzw. nach unten zeigenden Tetraederspitzen sind mit O-Atomen besetzt, die direkt die nächstliegende Schicht anbinden. Um zu den  $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ -Strukturen zu gelangen, müssen die verbrückenden O-Atome durch  $\text{SiN}_4$ -Tetraeder ersetzt werden, was in einem dreidimensionalen geladenen Netzwerk der Formel  $\infty^3[[(\text{Si}^{[4]}\text{N}^{[3]})_4[\text{Si}^{[4]}\text{N}_4^{[2]}]]^{4-}$  resultiert.

Ein Vergleich der Koordinationspolyeder von  $\text{HP-Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$  und  $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$  zeigt Abbildung 4.10. In  $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$  sind für das Ca-Atom 6 bzw. 7 nächste Nachbarn zu finden, während aufgrund des Hochdrucks die Koordinationszahl in  $\text{HP-Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$  auf 7 (6+1) bzw. 8 (7+1) gestiegen ist.

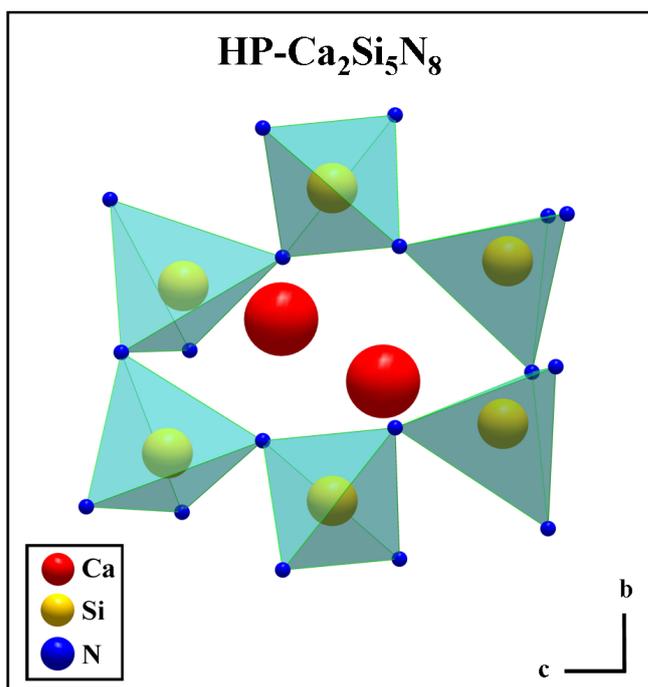


Abbildung 4.5: Sechser-Ringe in HP-Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>.

#### 4.1.5 Untersuchung der Lumineszenzeigenschaften

Da die Verbindungsklassen der 2-5-8-Nitridosilicate als potentielle Phosphore [140, 141, 163–167, 323] für *pc-LEDs* bekannt sind, wurde die Eignung der neuen Hochdruckphase HP-Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub> als Wirtsgitter überprüft. Zur Untersuchung der Lumineszenzeigenschaften wurden Proben der Normaldruck-Modifikation von Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub> mit 1 mol % Eu<sup>2+</sup> dotiert (siehe Anhang 11.2.1). Danach wurde die entsprechende Hochdrucksynthese durchgeführt. Unter Tageslicht zeigt HP-Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:Eu<sup>2+</sup> aufgrund der  $4f^7(^8S_{7/2}) \rightarrow 4f^65d$  Absorption von Eu<sup>2+</sup> im blauen bis grünen Spektralbereich eine leicht orange Farbe. Abbildung 4.11 zeigt die Anregungs- und Emissionsspektren von verschiedenen Proben der Hochdruckphase HP-Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:Eu<sup>2+</sup>. Die Lumineszenzspektren weisen eine breite Emissionsbande mit einem Maximum bei 627 nm auf, die typisch für Eu<sup>2+</sup> in Nitridosilicat-Netzwerken ist und der von Sr<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:Eu<sup>2+</sup> [162] ähnelt. Bei UV-Anregung (365 nm) konnte keine Eu<sup>3+</sup>-Emissionsbande detektiert werden. Ein Vergleich der Emissionsspektren von Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:Eu<sup>2+</sup> und HP-Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:Eu<sup>2+</sup> in Abbildung 4.12 macht deutlich, daß die Hochdruckphase eine signifikant schmalere Emissionsbande mit einer Halbwertsbreite von ~ 97 nm aufweist (Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:Eu<sup>2+</sup>, FWHM ~ 111 nm). In beiden Phasen kann ein vergleichbarer *Stokes-Shift* beobachtet werden, die Unterschiede in der Emissionsbandbreite sind auf die unterschiedlichen kristallographischen Lagen der Kationen in der Normaldruck-Modifikation und der Hochdruckphase zurückzuführen. Die spektroskopischen Eigenschaften von HP-Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:Eu<sup>2+</sup> zeigen, daß es für die Anwendung als Phosphor in *pc-LEDs* [163, 164, 167, 323] sehr vielversprechend ist und daß mittels Hochdruck die Optimierung von Materialeigenschaften möglich ist.

**Tabelle 4.5:** Ausgewählte Atomabstände/Å in HP-Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>, Standardabweichungen in Klammern.

Atom	Abstand	Atom	Abstand
Ca1-N1	2,419(10)	Ca2-N1	2,443(10)
Ca1-N1	3,301(10)	Ca2-N3	2,451(10)
Ca1-N2	2,495(10)	Ca2-N3	3,261(12)
Ca1-N2	2,508(11)	Ca2-N4	2,470(9)
Ca1-N3	2,453(9)	Ca2-N5	2,571(10)
Ca1-N4	2,662(11)	Ca2-N6	3,048(10)
Ca1-N4	3,009(11)	Ca2-N8	2,784(10)
Ca1-N7	2,728(9)		
Si3-N1	1,667(10)	Si4-N3	1,684(9)
Si3-N5	1,781(11)	Si4-N5	1,763(11)
Si3-N7	1,764(11)	Si4-N6	1,766(10)
Si3-N8	1,767(11)	Si4-N7	1,781(10)
Si3-N1	1,667(10)		
Si5-N4	1,679(9)	Si6-N2	1,664(10)
Si5-N7	1,755(10)	Si6-N5	1,804(10)
Si5-N6	1,734(10)	Si6-N6	1,765(10)
Si5-N8	1,746(11)	Si6-N8	1,767(11)
Si7-N1	1,757(11)		
Si7-N2	1,695(11)		
Si7-N3	1,698(10)		
Si7-N4	1,731(10)		

**Tabelle 4.6:** Ausgewählte Winkel/° in HP-Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>, Standardabweichungen in Klammern.

Atom	Winkel	Atom	Winkel
N1-Si3-N7	112,2(5)	N3-Si4-N5	111,0(5)
N1-Si3-N8	111,5(5)	N3-Si4-N6	111,6(5)
N7-Si3-N8	103,5(5)	N5-Si4-N6	107,0(5)
N1-Si3-N5	111,9(5)	N3-Si4-N7	113,3(5)
N7-Si3-N5	107,2(5)	N5-Si4-N7	108,1(5)
N8-Si3-N5	110,1(5)	N6-Si4-N7	105,4(4)
N4-Si5-N6	113,5(5)	N2-Si6-N6	117,7(5)
N4-Si5-N8	111,6(5)	N2-Si6-N8	110,3(5)
N6-Si5-N8	105,7(5)	N6-Si6-N8	101,9(5)
N4-Si5-N7	110,0(5)	N2-Si6-N5	116,8(5)
N6-Si5-N7	107,6(5)	N6-Si6-N5	104,6(4)
N8-Si5-N7	108,2(5)	N8-Si6-N5	103,8(5)
N2-Si7-N3	114,6(5)		
N2-Si7-N4	109,2(5)		
N3-Si7-N4	108,4(5)		
N2-Si7-N1	108,0(5)		
N3-Si7-N1	106,9(5)		
N4-Si7-N1	109,6(4)		
Si4-N5-Si3	115,4(6)	Si5-N6-Si4	113,2(5)
Si4-N5-Si6	121,4(5)	Si6-N6-Si4	116,7(5)
Si3-N5-Si6	117,3(6)	Si5-N6-Si4	113,2(5)
Si5-N7-Si3	112,6(5)	Si5-N8-Si6	119,5(6)
Si5-N7-Si4	127,1(6)	Si5-N8-Si3	107,8(6)
Si3-N7-Si4	115,7(6)	Si6-N8-Si3	117,4(6)

**Tabelle 4.7:** Madelung-Anteil der Gitterenergie in HP-Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>. Alle Werte sind in [kJ/mol] angegeben.

Atom	Ca1 <sup>+2</sup>	Ca2 <sup>+2</sup>	Si3 <sup>+4</sup>	Si4 <sup>+4</sup>	Si5 <sup>+4</sup>	Si6 <sup>+4</sup>	Si7 <sup>+4</sup>	
MAPLE	2078	2029	9597	9654	9672	9608	10191	
Atom	N1 <sup>-3</sup>	N2 <sup>-3</sup>	N3 <sup>-3</sup>	N4 <sup>-3</sup>	N5 <sup>-3</sup>	N6 <sup>-3</sup>	N7 <sup>-3</sup>	N8 <sup>-3</sup>
MAPLE	5348	5482	5449	5355	5962	5978	6079	6050
<b>Gesamt MAPLE (HP-Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>) exp.</b>						98515		
<b>Gesamt MAPLE (2x CaSiN<sub>2</sub> + Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) theoret.</b>						98532		
<b>Abweichung Δ</b>						0,02 %		

Typische partielle MAPLE-Werte [in kJ/mol]: Ca<sup>+2</sup>:1900 – 2100, Si<sup>+4</sup>: 9000 – 10200, N<sup>[2]-3</sup>: 4000 – 6000, N<sup>[3]-3</sup>: 5200 – 6300 [327].

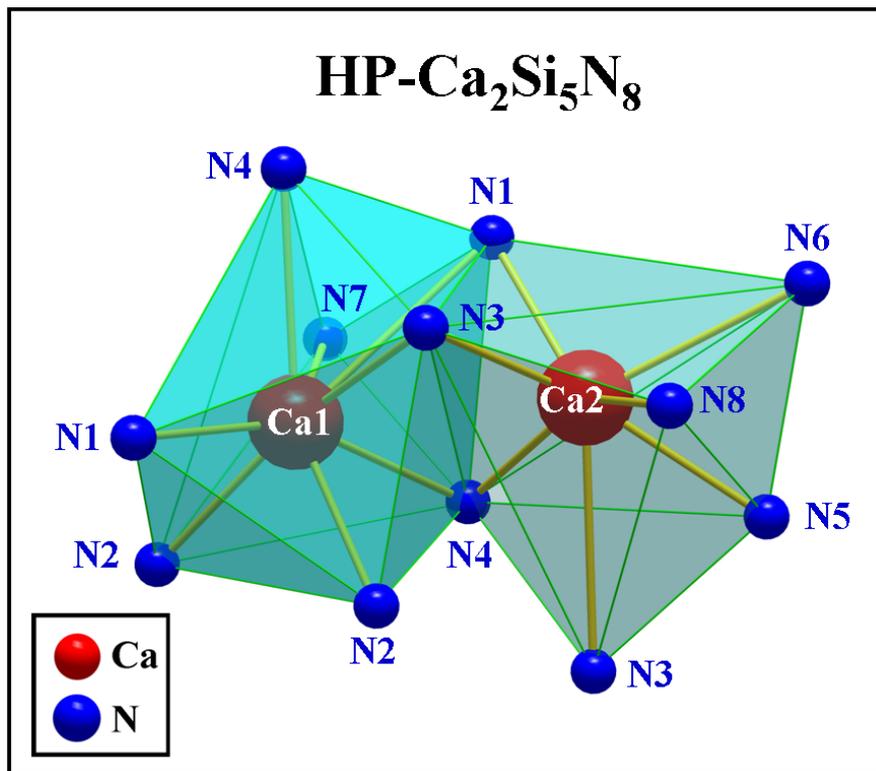
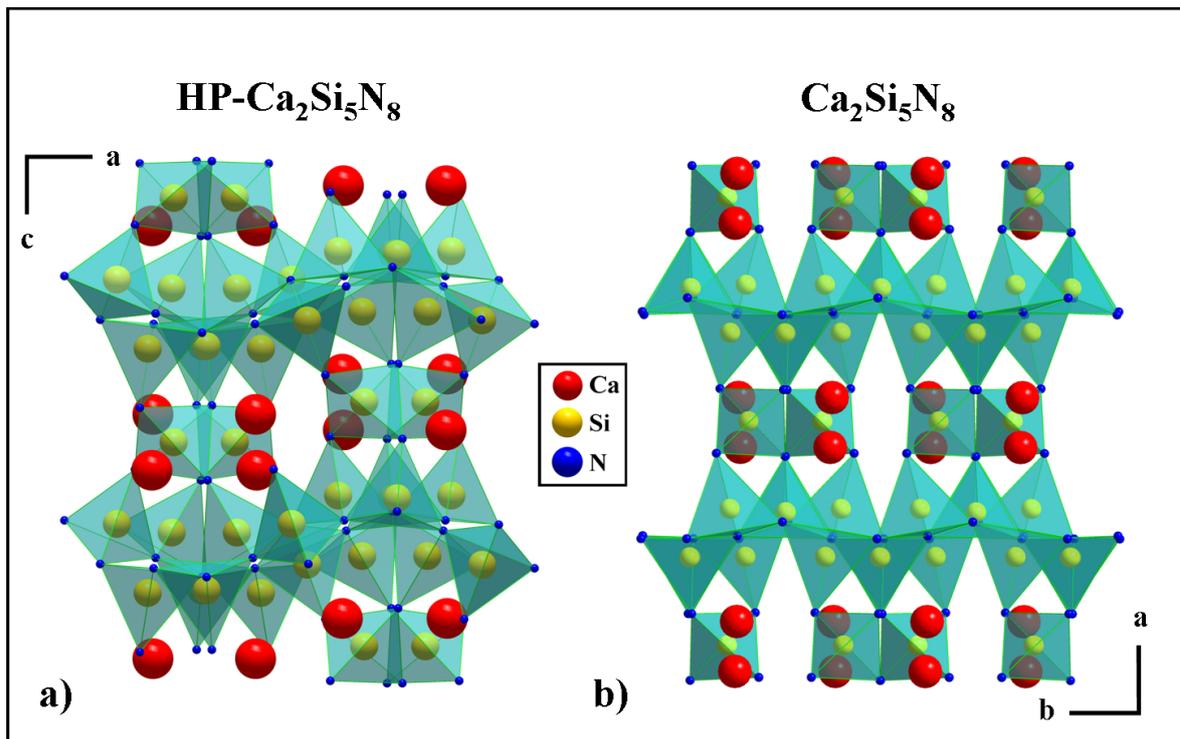


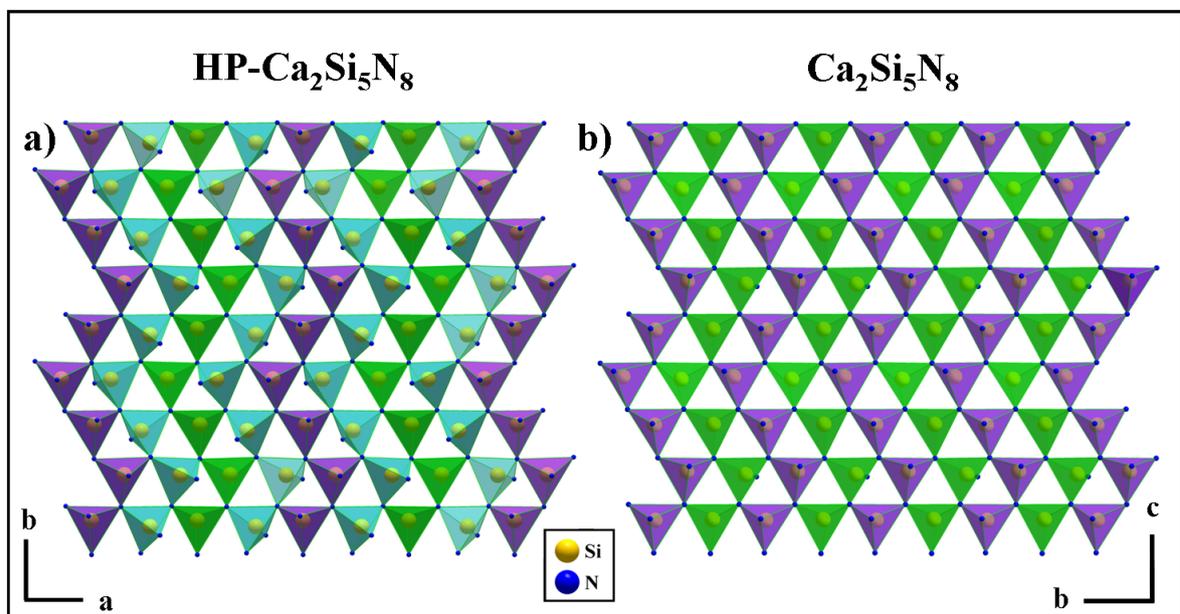
Abbildung 4.6: Koordinationspolyeder der beiden Ca-Atome in HP-Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>.

Tabelle 4.8: Kreisklassenspektrum für HP-Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub> und Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>.

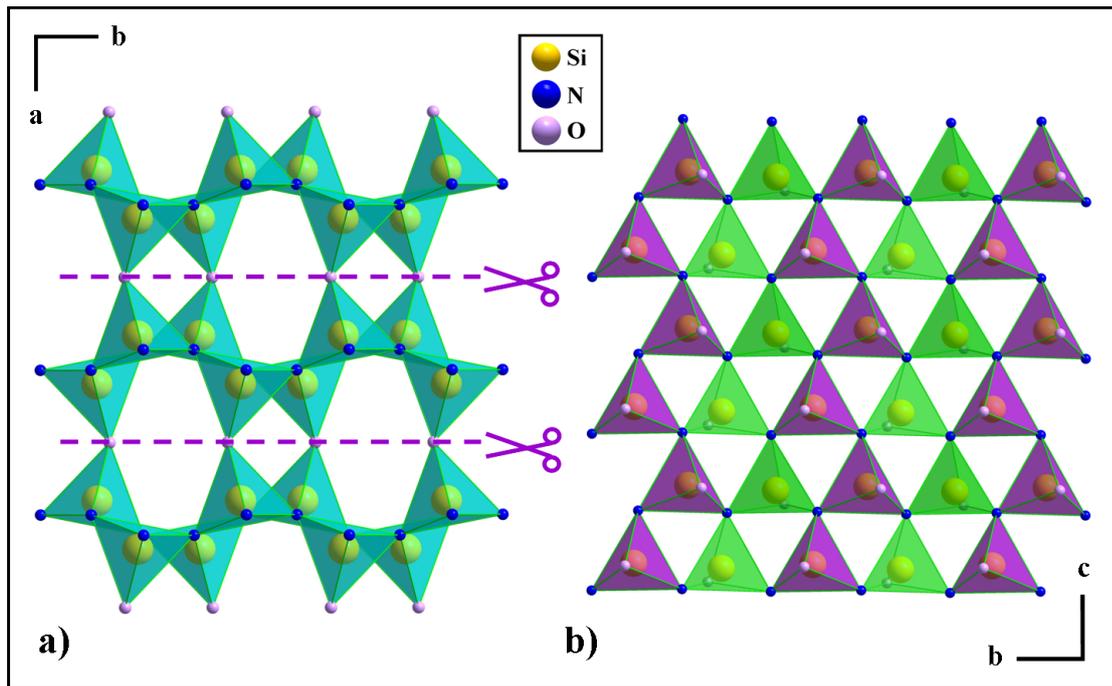
Si <sub>n</sub> N <sub>n</sub> -Ringe	n = 3	4	5	6	7	8	9	10
Ca <sub>2</sub> Si <sub>5</sub> N <sub>8</sub>	12	4	32	40	166	438	1604	5020
HP-Ca <sub>2</sub> Si <sub>5</sub> N <sub>8</sub>	39	23	126	191	693	1852	6130	19023



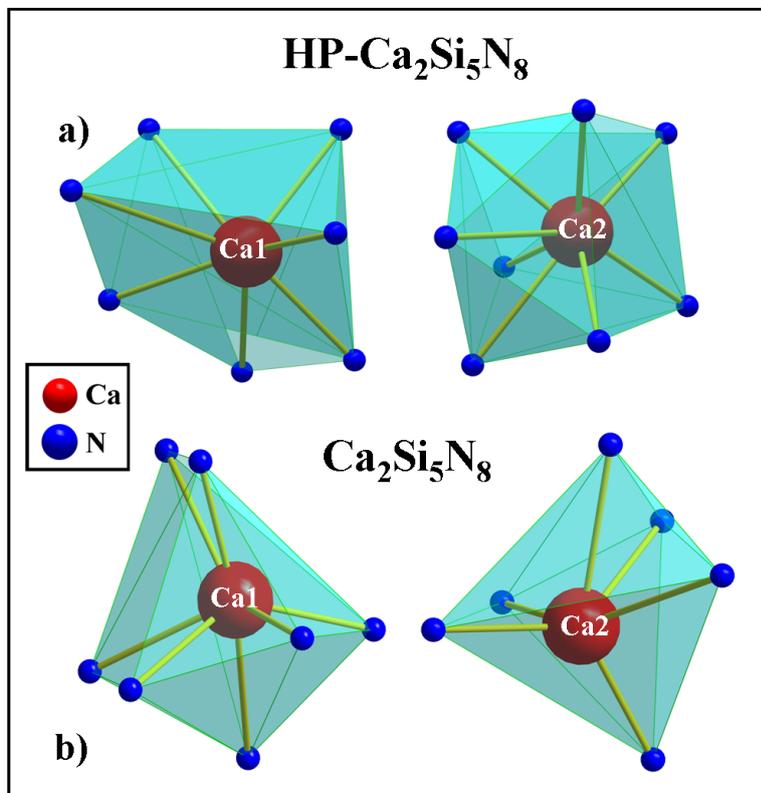
**Abbildung 4.7:** Elementarzelle von a) HP-Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub> und b) Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>, jedoch in [010] Richtung verdoppelt.



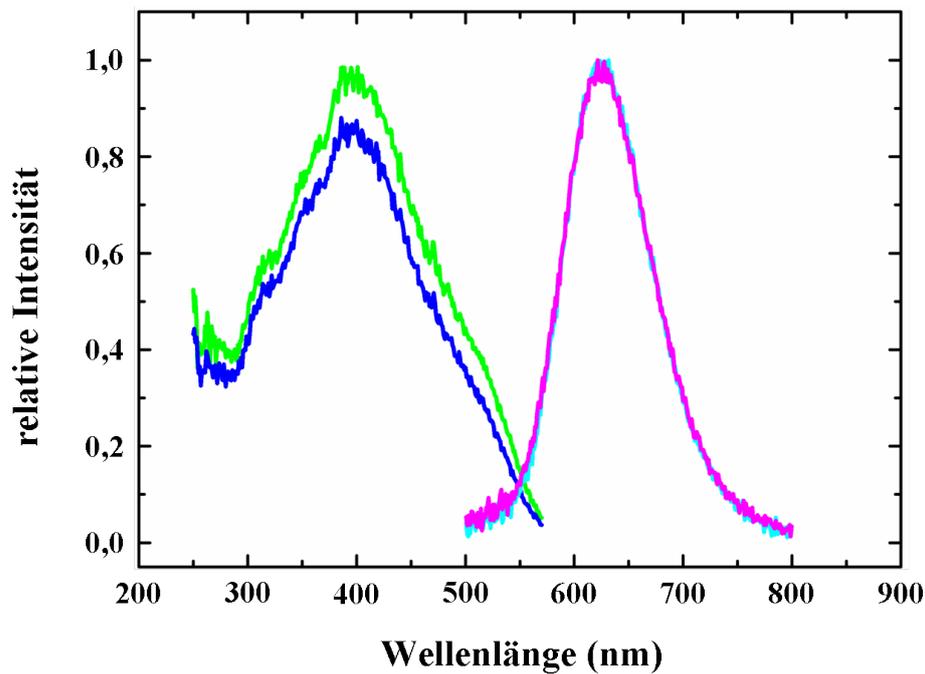
**Abbildung 4.8:** a) Dreier-Ring-Schichten mit farbig markierten Tetraedern in HP-Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>, (*up*-Linien lila, *down*-Linien grün, gemischte Zwischenlinien türkis), b) Dreier-Ring-Schichten mit farbig markierten Tetraedern in Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>, (*up*-Linien lila, *down*-Linien grün).



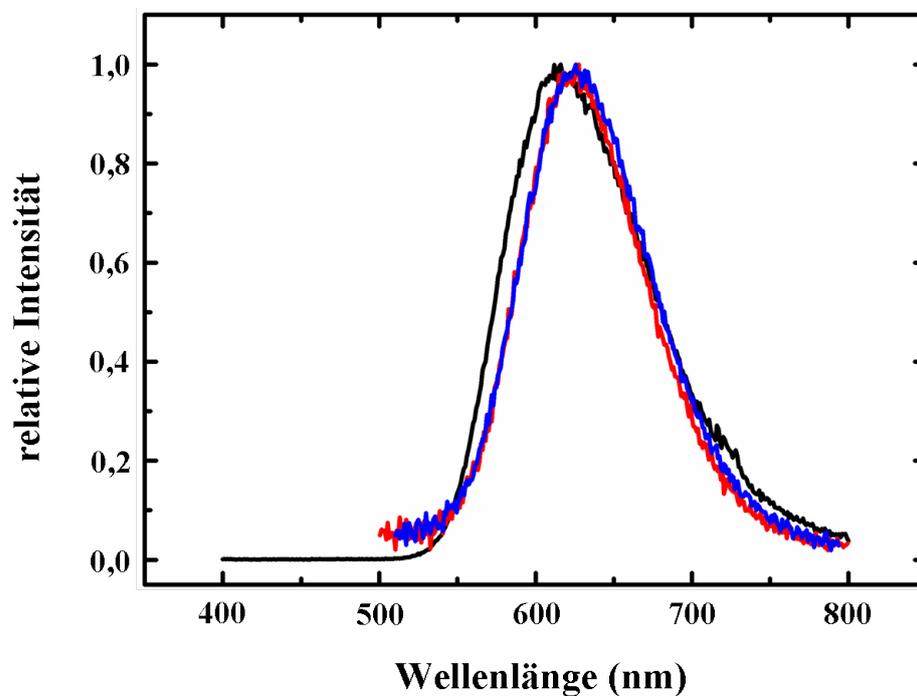
**Abbildung 4.9: Sinoit:** a) Blick entlang [001], durch Trennung der Schichten in Sinoit und Einsatz von  $\text{SiN}_4$ -Tetraedern gelangt man zu den  $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ -Strukturen, b) Dreier-Ring-Schichten mit farbig markierten Tetraedern (up-Linien lila, down-Linien grün).



**Abbildung 4.10:** Koordinationspolyeder von a)  $\text{HP-Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$  und b)  $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ .



**Abbildung 4.11:** Anregungs- (blau, grün,  $\lambda = 390$  nm) und Emissionsspektren (pink, hellblau,  $\lambda = 627$  nm) von verschiedenen Proben der Hochdruckphase HP-Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Dotierung 1 mol% Eu<sup>2+</sup>.



**Abbildung 4.12:** Vergleich der Emissionsspektren von Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:Eu<sup>2+</sup> (schwarz,  $\lambda = 616$  nm) und HP-Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:Eu<sup>2+</sup> (rot, blau,  $\lambda = 627$  nm).

## 4.2 HP-CaSiN<sub>2</sub> – ein neues Hochdrucknitridosilicat

In den Systemen Ca-Si-N und Ca-Si-O-N sind in der Literatur bereits mehrere Verbindungen wie z.B. Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub> [140], HP-Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub> [329], Ca<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>N<sub>6</sub> [330], CaSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> [137], Ca<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> [331], Ca<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> [331], CaSi(O/N)<sub>2</sub> [332], CaSiN<sub>2</sub> [333–336] erwähnt. Die MSiN<sub>2</sub>-Verbindungen (M = Mg, Ca, Sr, Ba) [334–340] zeichnen sich durch ihre vielfältige Anwendbarkeit in der Industrie z.B. als Sinterzusätze für Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Keramiken [341] oder als Eu-dotierte LED-Phosphore [342–344] aus.

Erstmals wurde CaSiN<sub>2</sub> von *Laurent* [333] erwähnt, die Kristallstruktur wurde jedoch erst später, dann aber in etwa zeitgleich, von *Gál* [335] und *Ottinger et al.* [336] bestimmt. Die Synthese einer weiteren Modifikation, kubisches CaSiN<sub>2</sub>, wurde zwar mehrfach in der Literatur postuliert [332, 343, 345], aber es wurden weder detaillierte kristallographische Daten mit Strukturbeschreibung vorgelegt, noch konnte ein Einbau von Sauerstoff definitiv ausgeschlossen werden. Es wurde jedoch eine enge strukturelle Beziehung zwischen dem kubischen und orthorhombischen CaSiN<sub>2</sub> vermutet [343].

Die Eu<sup>2+</sup>-dotierten MSiN<sub>2</sub>-Verbindungen (M = Ca, Sr, Ba) zeigen sehr gute Lumineszenzeigenschaften [323, 343, 344, 346, 347], mit einer für Eu<sup>2+</sup> typischen Breitbandemission im orange-roten Bereich. Die Erhöhung des Eu<sup>2+</sup>-Gehaltes bewirkt eine Rotverschiebung des Emissionspeaks. Eine Feinabstimmung der Lumineszenzeigenschaften kann auch durch das jeweilige molare Sr/Ba-Verhältnis der Mischkristallreihe (Sr,Ba)SiN<sub>2</sub> erreicht werden. Das kubische CaSiN<sub>2</sub>:Ce<sup>3+</sup> [343], durch Hochtemperatursynthese hergestellt, soll durch eine Ce-Substitution stabilisiert werden und zeigt eine intensiv rote Breitbandemission. Zusätzlich ist CaSiN<sub>2</sub>:Ce<sup>3+</sup> [343] einer der wenigen Phosphore, die im gelb-grünen Bereich angeregt werden können, was besonders für die photosynthetischen Prozesse in der Pflanzenwelt von Interesse ist.

DFT-Rechnungen bezüglich neuer Hochdruckphasen für die MSiN<sub>2</sub>-Verbindungen (M = Mg, Ca, Sr, Ba) wurden von *Römer et al.* [90, 348, 349] durchgeführt, die für CaSiN<sub>2</sub> zwei noch unbekannte Hochdruck-Modifikation ( $\beta$ -CaSiN<sub>2</sub> bei 1,6 GPa mit CaGeN<sub>2</sub>-Struktur [350] und  $\gamma$ -CaSiN<sub>2</sub> bei 60 GPa mit LiFeO<sub>2</sub>-Struktur) voraussagen.

### 4.2.1 Synthese

Für die Synthese der Normdruckmodifikation CaSiN<sub>2</sub> (siehe Anhang 11.2.3) wurde ein Gemenge aus Ca-Metall und Si(NH)<sub>2</sub> (synthetisiert nach Referenz [324]) unter Argonatmosphäre in einen Hochfrequenzofen [325] überführt und bei 1600 °C unter Stickstoff-Durchfluß zur Reaktion gebracht (siehe Gleichung 4.2).



Die Experimente in der Multianvil-Pressen [10, 174, 175] wurden im Druckbereich zwischen 4,5 und 18 GPa (siehe Anhang 11.2.4) und Temperaturen zwischen 900 und 1200 °C durchgeführt. Da in der Hochdrucksynthese nur sehr kleine Mengen phasenrein präpariert werden konnten, wurde von einer Dotierung mit Eu<sup>2+</sup> und der Untersuchung der Lumineszenzeigenschaften abgesehen. Energiedispersive Röntgenspektroskopie be-

stätigte die Zusammensetzung CaSiN<sub>2</sub> (in Atom %: Ca 20,5; Si 22,4; N 50,1; Mittelwert aus zwei Messungen).

## 4.2.2 Röntgenographische Charakterisierung

### 4.2.2.1 Rietveld-Verfeinerung des Strukturmodells anhand von Röntgenpulverdaten

Da aus der Hochdrucksynthese keine Einkristalle isoliert werden konnten, die eine ausreichende Größe für eine Röntgenstrukturanalyse aufwiesen, und die von *Römer et al.* [90, 348, 349] berechneten Hochdruckphasen als mögliche Kristallstrukturen nicht in Frage kamen, da die beobachteten Reflexlagen nicht mit den Strukturmodellen in Einklang gebracht werden konnten, wurde eine Strukturlösung aus Röntgenpulverdaten vorgenommen. Hierfür wurde ein Pulverdiffraktogramm (Glaskapillare  $\varnothing$  0,1 mm) an einem Pulverdiffraktometer STOE Stadi P (Mo-K $\alpha_1$ -Strahlung) in Debye-Scherrer Geometrie aufgenommen.

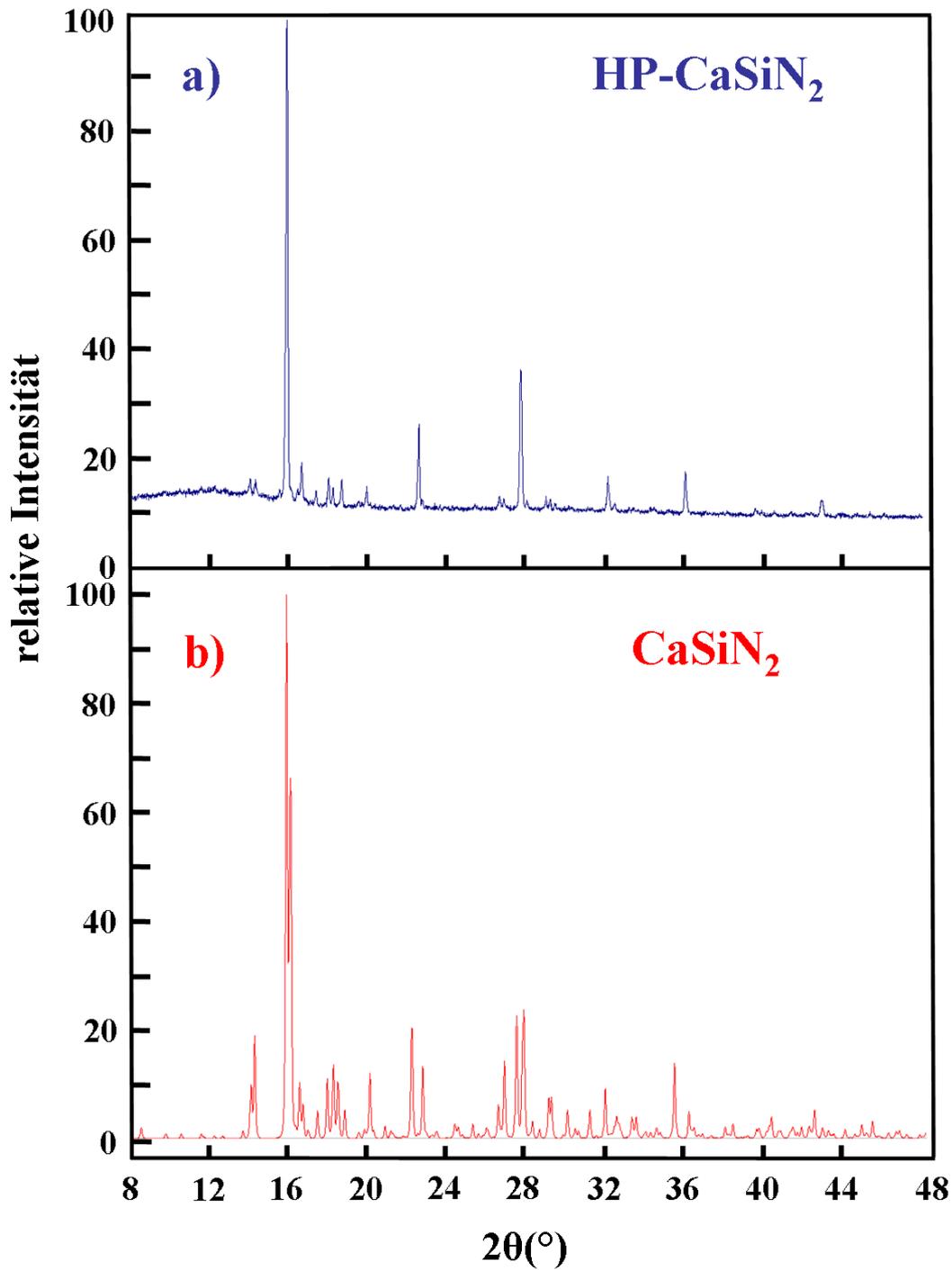
Das erhaltene Pulverdiffraktogramm der HP-Phase weicht deutlich von dem der Normaldruck-Modifikation ab. In Abbildung 4.13 ist das für die neue Hochdruckphase gemessene Diffraktogramm dem der Normaldruck-Modifikation [335] (simuliertes Pulverdiffraktogramm) gegenübergestellt. Das Diffraktogramm der HP-Phase ist von einer Gruppe starker Linien geprägt, die einer kubischen Subzelle mit  $\alpha$ -Eisen-Struktur ( $Im\bar{3}m$ ) und  $a = 3,632 \text{ \AA}$  entsprechen. Die durchschnittliche Intensität zusätzlicher Linien ist um mehr als eine Größenordnung kleiner. Die Suche nach Verbindungen mit ähnlicher Zusammensetzung und Struktur in der Datenbank ergab keine aussichtsreichen Übereinstimmungen, und der Versuch einer Indizierung mit dem Programm STOE WinXPOW [273] brachte kein eindeutiges Ergebnis. Zur Bestimmung der Gitterparameter wurde deshalb Elektronenbeugung am Transmissionselektronenmikroskop (TEM, **T**ransmissionselektronen**m**ikroskop) an der TU Darmstadt eingesetzt. Mit elektronenmikroskopischer Feinbereichsbeugung (SAED, **S**electe**d** **A**rea **E**lectron **D**iffraction) konnten die Gitterkonstanten dieses Materials ermittelt werden. Überraschenderweise liegen sie nahe bei denen der Phase von *Gál et al.* [335], sind aber doch signifikant verschieden (siehe Tabelle 4.9). Sowohl für HP-CaSiN<sub>2</sub> als auch für CaSiN<sub>2</sub> wird die Beziehung der Zelle zur *bcc*-Subzelle durch die Matrix M

$$M = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ -2 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 4 \end{pmatrix} \quad \text{mit } \det M = 16$$

beschrieben. Diese Beziehung ergibt sich aus den SAED-Bildern der Zonen [211] und [001] (siehe Abbildung 4.14). In beiden Bildern ist eine Masche der deutlich erkennbaren kubischen Subzelle eingezeichnet. Die Bedingung für die Reflexe dieser Subzelle lauten:  $2h + k = 4n$  und  $l = 4n$ .

Die Achsenverhältnisse  $a : b : c$  sollten bei  $1 : 2 : \sqrt{8}$  liegen. Für CaSiN<sub>2</sub> liegen sie in guter Näherung bei diesen Werten, für die HP-Phase jedoch, wenn auch nur zufällig, in *sehr* guter Näherung (siehe Tabelle 4.10).

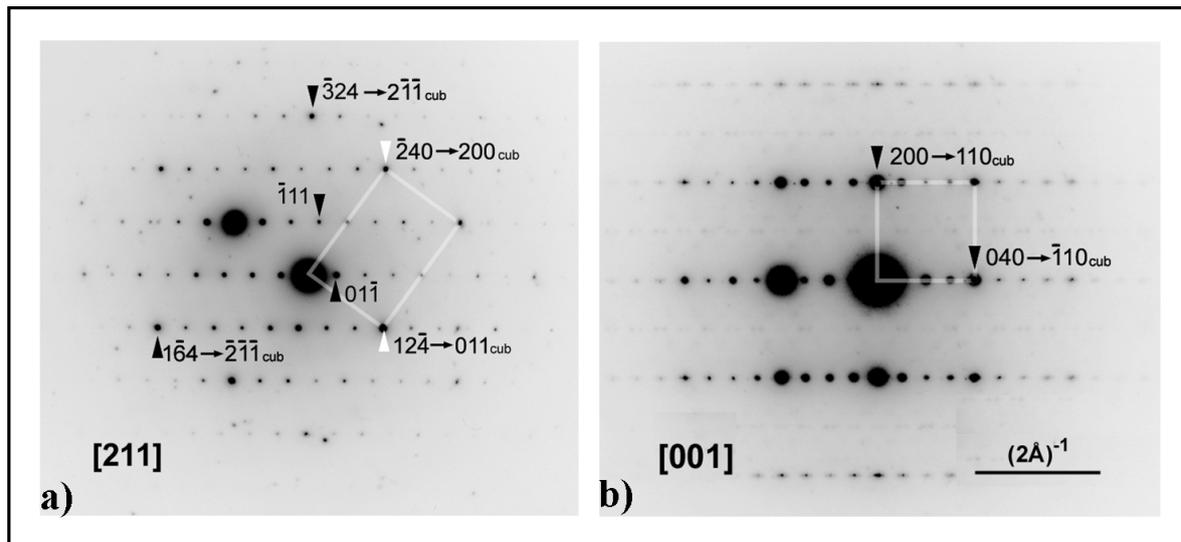
Damit verschmelzen mehrere nicht symmetrieäquivalente starke Linien der Subzelle zu einer extrem starken Linie, z.B. die Linien 1 6 4, 0 4 8, 2 0 8 und 3 2 4, die alle



**Abbildung 4.13:** Vergleich der Pulverdiffraktogramme ( $\lambda = 0,70926 \text{ \AA}$ ) von a) HP-CaSiN<sub>2</sub> (gemessen) und b) CaSiN<sub>2</sub>(simuliert).

**Tabelle 4.9:** Vergleich der Gitterparameter/Å, Volumen und Dichte von HP-CaSiN<sub>2</sub> und CaSiN<sub>2</sub>, Standardabweichungen in Klammern.

	HP-CaSiN <sub>2</sub>	CaSiN <sub>2</sub>	Differenz
<b>a</b>	5,1259(3)	5,1229(3)	0,06 %
<b>b</b>	10,2993(2)	10,2074(6)	0,83 %
<b>c</b>	14,5442(3)	14,8233(9)	-1,98 %
<b>V/Å<sup>3</sup></b>	768,39(3)	775,13(13)	-1,08 %
<b>ρ/g · cm<sup>-3</sup></b>	3,22	3,19	0,93 %

**Abbildung 4.14:** SAED-Aufnahmen von HP-CaSiN<sub>2</sub> der Zonen **a)** [211] (leicht verkippt) und **b)** [001], die Masche der deutlich erkennbaren pseudokubischen Subzelle ist jeweils eingezeichnet, in der Zone [001] sind die Reflexe mit  $h = 2n + 1$  aufgrund der  $a$ -Gleitspiegelebene nahezu ausgelöscht.

der Linie 2 1 1 der Subzelle entsprechen. Die Äquivalenz der Reflexe 324 und 164 in Termen der Subzelle geht aus dem SAED-Bild (siehe Abbildung 4.14) hervor. Mit den Gitterkonstanten der HP-Phase ergibt sich für Mo-K $\alpha_1$ -Strahlung ein nicht aufgelöstes Quadruplett von 0,07° Breite, während mit den Gitterkonstanten von CaSiN<sub>2</sub> zwei nicht aufgelöste Dubletts mit einem Abstand von 0,35° entstehen (siehe Tabelle 4.11). Eine Abweichung des Achsenverhältnisses um ca. 2% vom idealen Wert hat also den Charakter des Diffraktogramms vollständig verändert. Mit Hilfe der Matrix, die sich

**Tabelle 4.10:** Achsenverhältnisse/Å<sup>2</sup> von HP-CaSiN<sub>2</sub> und CaSiN<sub>2</sub>.

	ideal	HP-CaSiN <sub>2</sub>	CaSiN <sub>2</sub>
$(b/a)^2$	4	4,0317	3,9701
$(c/a)^2$	8	8,0416	8,3726
$(c/b)^2$	2	1,9946	2,1089

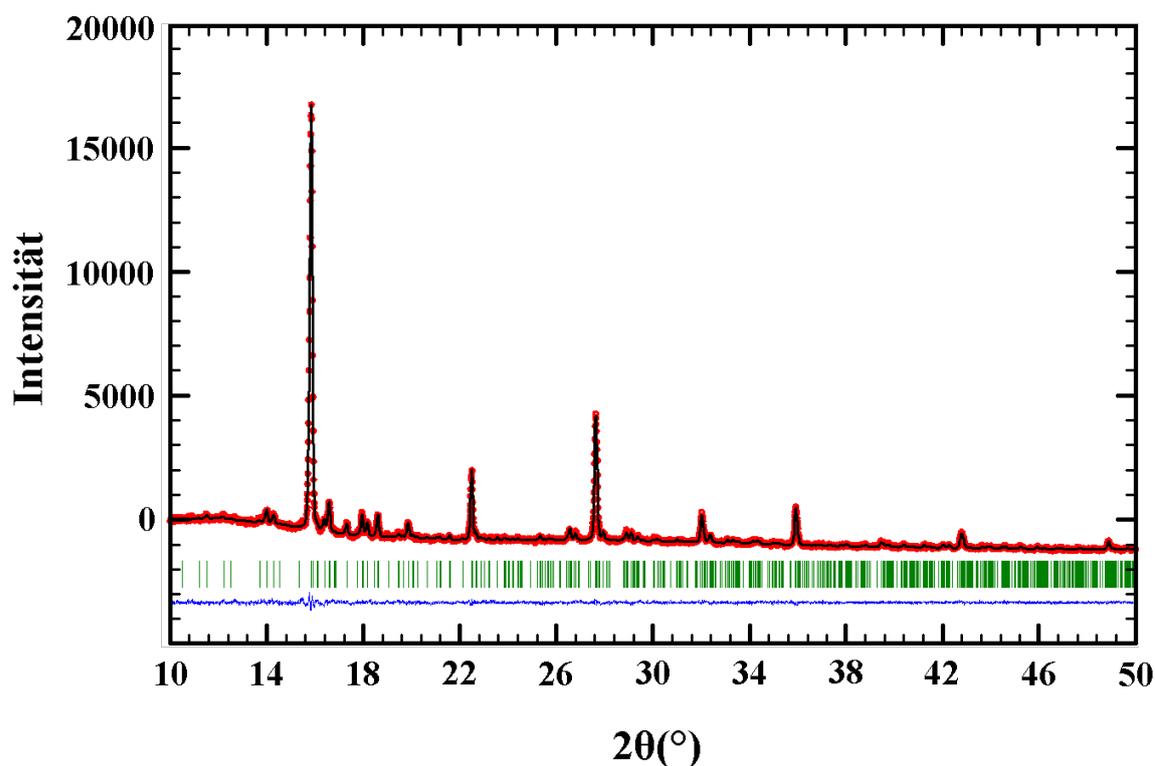
**Tabelle 4.11:** Vergleich ausgewählter Reflexe von HP-CaSiN<sub>2</sub> und CaSiN<sub>2</sub>,  $2\theta$ -Werte/° für Mo-K $\alpha_1$ -Strahlung.

Reflex	HP-CaSiN <sub>2</sub>	CaSiN <sub>2</sub>
2 0 8	27,69	27,33
0 4 8	27,65	27,36
3 2 4	27,71	27,65
1 6 4	27,64	27,73
max. – min.	0,07	0,40

aus den SAED-Aufnahmen ergab, wurden aus den röntgenographisch bestimmten  $d$ -Werten der Subzell-Linien recht genaue Gitterkonstanten abgeleitet. Mit diesen und den Atomparametern von *Gál et al.* [335] als Startparametern konvergierte die Verfeinerung in der Raumgruppe *Pbca* (Nr. 61) problemlos ( $a = 5,12957(11)$  Å,  $b = 10,2993(2)$  Å,  $c = 14,5442(3)$  Å) (siehe Abbildung 4.15). Die Standardabweichungen sind gemäß Referenz [277] berechnet. In Tabelle 4.12 sind die kristallographischen Daten und Details der Rietveld-Verfeinerung zusammengefaßt. Tabelle 4.13 zeigt die verfeinerten Atomkoordinaten und die isotropen Auslenkungsparameter von HP-CaSiN<sub>2</sub>. Zum Vergleich sind in Tabelle 4.14 die Atomkoordinaten von CaSiN<sub>2</sub> abgebildet.

Für eine weitere Prüfung der Konsistenz der Strukturlösung und um die Signifikanz der Verschiebung der Atomparameter von HP-CaSiN<sub>2</sub> gegenüber CaSiN<sub>2</sub> darzustellen, wurden Rietveld-Verfeinerungen anhand der Pulverdaten von HP-CaSiN<sub>2</sub> mit den Gitter- und Atomparametern von *Gál et al.* [335] (siehe Abbildung 4.16) und mit den Gitterparametern der HP-Phase und den Atomparametern von *Gál et al.* [335] (siehe Abbildung 4.17) durchgeführt. Die beiden Variationen lassen keinen Zweifel daran, daß die Pulverdaten der Hochdruck-Modifikation nur mit den für sie bestimmten Parametern sinnvoll verfeinert werden können. *In situ* und *ex situ* Hochdruckuntersuchungen belegen, daß CaSiN<sub>2</sub> sich mit zunehmendem Druck in die Hochdruck-Modifikation umwandelt.

Für die thermodynamische Einordnung der Beziehung zwischen den Phasen HP-CaSiN<sub>2</sub> und CaSiN<sub>2</sub> ist die Beobachtung wichtig, daß unter Normaldruckbedingungen aufgenommene Pulverdiffraktogramme die beiden Phasen koexistierend zeigen. Die Parameter, die zur Bildung der einen oder der anderen Phase oder zur gleichzeitigen Bildung beider Phasen führen, wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht systematisch untersucht. HP-CaSiN<sub>2</sub> und CaSiN<sub>2</sub> sind aufgrund der Koexistenz ein Beispiel für einen isosymmetrischen Polymorphismus [351]. Beide Strukturen müssen deshalb durch einen Phasenübergang erster Ordnung auseinander hervorgehen. Dies steht in vollem Einklang mit der beobachteten Metastabilität von HP-CaSiN<sub>2</sub> und der Koexistenz der beiden Phasen.



**Abbildung 4.15:** Gemessenes (rot) und simuliertes (schwarz) Pulverdiffraktogramm ( $\lambda = 0,70926 \text{ \AA}$ ) mit dem Differenzprofil (blau) der Rietveld-Verfeinerung und den möglichen Reflexpositionen von HP-CaSiN<sub>2</sub>.

**Tabelle 4.12:** Kristallographische Daten und Details der Rietveld-Verfeinerung von HP-CaSiN<sub>2</sub>, Standardabweichungen in Klammern.

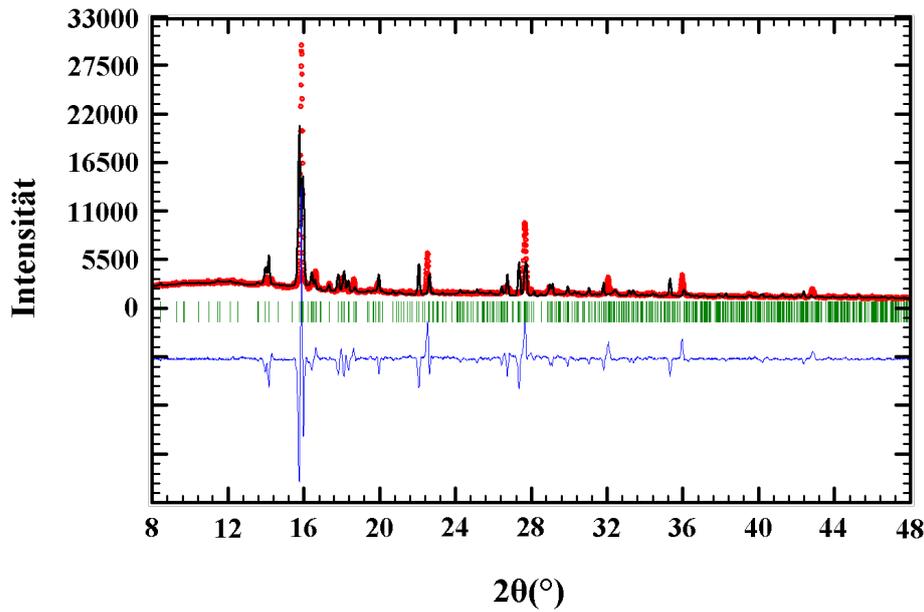
Summenformel	CaSiN <sub>2</sub>
Molare Masse/g · mol <sup>-1</sup>	96,17
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbca</i> (Nr. 61)
Gitterparameter/Å	$a = 5,12957(11)$ $b = 10,2993(2)$ $c = 14,5442(3)$
Zellvolumen/Å <sup>3</sup>	768,39(3)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	Z=16
Diffraktometer	STOE Stadi P
Strahlung/Å	Mo-Kα <sub>1</sub> ( $\lambda = 0,70926$ )
Monochromator	Ge (111)
Temperatur/K	293
Meßbereich (2θ)/°, Schrittgröße/°	8 ≤ 2θ ≤ 50, 0,01
Strukturverfeinerung	Rietveld-Verfeinerung, Fullprof
Untergrundanpassung	22 feste Untergrundpunkte
Profilfunktion	Pseudo-Voigt (Nr. 5)
$R_{Bragg}$	4,84
GoF	1,0
$\chi^2$	1,14

**Tabelle 4.13:** Verfeinerte Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter  $U_{iso}/\text{\AA}^2$  von HP-CaSiN<sub>2</sub>, Standardabweichungen in Klammern.

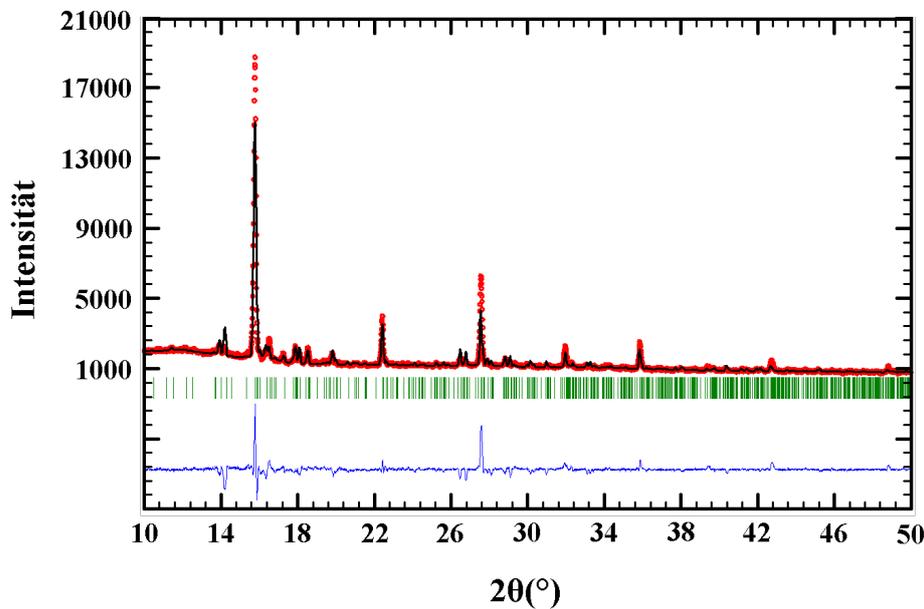
Atom	Wyck.	$x$	$y$	$z$	s.o.f.	$U_{iso}$
Ca1	8c	0,2489(17)	0,0096(6)	0,0615(5)	1	0,0393(8)
Ca2	8c	0,3159(7)	0,2701(5)	0,1803(5)	1	0,0393(8)
Si1	8c	0,2628(13)	0,0144(6)	0,3097(5)	1	0,0030(5)
Si2	8c	0,2816(7)	0,2636(7)	0,4335(5)	1	0,0030(5)
N1	8c	0,067(3)	0,4819(13)	0,2087(13)	1	0,0152(14)
N2	8c	0,067(3)	0,3073(16)	0,0187(9)	1	0,0152(14)
N3	8c	0,131(3)	0,4117(17)	0,3952(11)	1	0,0152(14)
N4	8c	0,341(3)	0,1644(14)	0,3386(10)	1	0,0152(14)

**Tabelle 4.14:** Verfeinerte Atomkoordinaten von CaSiN<sub>2</sub> [335], Standardabweichungen in Klammern.

Atom	Wyck.	$x$	$y$	$z$	s.o.f.
Ca1	8c	0,2414(2)	0,0097(7)	0,0650(4)	1
Ca2	8c	0,3462(2)	0,2741(7)	0,1876(4)	1
Si1	8c	0,2265(2)	0,0166(9)	0,3121(6)	1
Si2	8c	0,3172(2)	0,2700(9)	0,4372(6)	1
N1	8c	0,0949(6)	0,4774(3)	0,2155(2)	1
N2	8c	0,1495(6)	0,2761(3)	0,0355(2)	1
N3	8c	0,1972(5)	0,4268(3)	0,4091(2)	1
N4	8c	0,2762(6)	0,1798(3)	0,3382(2)	1



**Abbildung 4.16:** Gemessenes (rot) Pulverdiffraktogramm ( $\lambda = 0,70926 \text{ \AA}$ ) von HP-CaSiN<sub>2</sub> und simuliertes Diffraktogramm der CaSiN<sub>2</sub>-Struktur [335] (schwarz) mit dem Differenzprofil (blau) der Rietveld-Verfeinerung. Für diese Rietveld-Verfeinerung wurden die Gitter- und Atomparameter von CaSiN<sub>2</sub> [335] eingesetzt. Nur Skalenfaktor und Untergrund wurden angepasst.



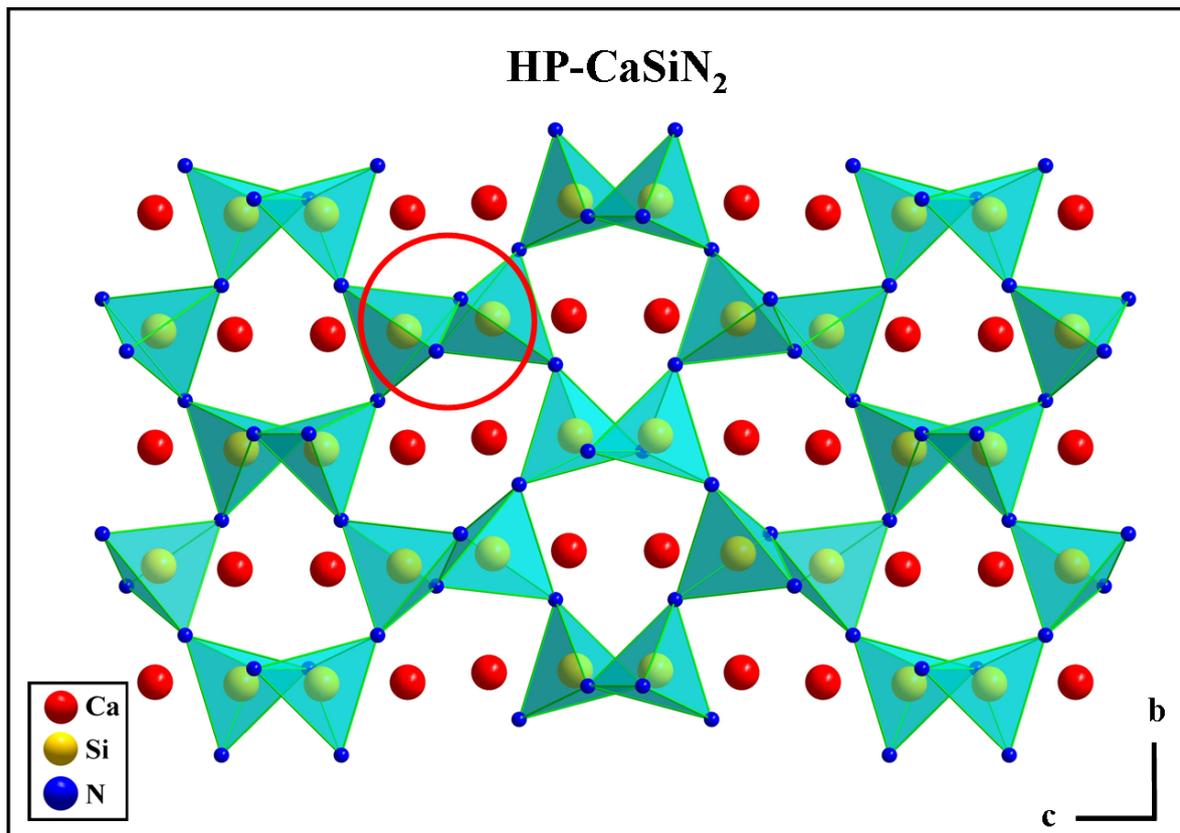
**Abbildung 4.17:** Gemessenes (rot) und simuliertes (schwarz) Pulverdiffraktogramm ( $\lambda = 0,70926 \text{ \AA}$ ) von HP-CaSiN<sub>2</sub> mit dem Differenzprofil (blau) der Rietveld-Verfeinerung. Für diese Rietveld-Verfeinerung wurden die Gitterparameter von HP-CaSiN<sub>2</sub> und die fixierten Atomparameter von CaSiN<sub>2</sub> [335] eingesetzt.

### 4.2.3 Kristallstrukturbeschreibung

Die Struktur von HP-CaSiN<sub>2</sub> (siehe Abbildung 4.18) ist aus einem dreidimensionalen, hochkondensierten (Si:N = 1:2,  $\kappa = 0,5$ ) Netzwerk aus ausschließlich eckenverknüpften SiN<sub>4</sub>-Tetraedern aufgebaut. Das anionische Raumnetzwerk, das sich gemäß  $\infty^3[(\text{Si}_2^{[4]}\text{N}_4^{[2]})^{4-}]$  darstellen läßt, enthält nur zweifach (N<sup>[2]</sup>) verbrückende Stickstoffatome. Die Anordnung der eckenverknüpften SiN<sub>4</sub>-Tetraeder in HP-CaSiN<sub>2</sub>, das isotyp zu KGaO<sub>2</sub> [352] aufgebaut ist, kann auch als verzerrte Ordnungsvariante des Cristobalittyps beschrieben werden und bildet somit kondensierte *Sechser*-Ringe aus [352–356]. Um die *Sechser*-Ring-Schichten von HP-CaSiN<sub>2</sub> und CaSiN<sub>2</sub> mit denen von Cristobalit vergleichen zu können, müssen die Projektionsebenen {102} bzw. {011} gewählt werden. Um die Effekte des Hochdruck auf die Struktur noch deutlicher werden zu lassen, wurde für einen Schichtvergleich von HP-CaSiN<sub>2</sub>, CaSiN<sub>2</sub> und KGaO<sub>2</sub> eine Ansicht der (011)-Ebene gewählt, die etwas weiter in *b*-Richtung verkippt ist. Durch den Einfluß des Hochdrucks ist der Verkipfungswinkel der SiN<sub>4</sub>-Tetraeder so klein geworden, daß die Tetraeder in *a*-Richtung so aussehen, als wären sie kantenverknüpft (siehe Abbildung 4.18, rote Markierung). In den röhrenartigen Hohlräumen entlang der *a*-Achse befinden sich die Ca<sup>2+</sup>-Ionen. Abbildung 4.20 zeigt die Polyeder der beiden sechs- bzw. siebenfach koordinierten Ca-Atome. Das für Nitridosilicate typische Muster aus *Dreier*-Ring-Schichten mit einer charakteristischen *up-down*-Abfolge der Tetraederspitzen ist hier nicht ausgebildet, stattdessen findet man *Sechser*-Ringe in verschiedenen Dreiecks-Formationen (siehe Abbildung 4.19), die reihenweise angeordnet sind.

Die Bindungslängen Si-N in HP-CaSiN<sub>2</sub> liegen mit 1,67–1,80 Å für N<sup>[2]</sup> (CaSiN<sub>2</sub> [335]: 1,73–1,77 Å, Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub> [140]: 1,67–1,71 Å, HP-Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub> [329]: 1,67–1,73 Å) im typischen Bereich. Die Bindungswinkel Si-N<sup>[2]</sup>-Si variieren von 126–135° und passen sehr gut zu denen der verwandten Nitridosilicate CaSiN<sub>2</sub> [335] (126–135°), Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub> [140] (116–132°) und HP-Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub> [329] (119–140°). Die N-Si-N Winkel (105–119°) liegen im selben Bereich wie bei CaSiN<sub>2</sub> [335] (104–120°), Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub> [140] (102–114°) und HP-Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub> [329] (102–117°). Ausgewählte Atomabstände und Winkel befinden sich in den Tabellen 4.15 und 4.16.

Die Ca<sup>2+</sup>-Ionen mit einer Koordinationszahl von 6 und 7 im Abstand von 2,28–3,05 Å (CaSiN<sub>2</sub> [335]: 2,40–2,82 Å, Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub> [140]: 2,31–3,06 Å, HP-Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub> [329]: 2,41–3,30 Å) befinden sich in den von *Sechser*-Ring gebildeten Kanälen. Abbildung 4.20 zeigt die Koordinationspolyeder der beiden Ca-Atome. Zur Klärung der Koordinationssphäre um die Ca-Atome wurden gitterenergetische Berechnungen mit dem Programm MAPLE [305–309] durchgeführt. Die ermittelten partiellen MAPLE-Werte der kristallographischen Lagen liegen in den üblichen Bereichen der verschiedenen Ionen (siehe Tabelle 4.17) [327]. Die Übereinstimmung des Gesamt-MAPLE-Wertes für HP-CaSiN<sub>2</sub> (22741 kJ/mol) mit der Summe der Gesamt-MAPLE-Werte der formalen Edukte (1/3 (Ca<sub>3</sub>N<sub>2</sub> und  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>), 22492 kJ/mol) ist im akzeptablen Bereich (1,1%), so daß von einem konsistenten Modell gesprochen werden kann.



**Abbildung 4.18:** Struktur von HP-CaSiN<sub>2</sub> mit Blickrichtung entlang [100], der rote Kreis markiert die scheinbar kantenverknüpften Tetraederpaare.

**Tabelle 4.15:** Ausgewählte Atomabstände/Å in HP-CaSiN<sub>2</sub>, Standardabweichungen in Klammern.

Atom	Abstand	Atom	Abstand
Ca1-N1	2,357(20)	Ca2-N1	2,561(15)
Ca1-N2	2,753(17)	Ca2-N1	3,056(15)
Ca1-N2	2,371(17)	Ca2-N1	3,004(17)
Ca1-N3	2,283(18)	Ca2-N2	2,702(15)
Ca1-N3	2,622(18)	Ca2-N3	2,438(17)
Ca1-N4	3,005(17)	Ca2-N4	2,682(16)
		Ca2-N4	2,918(16)
Si1-N1	1,745(17)	Si1-N2	1,811(16)
Si1-N1	1,741(19)	Si1-N2	1,682(16)
Si1-N3	1,721(18)	Si2-N3	1,798(18)
Si1-N4	1,651(16)	Si2-N4	1,744(16)

#### 4.2.4 Vergleich mit CaSiN<sub>2</sub> und KGaO<sub>2</sub>

Da HP-CaSiN<sub>2</sub> isotyp zu CaSiN<sub>2</sub> und KGaO<sub>2</sub> ist und die Strukturen sehr ähnlich aussehen, soll hier detailliert auf die Unterschiede, aber auch auf die Gemeinsamkeiten

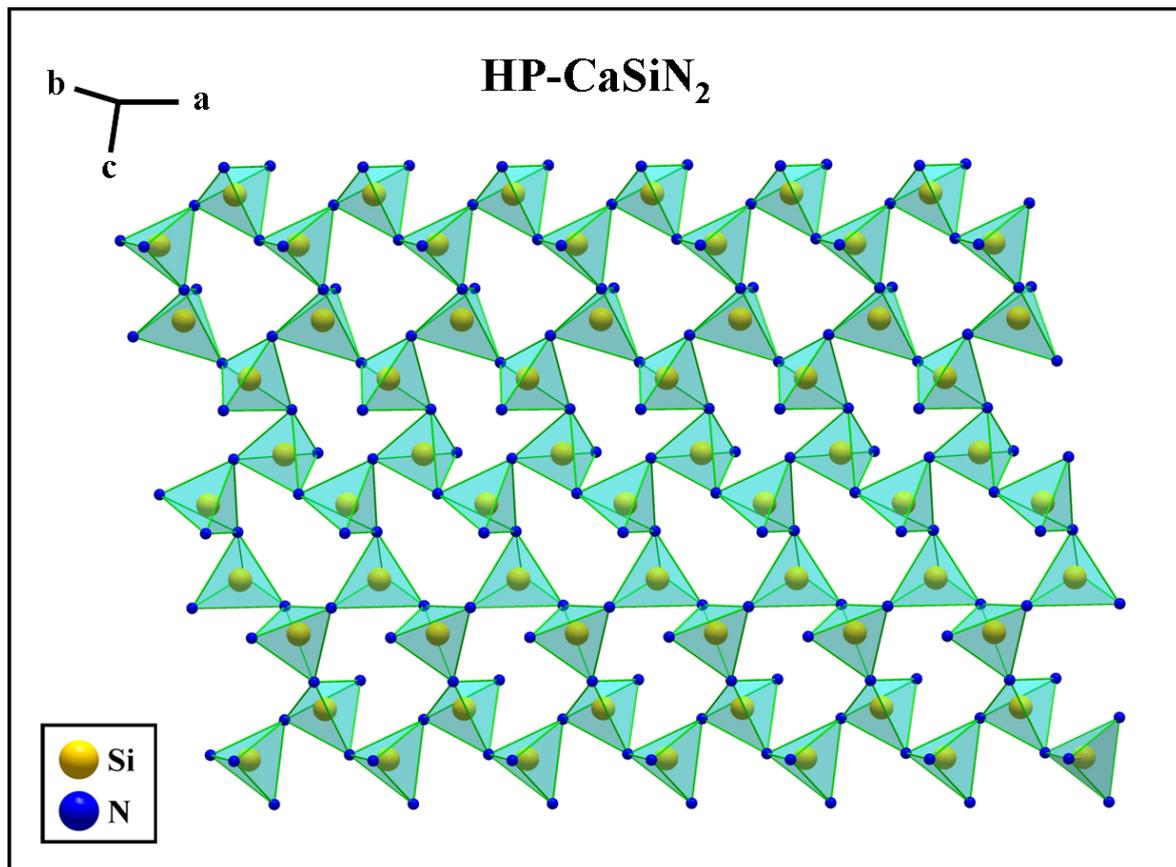
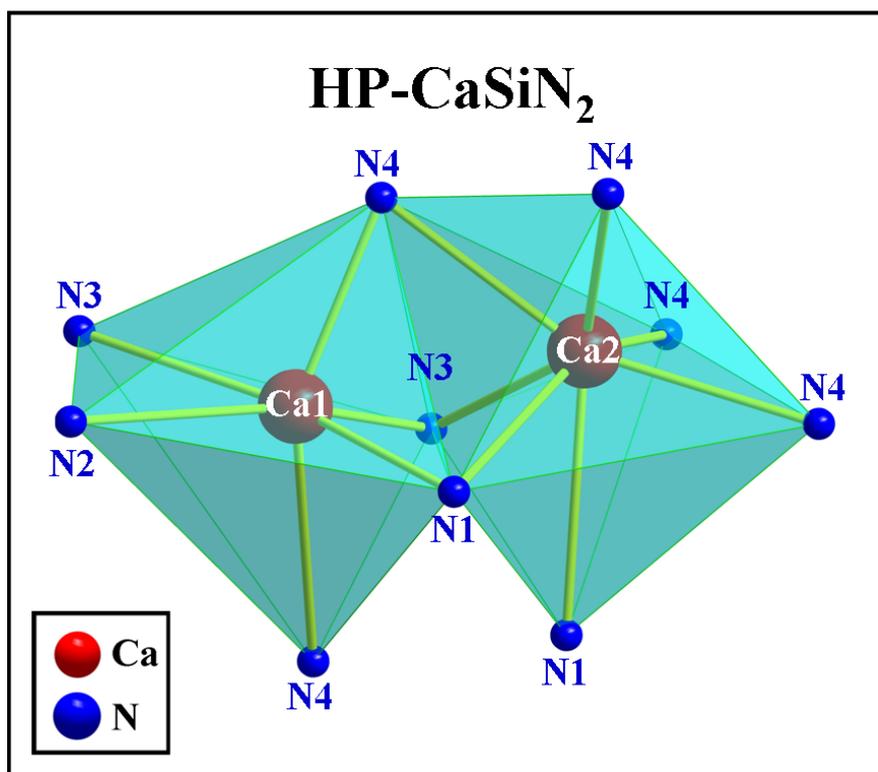


Abbildung 4.19: Sechser-Ring-Schichten in HP-CaSiN<sub>2</sub>.

Tabelle 4.16: Ausgewählte Winkel/° in HP-CaSiN<sub>2</sub>, Standardabweichungen in Klammern.

Atom	Winkel	Atom	Winkel
N1-Si1-N1	108,7(15)	N1-Si1-N3	109,4(16)
N1-Si1-N3	107,4(15)	N1-Si1-N4	105,8(14)
N1-Si1-N4	117,0(14)	N3-Si1-N4	108,3(15)
N2-Si2-N2	110,7(14)	N2-Si2-N3	106,0(14)
N2-Si2-N3	107,0(14)	N2-Si2-N4	109,4(14)
N2-Si2-N4	114,3(13)	N3-Si2-N4	109,1(14)
Si1-N1-Si1	125,3(10)	Si1-N3-Si2	127,5(10)
Si2-N2-Si2	134,7(9)	Si1-N4-Si2	135,0(10)

der drei Verbindungen eingegangen werden. Alle drei bilden ein verzerrtes Cristobalit-analoges Netzwerk [352–356] aus eckenverknüpften Si/Ga-N/O-Tetraedern aus, dessen Hohlräume mit Kationen gefüllt sind. Aus Abbildung 4.21a,b geht jedoch hervor, daß CaSiN<sub>2</sub> und HP-CaSiN<sub>2</sub> sich deutlich in der Verkippung der Tetraeder unterscheiden, während HP-CaSiN<sub>2</sub> und KGaO<sub>2</sub> (siehe Abbildung 4.21a und 4.23a) dieselbe Forma-



**Abbildung 4.20:** Koordinationspolyeder der beiden Ca-Atome in HP-CaSiN<sub>2</sub>.

**Tabelle 4.17:** Madelung-Anteil der Gitterenergie in HP-CaSiN<sub>2</sub>. Alle Werte sind in [kJ/mol] angegeben.

Atom	Ca1 <sup>+2</sup>	Ca2 <sup>+2</sup>	Si3 <sup>+4</sup>	Si4 <sup>+4</sup>
MAPLE	1995	1881	10346	9802
Atom	N1 <sup>-3</sup>	N2 <sup>-3</sup>	N3 <sup>-3</sup>	N4 <sup>-3</sup>
MAPLE	5210	5849	5343	5481

Gesamt MAPLE (HP-CaSiN <sub>2</sub> ) exp.	22741
Gesamt MAPLE 1/3 (Ca <sub>3</sub> N <sub>2</sub> und β-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ) theoret.	22492
Abweichung Δ	1,10%

Typische partielle MAPLE-Werte [in kJ/mol]: Ca<sup>+2</sup>:1900 – 2100, Si<sup>+4</sup>: 9000 – 10200, N<sup>[2]-3</sup>: 4000 – 6000 [327].

tion bilden. Abbildung 4.24a-c zeigt, daß bei CaSiN<sub>2</sub> (72°/82°) noch unterschiedliche Verkippungswinkel gefunden werden, während diese bei KGaO<sub>2</sub>(76°) und HP-CaSiN<sub>2</sub> (70°) beidseitig symmetrisch vorliegen, nur hochdruckbedingt bei HP-CaSiN<sub>2</sub> noch kleiner geworden sind. Ein detaillierter Blick auf die Ausbildung der *Sechser*-Ringe

(siehe Abbildung 4.24d-f) verdeutlicht, daß auch die Verknüpfungswinkel der Tetraeder innerhalb der Ringe bei HP-CaSiN<sub>2</sub> verkleinert vorliegen, vor allem im Vergleich zur Normaldruck-Modifikation CaSiN<sub>2</sub>. Hochdruckbedingt sind die Tetraeder innerhalb des *Sechser*-Rings also zusammengeschoben, was sich darin äußert, daß sich die Länge der Ringdiagonale von 5,34 Å (CaSiN<sub>2</sub>) auf 5,61 Å (HP-CaSiN<sub>2</sub>) erhöht hat (siehe Abbildung 4.24d,e).

Die Klassifizierung von Cristobalit und verwandter Strukturen erfolgt über die Verdrehung der Tetraeder entlang kristallographischer Achsen, und den daraus resultierenden Rotationsmustern [357]. Für den Cristobalit ist die Bezugsrichtung für die Verdrehung der Tetraeder die  $\bar{4}$ -Achse und der daraus resultierende Verdrehungswinkel  $\varphi$ . Für den idealen Cristobalit-Typ findet man einen Winkel von  $\varphi = 0^\circ$  und für den idealen Chalkopyrit-Typ  $\varphi = 45^\circ$ .

Aufgrund der Einordnung von HP-CaSiN<sub>2</sub> als verzerrte Ordnungsvariante des gefüllten Cristobalit-Typs wird hier diskutiert, inwiefern sich diese neue Hochdruck-Modifikation in dieses Schema einreihen läßt. Hierzu muß die orthorhombische Zelle von HP-CaSiN<sub>2</sub> (a = 5,1295 Å, b = 10,2993 Å, c = 14,5442 Å) mittels der Matrix M

$$M = \begin{pmatrix} 1 & -1/2 & 0 \\ 1 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1/2 \end{pmatrix} \quad \text{mit } \det M = 1/2$$

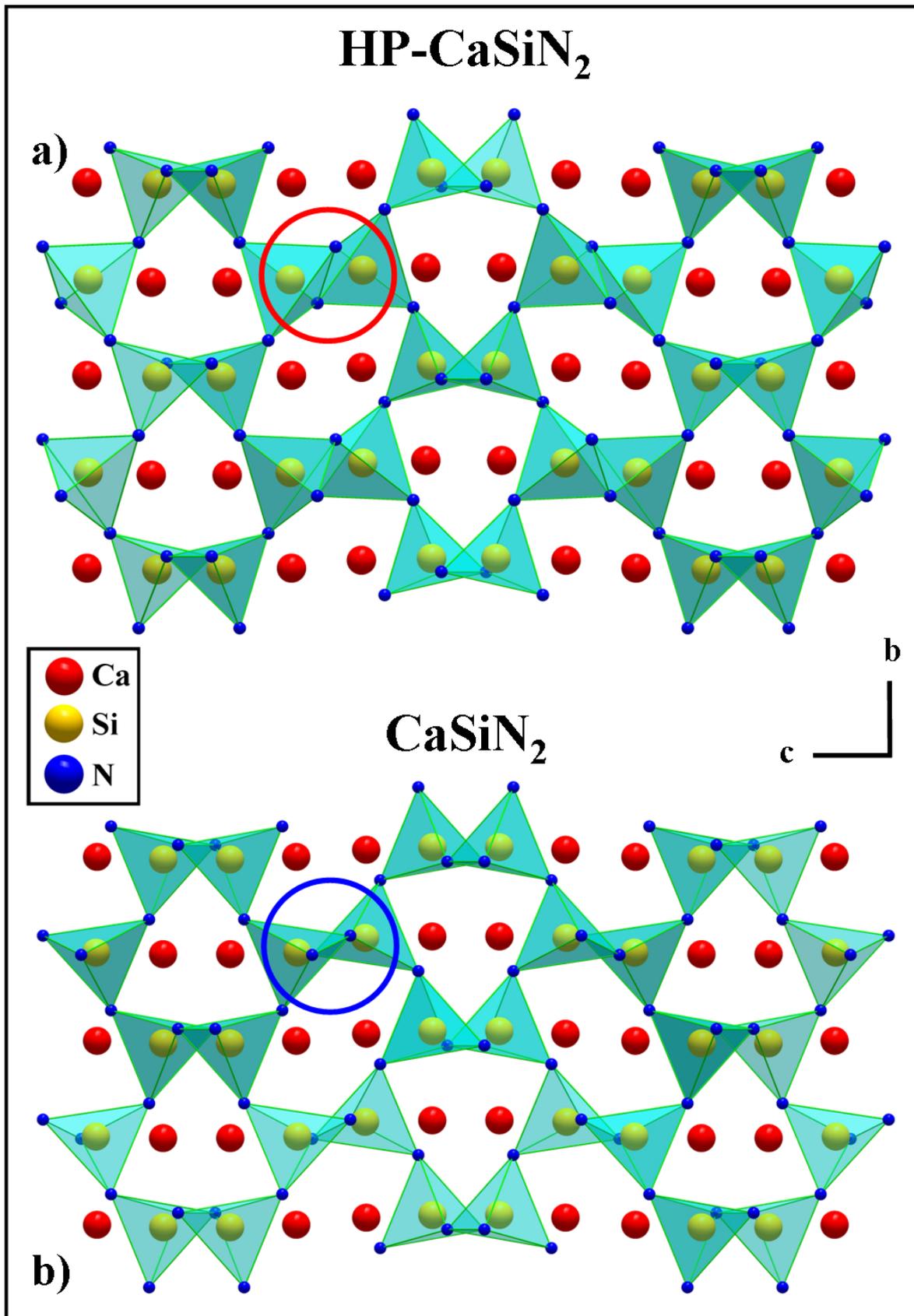
in eine „Hoch-Cristobalit-Zelle“ überführt werden, die dann folgende Werte annimmt: a = 7,268 Å, b = 7,268 Å, c = 7,272 Å,  $\alpha = 90,0^\circ$ ,  $\beta = 90,0^\circ$ ,  $\gamma = 90,22^\circ$ . Die extrem gute Übereinstimmung zu den kubischen Gitterkonstanten des Hoch-Cristobalits (a = 7,267 Å, b = 7,267 Å, c = 7,267 Å,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$  [358]) ist jedoch akzidentiell und nicht Ausdruck einer besonders engen Beziehung zwischen den Orientierungen der Tetraeder in beiden Strukturen. Weil es in Raumgruppe Nr. 61: P 2<sub>1</sub>/b 2<sub>1</sub>/c 2<sub>1</sub>/a nur Symmetrieelemente mit Gleitung gibt, ist keine Richtung durch ein Symmetrieelement ausgezeichnet, das gleichzeitig Symmetrieelement der Punktgruppe eines Koordinationspolyeders wäre, wie es etwa z.B. mit der  $\bar{4}$ -Achse im Hoch-Cristobalit oder der 2-zähligen Achse im Tief-Cristobalit der Fall ist.

In HP-CaSiN<sub>2</sub> liegen alle Atome auf der allgemeinen Punktlage 8c, was bedeutet, daß alle Koordinationspolyeder die Punktgruppe 1 haben, und die Struktur macht von der dadurch gegebenen Freiheit Gebrauch. Die gekoppelte Rotation der SiN<sub>4</sub>-Tetraeder ist mangels einer Referenz-Richtung nicht durch Überlegungen zur Symmetrie zu beschreiben. Die kleinsten Winkel zwischen den (pseudo-)  $\bar{4}$ -Achsen der Tetraeder und den Achsen der „Cristobalit-Zelle“ sind ca. 6° für Si1 (mit [100]) und ca. 16° für Si2 (mit [001]). Hieraus folgt auch die Unübersichtlichkeit der Koordination der Ca-Atome. Bei Ca1 handelt es sich um ein verzerrtes Oktaeder, die Koordination von Ca2 läßt sich durch kein reguläres Polyeder beschreiben.

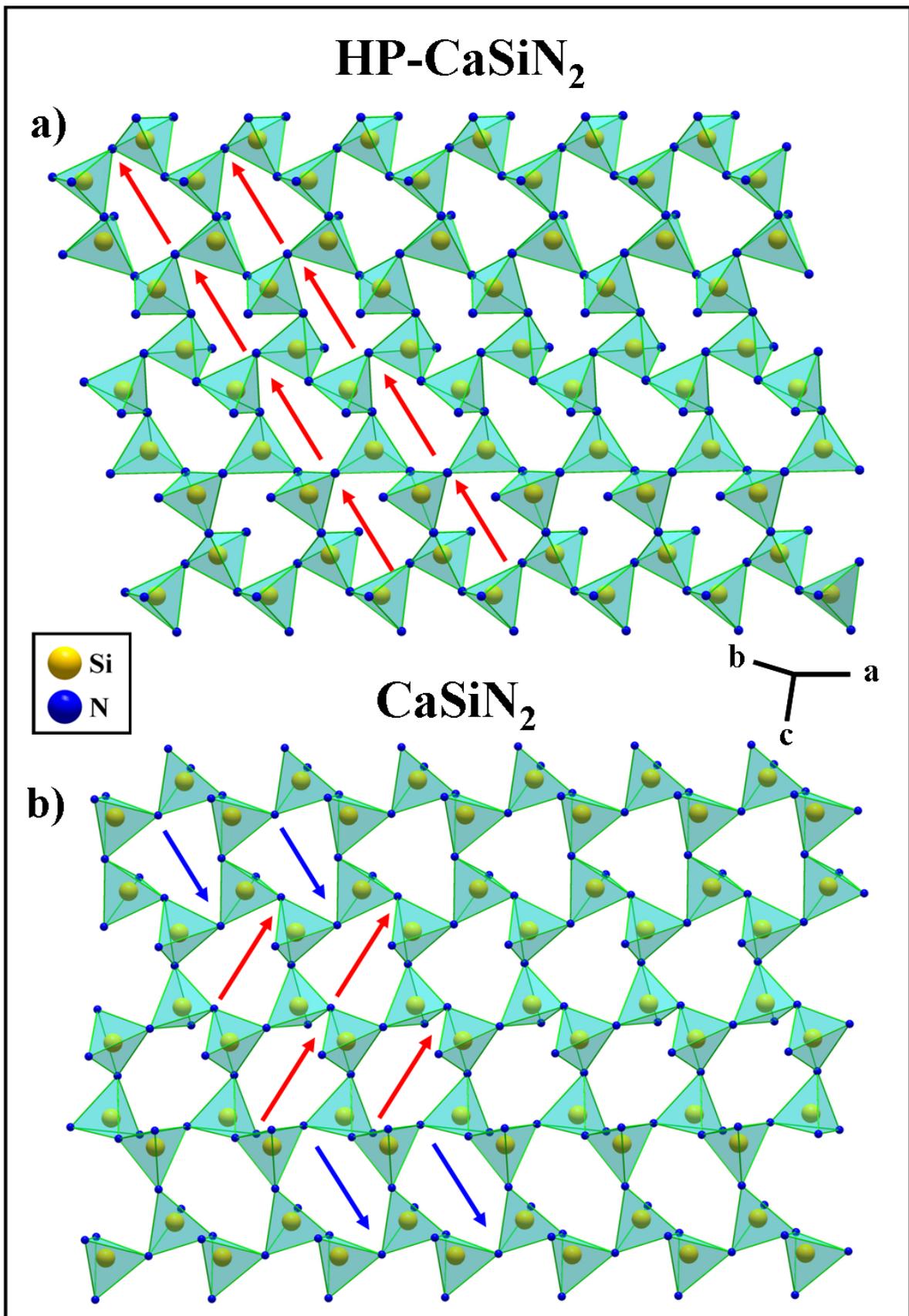
Als Schlußfolgerung läßt sich feststellen, daß sich die Struktur von HP-CaSiN<sub>2</sub> trotz der strukturellen Nähe nicht nach dem Konzept zur Klassifizierung von Cristobalit von *O'Keefe et al.* [357] charakterisieren läßt. Dies ist auch in Übereinstimmung mit der Arbeit von *Thompson et al.* [353]. Sie ordnen Strukturen, die im KGaO<sub>2</sub>-Typ kristallisieren, zwar als von Cristobalit abgeleitet ein, weisen aber auch auf die signifikanten

Abweichungen dieses Typs vom idealen Verdrehungsverhalten der Tetraeder hin. Sie begründen dieses Phänomen mit den vorhandenen Schraubenachsen, was nicht nur den Verdrehungswinkel beeinflusst, sondern sich auf die Bindungsabstände und Winkel bezieht. Somit lassen sich die Verbindungen im KGaO<sub>2</sub>-Typ auch nicht in das Klassifizierungsschema Cristobalit-verwandter Strukturen einordnen.

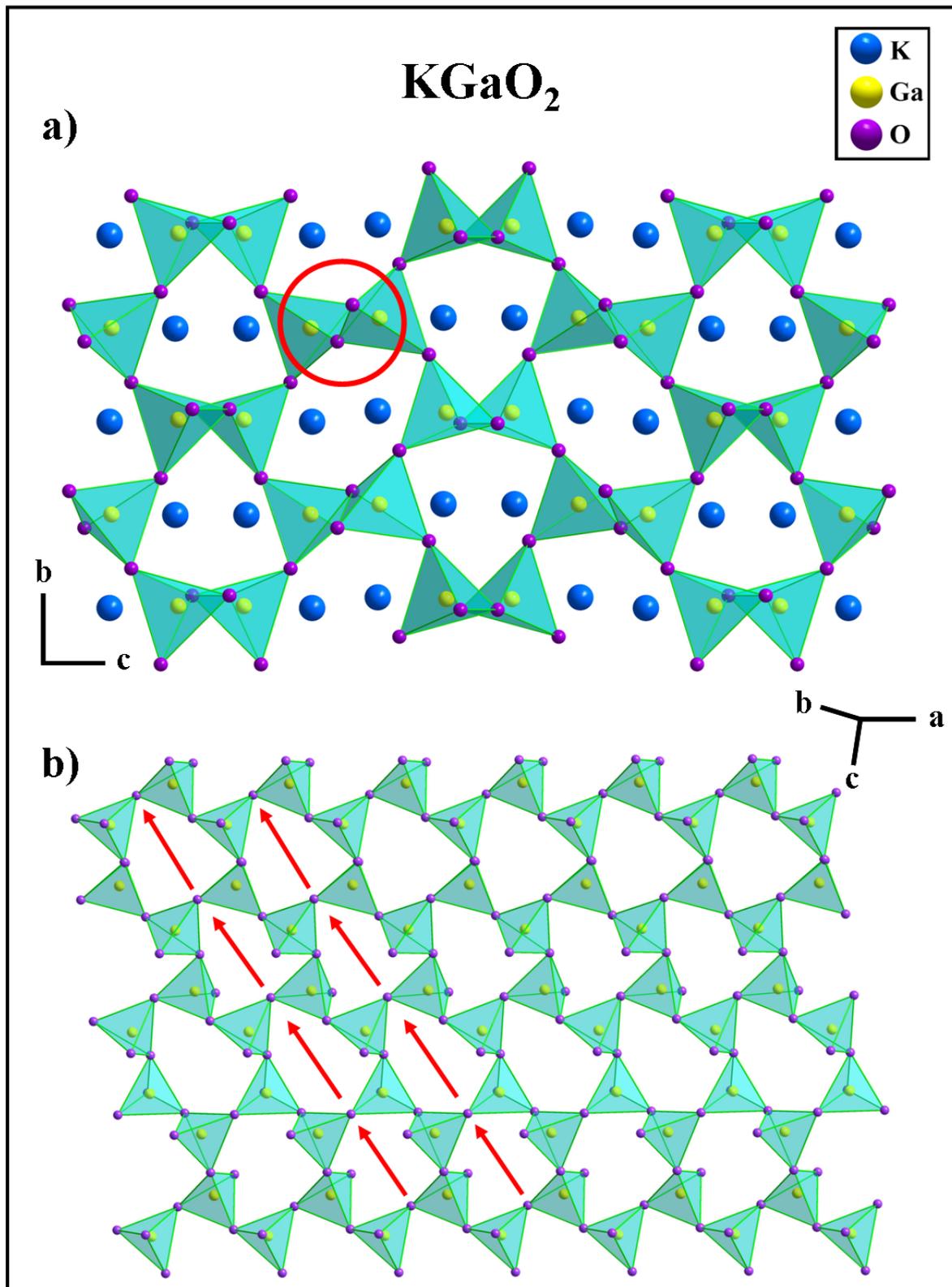
Auch wenn das für Nitridosilicate typische Muster aus *Dreier*-Ring-Schichten mit einer charakteristischen *up-down*- Abfolge der Tetraederspitzen hier nicht vorliegt, kann eine *up-down*- Klassifizierung in abgewandelter Form auf die Dreiecks-Formationen angewendet werden. Als Grundlage hierfür wurde die Länge, Breite und der spitze Winkel der jeweiligen Dreiecks-Formation herangezogen. Um eine Gegenüberstellung der drei Verbindungen möglich zu machen, wurde von CaSiN<sub>2</sub>, HP-CaSiN<sub>2</sub> und KGaO<sub>2</sub> der gleiche Ausschnitt in derselben Raumrichtung gewählt. Ein weiteres Unterscheidungsmerkmal von CaSiN<sub>2</sub> und seiner Hochdruck-Modifikation ist das unterschiedliche Erscheinungsbild der *Sechser*-Ringmuster. Während in HP-CaSiN<sub>2</sub>, wie auch in KGaO<sub>2</sub> erwartungsgemäß die gleiche Ausrichtung vorliegt, bei der die Dreiecks-Formationen mit den Spitzen nach links oben ausgerichtet sind, wechseln sich in CaSiN<sub>2</sub> jeweils zwei Reihen mit *up-down*-Folge, jeweils nach rechts gerichtet, ab (siehe Abbildung 4.22b). Hochdruckbedingt findet in HP-CaSiN<sub>2</sub> (Ca1<sup>[6]</sup>, Ca2<sup>[7]</sup>) eine Koordinationszahlerhöhung auf beiden Ca-Lagen statt (CaSiN<sub>2</sub>: Ca1<sup>[5]</sup>, Ca2<sup>[6]</sup>), die in KGaO<sub>2</sub> (K1<sup>[5]</sup>, K2<sup>[7]</sup>) nur auf der K2-Lage so realisiert ist.



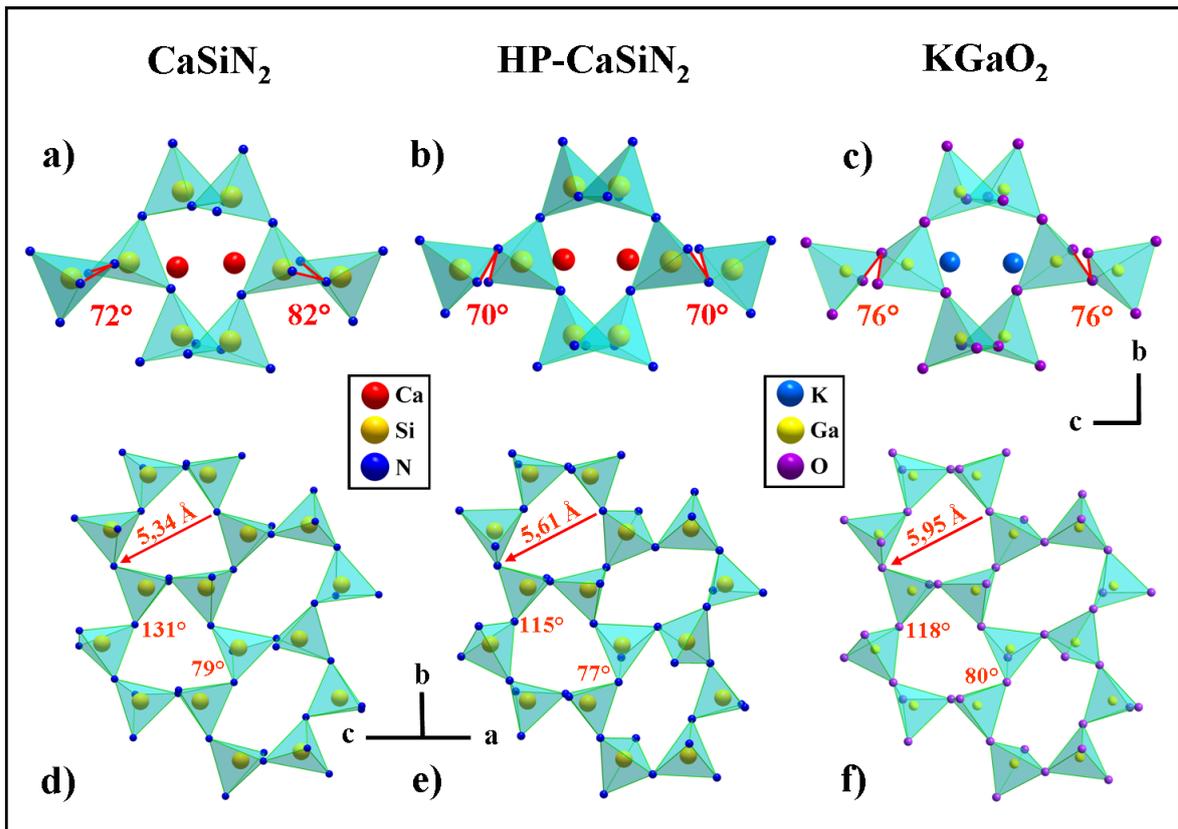
**Abbildung 4.21:** Struktur von **a)** HP-CaSiN<sub>2</sub> und **b)** CaSiN<sub>2</sub> mit Blickrichtung entlang [100], die Kreise (rot und blau) markieren die jeweils unterschiedliche Verkippung der Tetraederpaare.



**Abbildung 4.22:** *Sechser-Ring-Schichten* in **a)** HP-CaSiN<sub>2</sub> und **b)** CaSiN<sub>2</sub>, die jeweilige Ausrichtung der *Sechser-Ring-Formationen* ist durch Pfeile (*up* und *down*) gekennzeichnet.



**Abbildung 4.23: KGaO<sub>2</sub>:** a) Struktur von KGaO<sub>2</sub>, Blickrichtung entlang [100], der lila Kreis markiert die scheinbar kantenverknüpften Tetraederpaare, b) *Sechser*-Ring-Schichten, die jeweilige Ausrichtung der *Sechser*-Ringformationen ist durch Pfeile up gekennzeichnet.



**Abbildung 4.24:** Vergleich der Tetraeder-Verkippungswinkel von a)  $\text{CaSiN}_2$ , b)  $\text{HP-CaSiN}_2$ , c)  $\text{KGaO}_2$ , Blickrichtung entlang  $[100]$ ; Vergleich der Längen und Winkel der *Sechser-Ring*formationen von d)  $\text{CaSiN}_2$ , e)  $\text{HP-CaSiN}_2$ , f)  $\text{KGaO}_2$ , Blickrichtung entlang  $[111]$ .

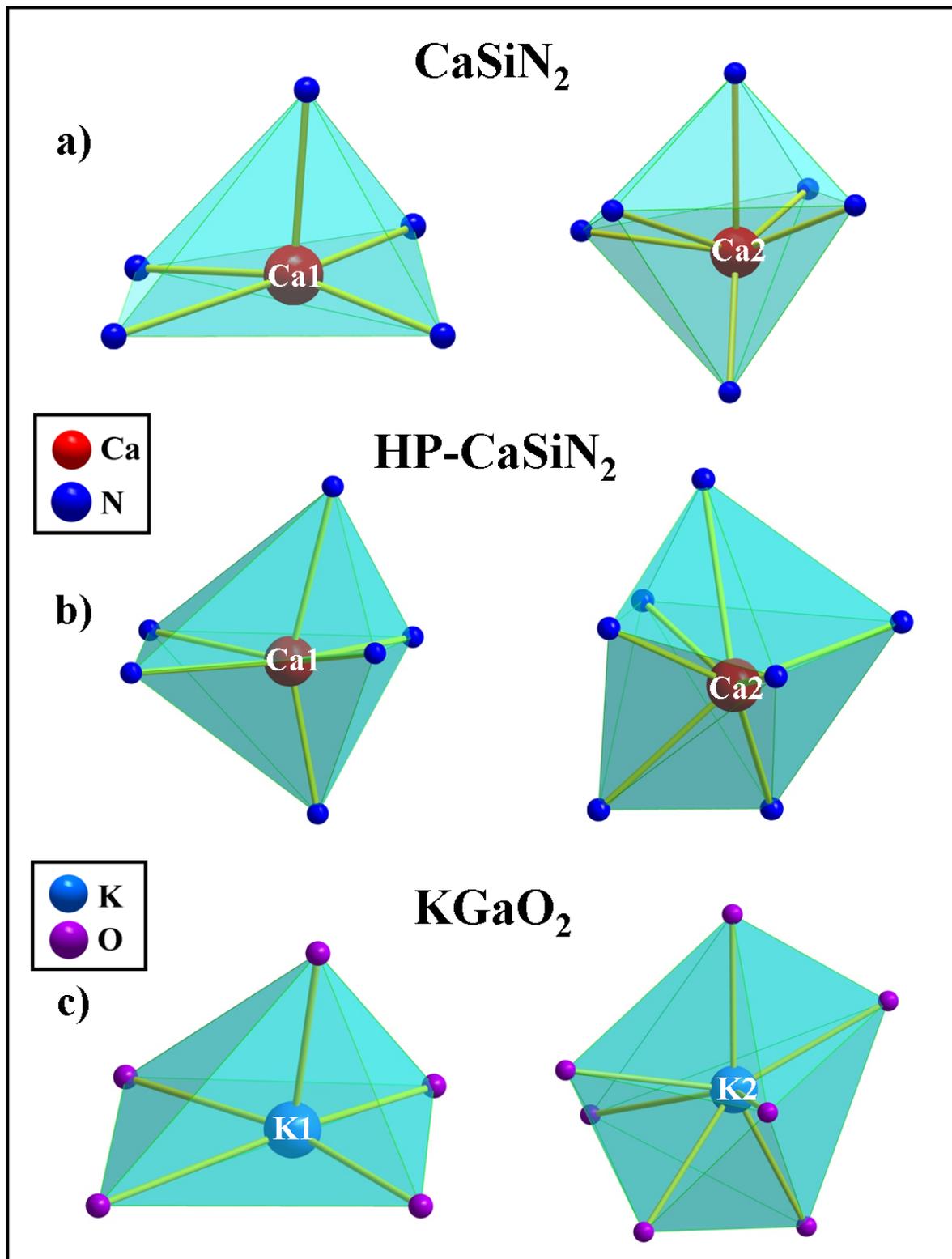


Abbildung 4.25: Koordinationspolyeder von a)  $\text{CaSiN}_2$ , b)  $\text{HP-CaSiN}_2$  und c)  $\text{KGaO}_2$ .

## 5 Zugang zu neuen Bariumoxonitridosilicaten unter Hochdruck

Wie schon am Beispiel von HP-Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub> gezeigt, eröffnet die Hochdrucksynthese neue Wege, Materialeigenschaften zu beeinflussen. Doch nicht nur dies, sie erweitert die Synthesemöglichkeiten derart, daß der Zugang zu neuen Ba-Oxonitridosilicaten geschaffen werden konnte. Im Fall von Ba<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>12</sub>N<sub>2</sub> gelang nicht nur die Synthese unter Hochdruck, sondern es stellte sich heraus, daß dieser Syntheseweg zu deutlich verbesserter Kristallinität des Produkts führte.

Bei BaSi<sub>4</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub> ermöglichte Hochdruck den Zugang zu einem neuen, in der Literatur zwar schon für Silicate (Feldspate) [117, 359–365] bekannten, jedoch für Oxonitridosilicate bis jetzt noch nicht gefundenen Strukturtyp, den des Hexacelsians.

Zeitgleich zu den ersten Hochdruckversuchen an Ba<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>12</sub>N<sub>2</sub> wurde ein japanisches Patent [366] offengelegt, das Ba<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>12</sub>N<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup> aufgrund eines besonders schmalen *Stokes-Shifts*, einer geringen Halbwertsbreite von ~ 65 nm und eines hervorragenden *Thermal-Quenching*-Verhaltens als vielversprechenden Phosphor [367] darstellte. Im Prinzip sind die strukturellen Parameter von *Mikami et al.* [366–368] korrekt, jedoch wurde keine detaillierte Strukturbeschreibung präsentiert. In dieser Arbeit konnte nun erstmals eine umfassende kristallographische Strukturbeschreibung und Charakterisierung für Ba<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>12</sub>N<sub>2</sub>, basierend auf Einkristall- und Pulverdaten, wie auch für die Mischkristallreihe Ba<sub>3-x</sub>Sr<sub>x</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>12</sub>N<sub>2</sub> (mit x ~ 0,4 und 1) [369, 370] vorgestellt werden. Eine wichtige Bedingung für effiziente Phosphore ist, daß ihre Bandlücke groß genug sein muß, um zu vermeiden, daß die Eu *d*-Zustände zu nah an das Leitungsband herankommen, was in einer thermisch aktivierten Ionisierung (Eu<sup>2+</sup> → Eu<sup>3+</sup> + e<sup>-</sup>) resultieren würde. Aus diesem Grunde wurden an Ba<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>12</sub>N<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup> ausführliche Untersuchungen mit Röntgenabsorptionsspektroskopie (XANES, Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie und XES, Fluoreszenz-Röntgen-Absorptions-Spektroskopie) in Kombination mit Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen (DFT) durchgeführt [369]. Eine weitere Voraussetzung für vielversprechende Phosphore ist deren uneingeschränkte Anwendbarkeit in der industriellen Verarbeitung. Da jedoch diese lumineszierenden Verbindungen Phasenumwandlungen oder Zersetzungsreaktionen bei hohen Temperaturen und/oder Drücken aufweisen können, tragen *in situ* Untersuchungen wesentlich zum besseren Verständnis des Phasenverhaltens und der Optimierung von Fertigungsprozessen bei.

Systematische Untersuchungen des Hochdruck-/Hochtemperaturverhaltens von Nitrido- und Oxonitridosilicaten führen nicht nur zu einem detaillierten Phasenverständnis,

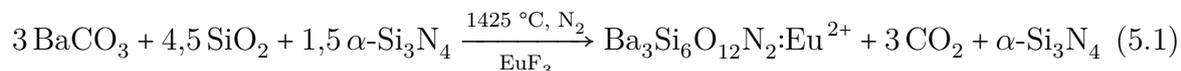
sondern eröffnen auch das Feld neuer, bis jetzt noch unbekannter Verbindungen mit potentiell herausragenden lumineszierenden Eigenschaften. Aus diesem Grund wurden nicht nur umfassende *ex situ* Experimente, sondern auch detaillierte *in situ* Untersuchungen mit Synchrotronstrahlung durchgeführt.

## 5.1 Ba<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>12</sub>N<sub>2</sub> – Hochdruck als neuer Syntheseweg

### 5.1.1 Synthese

Für die Herstellung von Ba<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>12</sub>N<sub>2</sub> wurden zwei Synthesewege eingeschlagen. Die ursprüngliche Synthese in der Hochdruckpresse, ausgehend von BaSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> [139] führte zu einem sehr kristallinen Produkt, enthielt aber keine für eine Röntgenstrukturanalyse ausreichend großen Einkristalle. Für die Hochdrucksynthese (14 GPa und 1200 °C, siehe Anhang 11.2.5) wurde BaSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> [139] (siehe Anhang 11.2.6) (mit verschiedenen Bariumoxosilicaten und α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [314] als Nebenphasen) als Startmaterial eingesetzt. Energiedispersive Röntgenspektroskopie bestätigte das molare Verhältnis M:Si:O:N = 3:6:12:2 von Ba<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>12</sub>N<sub>2</sub> (in Atom %: Ba 10,4; Si 23,8; O 51,6; N 13,3; Mittelwert aus sechs Messungen).

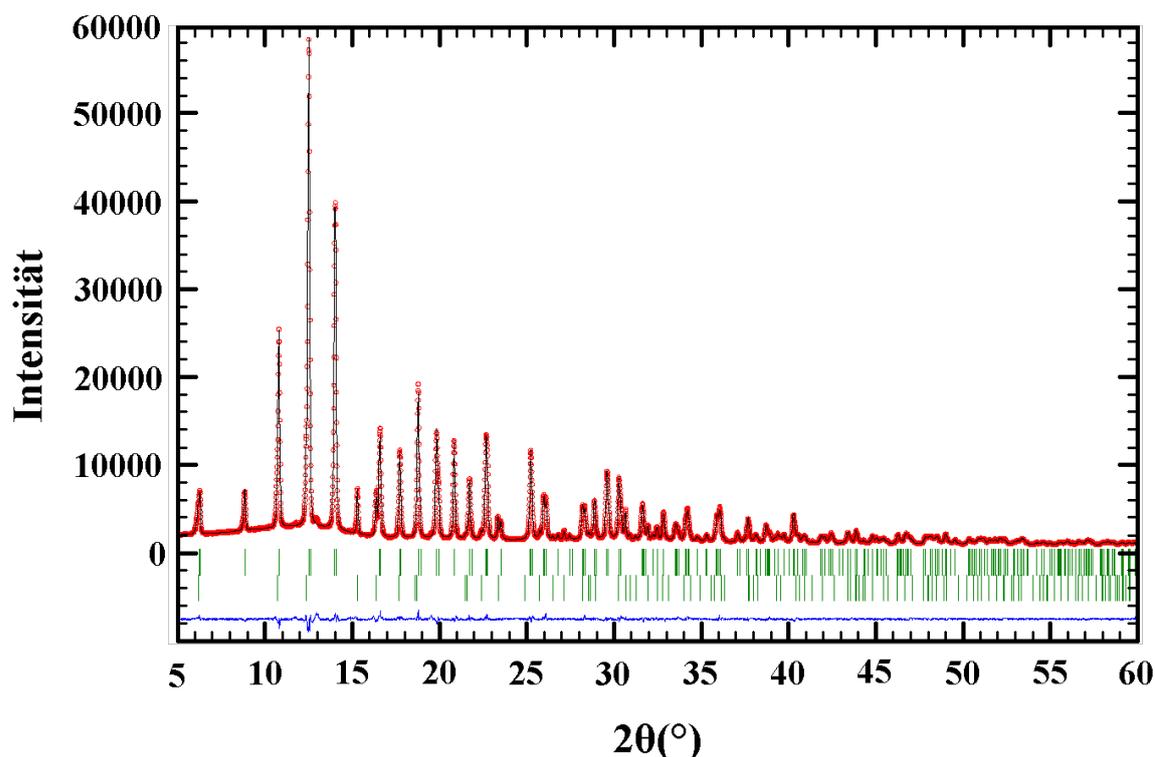
Die HF-Ofensynthese von *Seibald* ergab ein sehr inhomogenes Reaktionsprodukt, jedoch gingen aus ihr gut meßbare Einkristalle von Ba<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>12</sub>N<sub>2</sub> hervor. Die Synthese im Hochfrequenzofen [325] wurde ausgehend von BaCO<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> und α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (siehe Anhang 11.2.7) gemäß Gleichung 5.1 durchgeführt. Als Dotierungssubstanz wurde EuF<sub>3</sub> verwendet.



### 5.1.2 Röntgenographische Charakterisierung

#### 5.1.2.1 Rietveld-Verfeinerung des Strukturmodells anhand von Röntgenpulverdaten

Da in der Hochdrucksynthese keine ausreichend großen Einkristalle enthalten waren, wurde, ausgehend von Ba<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>9</sub>N<sub>4</sub> [134] als Startmodell, eine Strukturlösung aus Röntgenpulverdaten vorgenommen. Hierfür wurde ein Pulverdiffraktogramm mit einer Glaskapillare (∅ 0,1 mm) an einem Pulverdiffraktometer STOE Stadi P (Mo-Kα<sub>1</sub>-Strahlung) in Debye-Scherrer Geometrie aufgenommen. Das Pulverdiffraktogramm ergab ein sehr gut kristallines Produkt mit β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [315] als Nebenprodukt. Eine Rietveld-Verfeinerung mit dem Programm Fullprof [275, 276] bestätigte die Raumgruppe *P* $\bar{3}$  (Nr. 147) mit *a* = 7,5218(1) Å und *c* = 6,4684(1) Å. Die isotropen Auslenkungsparameter wurden für alle Atome verfeinert. Die Standardabweichungen wurden gemäß Referenz [277] berechnet. Abbildung 5.1 zeigt das gemessene und simulierte Pulverdiffraktogramm mit dem Differenzprofil der Rietveld-Verfeinerung. In Tabelle 5.1 befinden sich die kristallographischen Daten und Details der Rietveld-Verfeinerung, in Tabelle 5.2 die verfeinerten Lageparameter und die isotropen Auslenkungsparameter.



**Abbildung 5.1:** Ba<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>12</sub>N<sub>2</sub>: Gemessenes (rot) und simuliertes (schwarz) Pulverdiffraktogramm ( $\lambda = 0,70926 \text{ \AA}$ ) mit dem Differenzprofil (blau) der Rietveld-Verfeinerung und den möglichen Reflexpositionen von Ba<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>12</sub>N<sub>2</sub> (obere Reihe) und  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (untere Reihe) als Nebenphase.

### 5.1.2.2 Einkristallstrukturanalyse

Für die Einkristall-Strukturbestimmung von Ba<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>12</sub>N<sub>2</sub> wurden von *Oeckler* und *Seibald* die aus den Pulverdaten gewonnenen Gitterparameter eingesetzt. Die Strukturlösung (Direkte Methoden [371], Verfeinerung [372]) bestätigte das Modell der Struktur aus den Pulverdaten. Die wichtigsten Daten der Einkristallstrukturanalyse sind in Tabelle 5.3 zusammengefasst. Für weitere Details soll auf Referenz [369] verwiesen werden.

### 5.1.3 Kristallstrukturbeschreibung

Nachdem ein detaillierter Einblick in die Kristallstruktur des Ba<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>12</sub>N<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup> notwendig ist, um seine Lumineszenzeigenschaften zu verstehen, soll hier eine umfassende kristallographische Strukturbeschreibung erfolgen: Das Oxonitridosilicat Ba<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>12</sub>N<sub>2</sub> ist schichtartig aufgebaut, wobei sich die gewellten Silicatschichten aus eckenverknüpften SiO<sub>3</sub>N-Tetraedern (Q<sup>3</sup>-Typ) zusammensetzen (siehe Abbildung 5.2). Als fundamentale Baueinheit (FBU, **F**undamental **B**uilding **U**nit) [373] werden *Sechser*- und *Vierer*-Ringe ausgebildet (siehe Abbildung 5.3), was schließlich zu einem Kondensationsgrad  $\kappa = n(\text{Si}) : n(\text{O}, \text{N}) = 0,43$  für die Substruktur [Si<sub>6</sub>O<sub>12</sub>N<sub>2</sub>]<sup>6-</sup> führt.

**Tabelle 5.1:** Kristallographische Daten und Details der Rietveld-Verfeinerung von  $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2$ , Standardabweichungen in Klammern.

Summenformel	$\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2$
Molare Masse/ $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	800,58
Kristallsystem	trigonal $P$
Raumgruppe	$P\bar{3}$ (Nr. 147)
Gitterparameter/ $\text{\AA}$	$a = 7,5218(1)$ $c = 6,4684(1)$
Zellvolumen/ $\text{\AA}^3$	316,935(8)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	1
Diffraktometer	STOE Stadi P
Strahlung/ $\text{\AA}$	Mo- $\text{K}\alpha_1$ ( $\lambda = 0,70926$ )
Monochromator	Ge (111)
Temperatur/K	293
Meßbereich ( $2\Theta$ )/ $^\circ$ , Schrittgröße/ $^\circ$	$5 \leq 2\Theta \leq 60$ , 0,01
Strukturverfeinerung	Rietveld-Verfeinerung, Fullprof
Untergrundanpassung	18 feste Untergrundpunkte
Profilfunktion	Pseudo-Voigt (Nr. 7)
$R_{\text{Bragg}}$	1,56
GoF	1,6
$\chi^2$	2,66

**Tabelle 5.2:** Verfeinerte Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter  $U_{\text{iso}}/\text{\AA}^2$ , Standardabweichungen in Klammern.

Atom	Wyck.	$x$	$y$	$z$	s.o.f.	$U_{\text{iso}}$
<b>Ba1</b>	$1a$	0	0	0	1	0,0119(2)
<b>Ba2</b>	$2d$	$1/3$	$2/3$	0,10335(7)	1	0,0116(2)
<b>Si1</b>	$6g$	0,40651(17)	0,23528(18)	0,38956(17)	1	0,0077(2)
<b>O1</b>	$6g$	0,6978(5)	0,0158(4)	0,5907(5)	1	0,0097(6)
<b>O2</b>	$6g$	0,6399(5)	0,7006(5)	0,8289(5)	1	0,0108(6)
<b>N1</b>	$2d$	$1/3$	$2/3$	0,5667(9)	1	0,010(2)

Gemäß den Paulingschen-Regeln [374] und  $\{\text{uB}, 3, 1_\infty^2\}[(\text{Si}_6^{[4]}\text{O}_6^{[1]}\text{O}_6^{[2]}\text{N}_{4/2}^{[4]})^{6-}]$  [117, 375] tritt der Sauerstoff sowohl zweifach verbrückend ( $\text{O}^{[2]}$ ) als auch terminal ( $\text{O}^{[1]}$ ) auf, während der Stickstoff ausschließlich dreifach verbrückend ( $\text{N}^{[3]}$ ) vorliegt.

Gitterenergetische Berechnungen mit dem Programm MAPLE [305–309] bestätigen die Zuordnung der Stickstoff- und Sauerstoffatome. Wie erwartet sind die ermittelten partiellen MAPLE-Werte von  $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2$  nahezu mit der Summe der Gesamt-MAPLE-Werte der binären Komponenten  $\text{BaO}$ ,  $\text{SiO}_2$  und  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  identisch (siehe Tabelle 5.4). Die Kristallstruktur von  $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2$  ist isotyp mit dem kürzlich gefundenen  $\text{Sr}_3\text{P}_6\text{O}_6\text{N}_8$  [116] und kann weiterhin von der Struktur des  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  [315] abgeleitet werden. Die isosterischen  $\text{Si}_6\text{N}_{14}$ -Schichten in  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  sind in der dritten Dimension durch  $\text{SiN}_4$ -Tetraeder verbrückt. Die formale Ableitung der  $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2/\text{Sr}_3\text{P}_6\text{O}_6\text{N}_8$ -Struktur von  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  wird durch die Separation der  $\text{Si}_6\text{N}_{14}$ -Schichten und der Interkation von  $\text{Ba}^{2+}$ -Ionen erreicht (siehe Abbildung 5.4b).

**Tabelle 5.3:** Kristallographische Daten und Details der Einkristall-Strukturbestimmung von Ba<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>12</sub>N<sub>2</sub>, Standardabweichungen in Klammern.

Formel	Ba <sub>3</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>12</sub> N <sub>2</sub>
Molare Masse/g · mol <sup>-1</sup>	800,58
Kristallsystem	trigonal <i>P</i>
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{3}$ (Nr. 147)
Gitterparameter/Å	<i>a</i> = 7,5218(1) <i>c</i> = 6,4684(1)
Zellvolumen/Å <sup>3</sup>	316,935(8)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	1
Röntgenographische Dichte $\rho/g \cdot cm^{-3}$	4,195
Absorptionskoeffizient $\mu/mm^{-1}$	9,857
F(000)	362
Kristallgröße/mm <sup>3</sup>	0,07 x 0,05 x 0,03
Diffraktometer	STOE IPDS
Strahlung/Å	Mo-K $\alpha_1$ ( $\lambda$ = 0,70926)
Monochromator	Graphit
Temperatur/K	293
Meßbereich (2 $\Theta$ )/°	6,28 ≤ 2 $\Theta$ ≤ 60,78
Gemessene Reflexe	3294
Unabhängige Reflexe	625
Beobachtete Reflexe	482
Absorptionskorrektur	semiempirisch
Anzahl der verfeinerten Parameter	36
GOF	0,921
<i>R</i> -Werte [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> 1 = 0,0256, <i>wR</i> 2 = 0,0479
alle Daten	<i>R</i> 1 = 0,0406, <i>wR</i> 2 = 0,0506
Max. / min. Restelektronendichte/e Å <sup>-3</sup>	1,660/-1,146

**Tabelle 5.4:** Madelung-Anteil der Gitterenergie in Ba<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>12</sub>N<sub>2</sub>. Alle Werte sind in [kJ/mol] angegeben.

Atom	Ba1 <sup>2+</sup>	Ba2 <sup>2+</sup>	Si <sup>4+</sup>	(O1 <sup>[2]</sup> ) <sup>2-</sup>	(O2 <sup>[1]</sup> ) <sup>2-</sup>	(N <sup>[3]</sup> ) <sup>3-</sup>
MAPLE	1916	1891	9254	2987	2304	6359
<b>Gesamt MAPLE (Ba<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>12</sub>N<sub>2</sub>) exp.</b>						105685
<b>Gesamt MAPLE (3x BaO + 4,5xSiO<sub>2</sub> + 0,5x <math>\alpha</math>-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) theoret.</b>						106155
<b>Abweichung <math>\Delta</math></b>						0,44 %

Typische partielle MAPLE-Werte [in kJ/mol]: Ba<sup>2+</sup>:1500 – 2000, Sr<sup>2+</sup>:1500 – 2000, Si<sup>4+</sup>:9000 – 10200, (O<sup>[2]</sup>)<sup>2-</sup>:2400 – 2900, (O<sup>[1]</sup>)<sup>2-</sup>:2050 – 2800, (N<sup>[3]</sup>)<sup>3-</sup>:5200 – 6300 [327].

Ähnliche Anordnungen der Si(O/N)<sub>4</sub>-Tetraeder mit verschiedenen Kondensationsgraden können ebenfalls in anderen Ba-Oxonitridosilicaten, wie z.B. Ba<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>9</sub>N<sub>4</sub> [134] und BaSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> [139], gefunden werden (siehe Abbildung 5.4). Während in BaSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> nur *Dreier*-Ringe gefunden werden, weist Ba<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>9</sub>N<sub>4</sub>, das strukturell mit Ba<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>12</sub>N<sub>2</sub> verwandt ist, verschiedene *Sechser*-Ringformationen und zusätzliche *Dreier*-Ringe auf

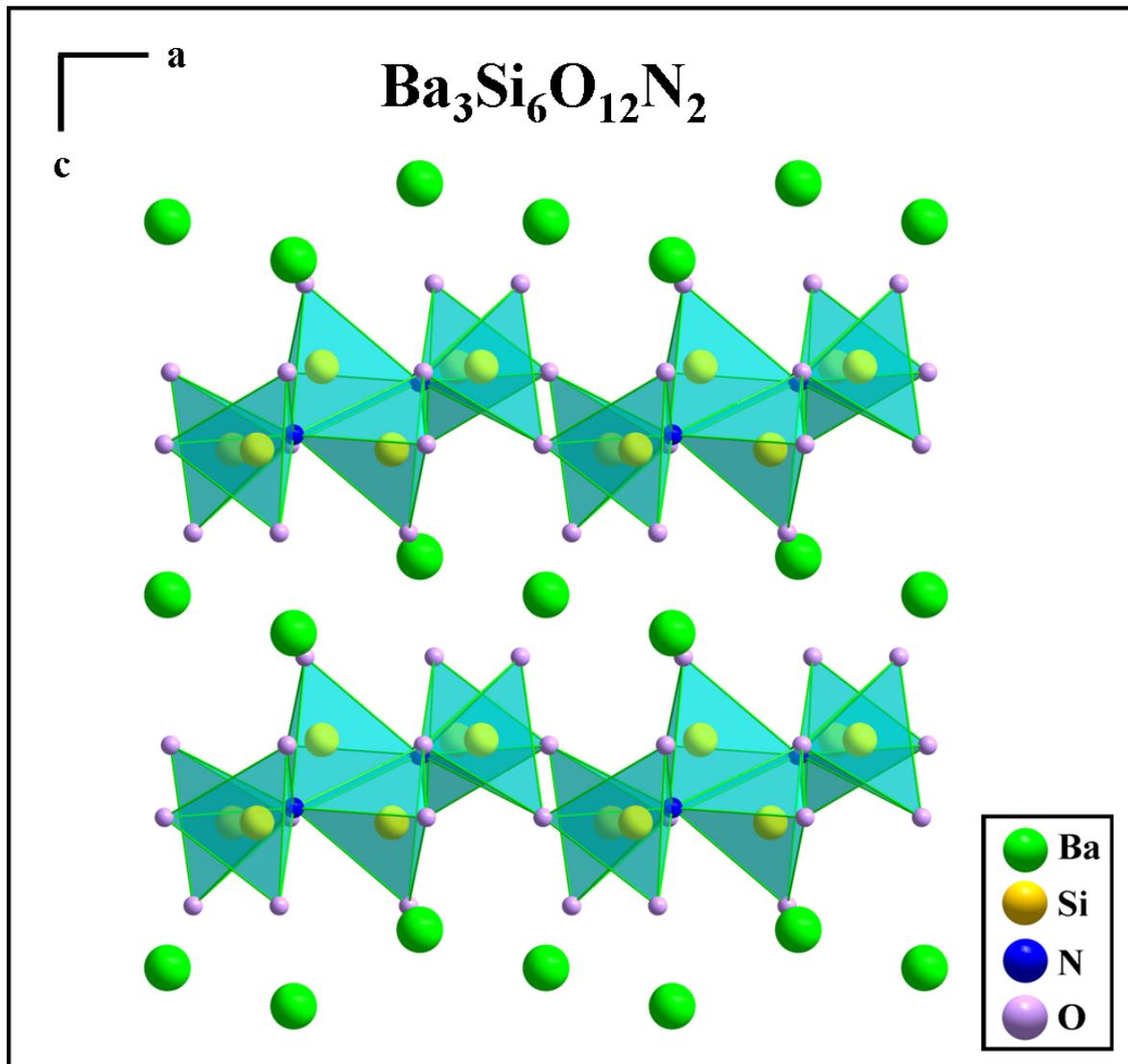
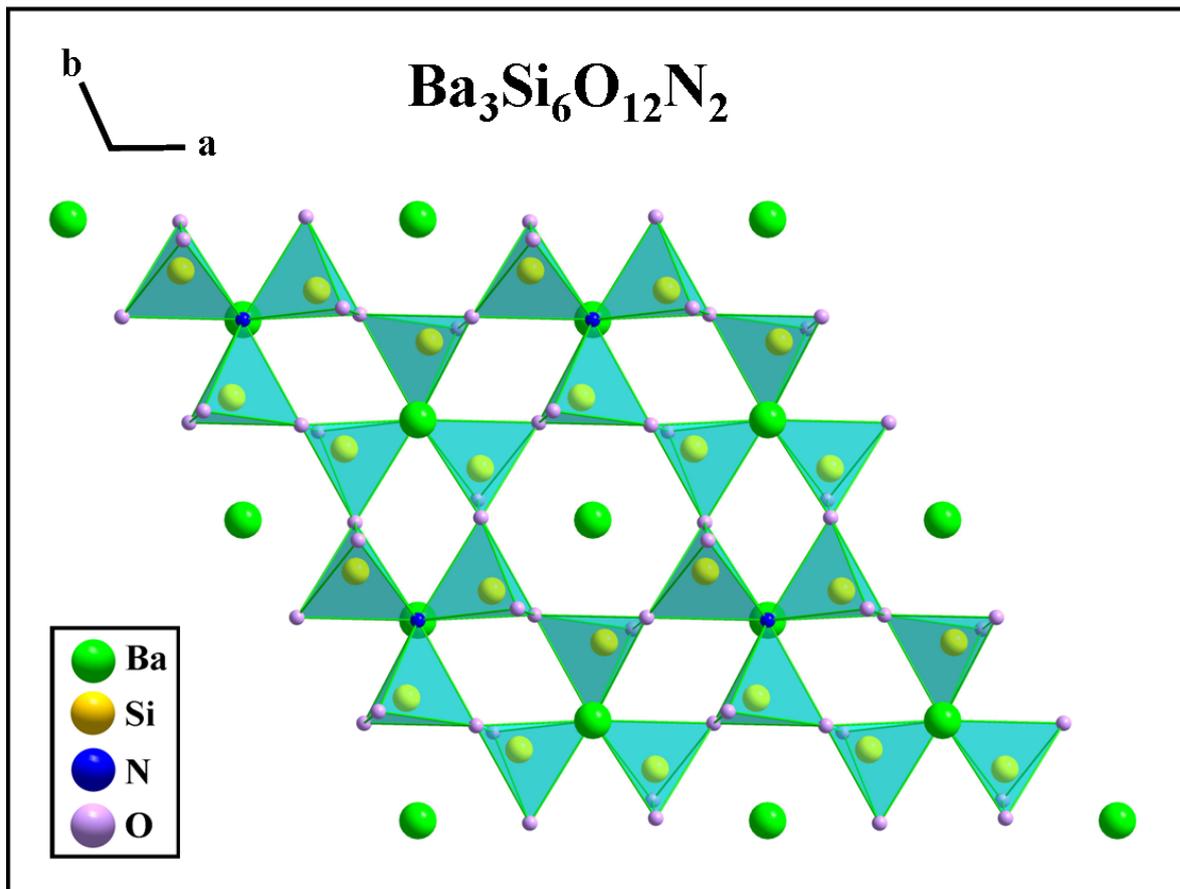


Abbildung 5.2: Kristallstruktur von Ba<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>12</sub>N<sub>2</sub>.

(siehe Abbildung 5.5). Die Si-O/N-Abstände in Ba<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>12</sub>N<sub>2</sub> liegen mit 1,59–1,73 Å im üblichen Bereich (Ba<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>9</sub>N<sub>4</sub> [134]: Si-O/N = 1,60–1,75 Å, BaSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> [139]: Si-O/N = 1,66–1,73 Å). Die Si-O<sup>[1]</sup>- und Si-O<sup>[2]</sup>-Bindungslängen variieren zwischen 1,59 Å für O<sup>[1]</sup> und 1,61–1,71 Å für O<sup>[2]</sup> und können damit gut mit denen verwandter Ba-Oxonitridosilicate (z.B. Ba<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>9</sub>N<sub>4</sub> [134]: Si-O<sup>[1]</sup> = 1,60 Å, Si-O<sup>[2]</sup> = 1,65 Å, BaSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> [139]: Si-O<sup>[1]</sup> = 1,66 Å) verglichen werden. Innerhalb der Tetraeder ist der Si-N<sup>[3]</sup> Abstand wie erwartet der längste mit 1,73 Å (Ba<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>9</sub>N<sub>4</sub> [134]: Si-N<sup>[3]</sup> = 1,73–1,75 Å, BaSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> [139]: Si-N<sup>[3]</sup> = 1,72–1,73 Å). Die (O,N)-Si-(O,N)-Bindungswinkel (103–116°) stimmen mit denen in Ba<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>9</sub>N<sub>4</sub> [134] (103–114°) und BaSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> [139] (99–118°) überein, und auch die Si-N<sup>[3]</sup>-Si Winkel (118°) liegen im selben Bereich (Ba<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>9</sub>N<sub>4</sub> [134]: 118–120°, BaSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> [139]: 116–121°). Weitere Atomabstände und Winkel sind in Tabelle 5.5 und 5.6 zusammengefasst.

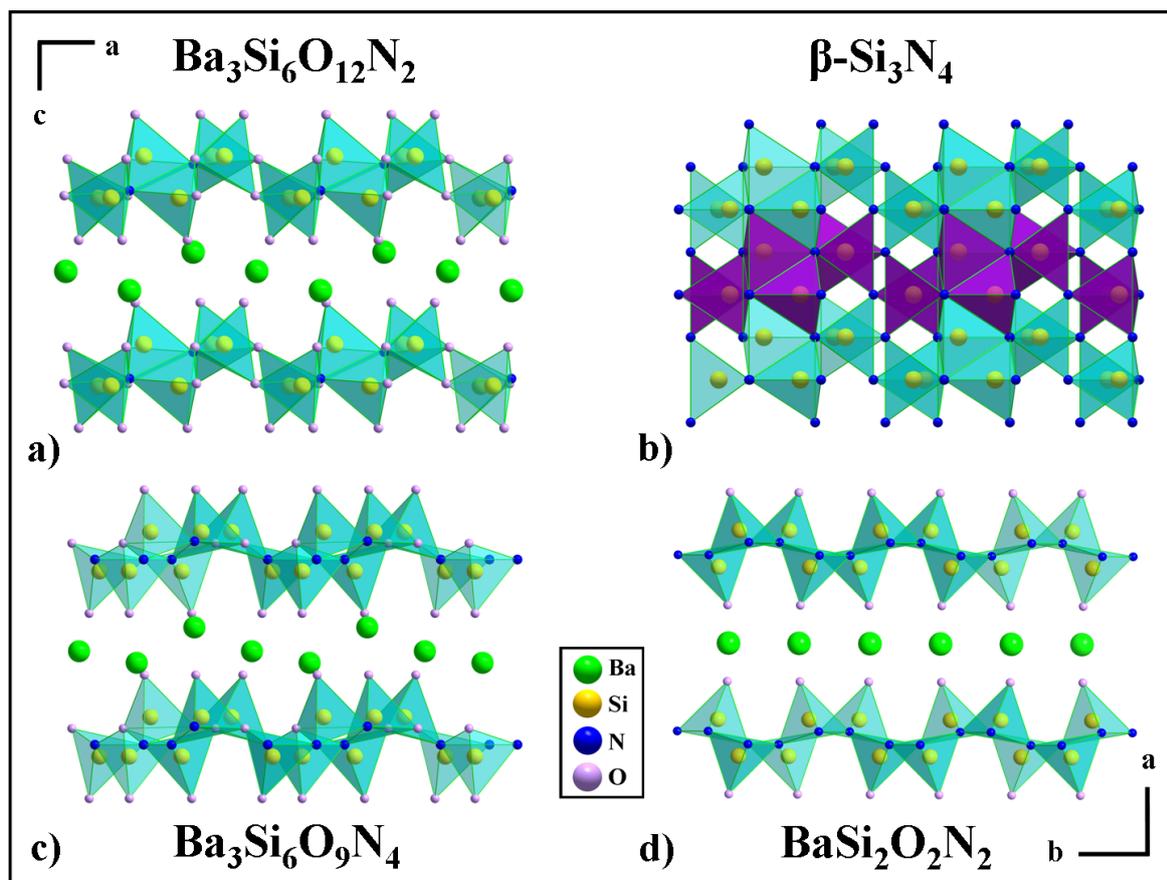


**Abbildung 5.3:** Tetraederschichten in Ba<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>12</sub>N<sub>2</sub> mit *Sechser-* und *Vierer-*Ringen als Strukturmotiv.

**Tabelle 5.5:** Ausgewählte Atomabstände/Å in Ba<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>12</sub>N<sub>2</sub>, Standardabweichungen in Klammern.

Atom	Abstand
Ba1-O2 (6x)	2,744(3)
Ba2-O1 (3x)	3,199(3)
Ba2-O2 (3x)	2,819(3)
Ba2-O2 (3x)	2,902(3)
Ba2-N1 (1x)	2,997(6)
Si1-O2 (1x)	1,587(3)
Si1-O1 (1x)	1,649(3)
Si1-O1 (1x)	1,650(4)
Si1-N1 (1x)	1,735(2)

Zwischen den Tetraederschichten bilden die Ba<sup>2+</sup>-Ionen (Wyckoff-Lagen 1*a* und 2*d*) in der (001)-Ebene eine ebenfalls leicht gewellte, hexagonale Schicht aus. Die beiden kristallographisch unterschiedlichen Metallpositionen sind 6- bzw. 7-fach von Sauerstoff und Stickstoff koordiniert (siehe Abbildung 5.6). Dabei bilden hauptsächlich die terminalen O-Atome die Koordinationssphäre der Schweratome aus. Die Sauerstoffatome



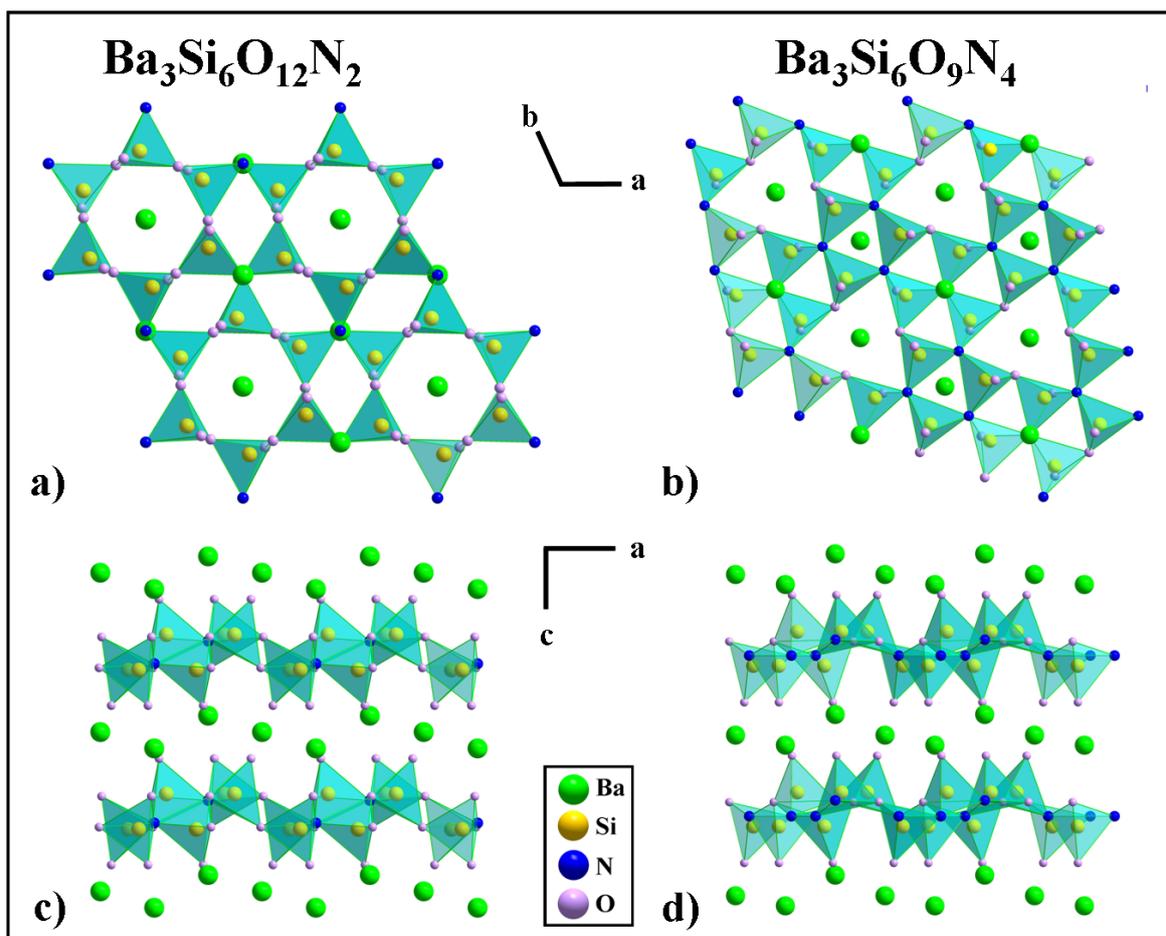
**Abbildung 5.4:** Kristallstrukturen von a)  $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2$ , b)  $\beta\text{Si}_3\text{N}_4$ , Blickrichtung entlang [010]; c)  $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_9\text{N}_4$ , d)  $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ , Blickrichtung entlang [001].

**Tabelle 5.6:** Ausgewählte Winkel/° in  $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2$ , Standardabweichungen in Klammern.

Atom	Winkel	Atom	Winkel
Si1-N1-Si1	117,40(11)	O2-Si1-O1	115,19(16)
O1-Si1-N1	105,30(12)	O2-Si1-O1	111,47(17)
O2-Si1-N1	112,9(2)	O1-Si1-O1	104,77(18)
O1-Si1-N1	106,4(2)	Si1-O1-Si1	132,42(19)

um Ba1 bilden ein trigonales Antiprisma, das ebenso als verzerrtes Oktaeder mit sechs gleichen Abständen ( $\text{Ba1}^{[6]}-\text{O} = 2,74 \text{ \AA}$ ), jedoch nicht allen Winkeln gleich  $90^\circ$ , beschrieben werden kann. Die Koordinationssphäre um Ba2 ( $\text{Ba2}^{[7]}-\text{O}/\text{N} = 2,81 - 3,19 \text{ \AA}$ ) kann als gekapptes, verzerrtes Oktaeder bezeichnet werden (siehe Abbildung 5.6).

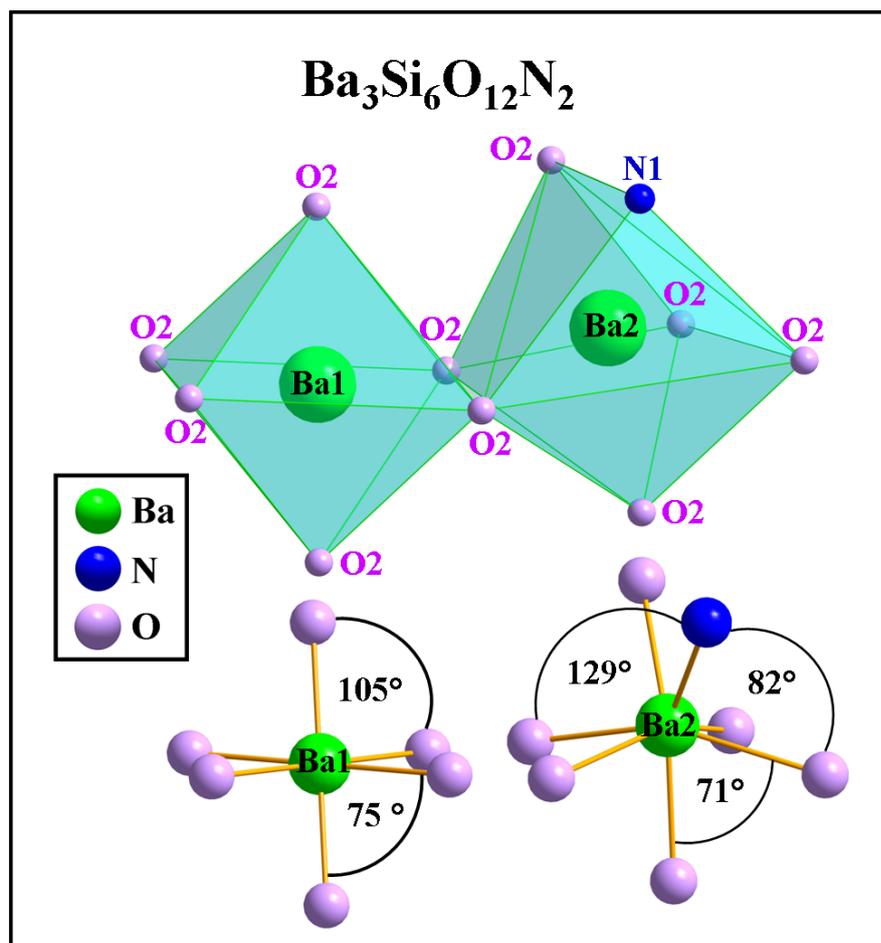
Die Koordinationspolyeder in  $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_9\text{N}_4$  [134] ( $\text{Ba1}^{[6]}-\text{O} = 2,69 - 2,82 \text{ \AA}$ ,  $\text{Ba2}^{[7]}-\text{O}/\text{N} = 2,70 - 3,16 \text{ \AA}$ ) weisen eine große Ähnlichkeit mit denen in  $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2$  auf (siehe Abbildung 5.7) und trotzdem zeigt nur  $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2$  exzellente Lumineszenzeigenschaften. *Mikami et al.* [367] vermuten, daß die schlechten Lumineszenzeigenschaften von  $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_9\text{N}_4$  [134] auf die längeren Ba-N-Abstände, sowie die kleinere Bandlücke und das somit tiefer liegende Leitungsband zurückzuführen sind.



**Abbildung 5.5:** Kristallstrukturen von a)  $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2$ , b)  $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_9\text{N}_4$ , Blickrichtung entlang [001]; c)  $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2$ , d)  $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_9\text{N}_4$ , Blickrichtung entlang [010].

#### 5.1.4 Untersuchung der Lumineszenzeigenschaften

Proben von  $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2$  wurden mit 2 mol %  $\text{Eu}^{2+}$  dotiert, um die Photolumineszenz zu untersuchen.  $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2$  weist aufgrund der  $4f^7(^8\text{S}_{7/2}) \rightarrow 4f^65d$  Absorption von  $\text{Eu}^{2+}$  im blauen bis grünen Spektralbereich eine intensiv grüne Farbe auf. Bei Bestrahlung mit Licht im nahen UV wird eine Emissionsbande im gesättigten Grünbereich bei  $\sim 527$  nm beobachtet. Das breite Band ermöglicht eine effiziente Anregung bei Wellenlängen unterhalb von 450 nm. Abbildung 5.8 zeigt die Anregungs- und Emissionsspektren von  $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ . Dieses Ba-Oxonitridosilicat weist einen außergewöhnlich schmalen Wert für die Halbwertsbreite (FWHM  $\sim 65$  nm) auf, der dem Wert von direkt emittierenden cyan-grünen LEDs entspricht und der Anwesenheit von nur einer hochsymmetrischen kristallographischen  $\text{M}^{2+}$ -Lage mit hoher Symmetrie und einem schmalen *Stokes-Shift* zugeschrieben wird.  $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$  besitzt einen *Stokes-Shift* von  $\sim 2600$   $\text{cm}^{-1}$ , der höher liegt als der Werte für  $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$  ( $1030$   $\text{cm}^{-1}$ ), aber deutlich niedriger als der *Stokes-Shift* von  $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$  ( $4740$   $\text{cm}^{-1}$ ) [164]. Aufgrund des kleineren Ionenradius im Vergleich zu  $\text{Ba}^{2+}$  sollte  $\text{Eu}^{2+}$  die verzerrt oktaedrische

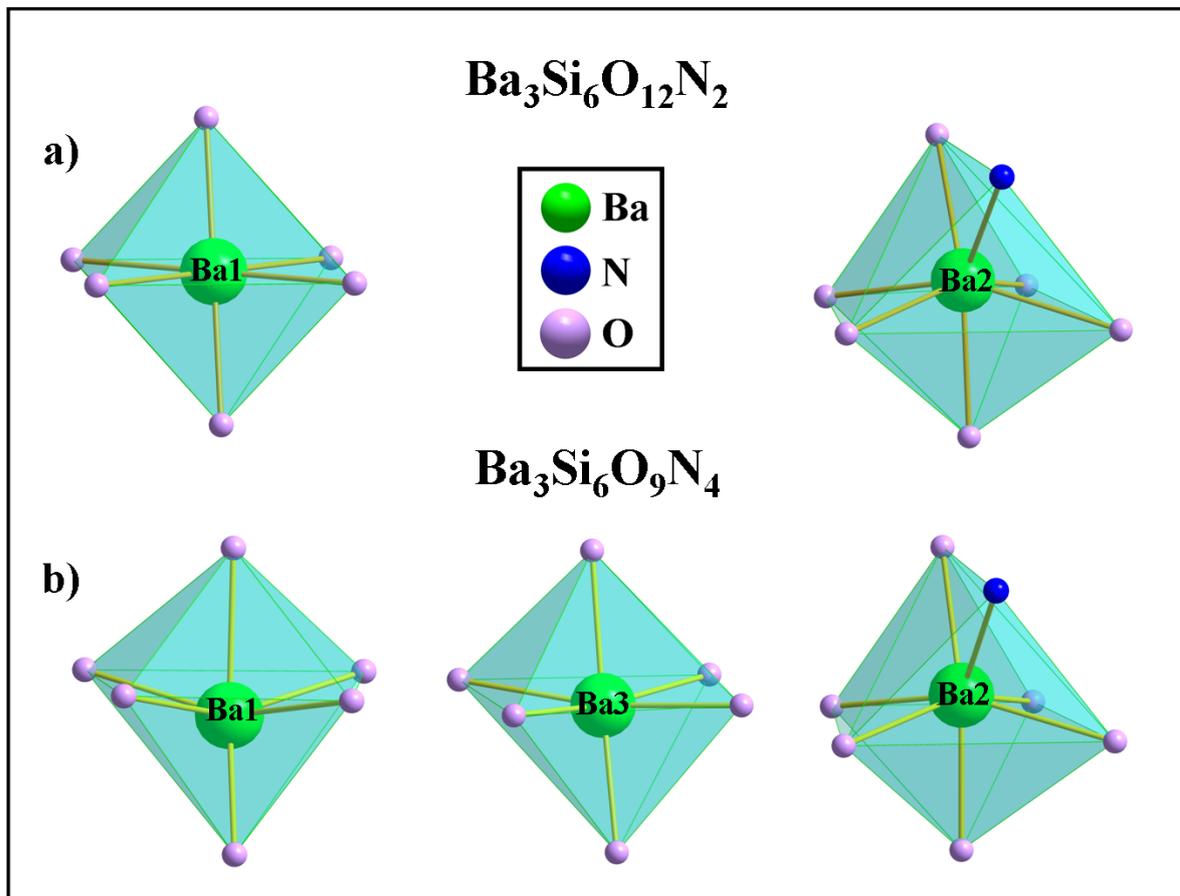


**Abbildung 5.6:** Koordinationssphäre der beiden kristallographisch unterschiedlichen Ba-Atome in  $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2$  mit den dazugehörigen Winkeln.

Ba1-Lage besetzen. *Mikami et al.* [367] schlagen jedoch vor, daß  $\text{Eu}^{2+}$  hauptsächlich die Ba2-Lage einnimmt.

## 5.2 $\text{BaSi}_4\text{O}_6\text{N}_2$ – neue Strukturen unter Hochdruck

Der Begriff Hexacelsian, ursprünglich nur die Bezeichnung für  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  (BAS) [359–361], umfaßt inzwischen auch die Verbindungen  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  [362, 363] und  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  [364, 365]. Die Klassifikation der Feldspate erfolgt in Orthoklas ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ) [376], Albit ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ) [377], Anorthit ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) [378] und Celsian ( $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) [379].  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  wird nochmal in Celsian (monoklin,  $I12/C1$ ) [379], Paracelsian (orthorhombisch,  $Pnam$ ) [380, 381] und Hexacelsian ( $\alpha$ -Hexacelsian, hexagonal, Tieftemperaturmodifikation;  $\beta$ -Hexacelsian, orthorhombisch, Hochtemperaturmodifikation) unterteilt. Die  $\alpha \rightarrow \beta$ -Transformation von Hexacelsian findet bei ca. 300 °C durch eine leichte Verschiebung der Atome aufgrund von thermischer Gitterexpansion statt [359, 382–384]. Diese Phasentransformation bedingt eine Volumenzunahme von



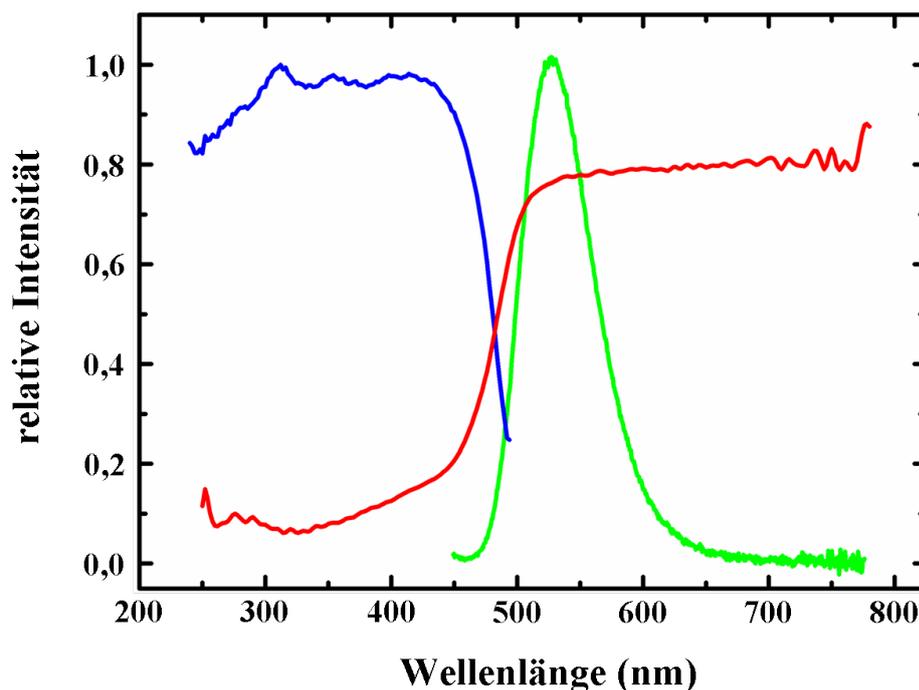
**Abbildung 5.7:** Die Koordinationspolyeder in a) Ba<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>12</sub>N<sub>2</sub> und b) Ba<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>9</sub>N<sub>4</sub>.

ca. 3 % und ist abhängig von den Synthesebedingungen und der thermischen Behandlung.

Während  $\alpha$ -Hexacelsian durch hexagonale Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>-Schichten charakterisiert ist, sind diese Doppelring-Schichten in  $\beta$ -Hexacelsian trigonal (pseudo-hexagonal) verzerrt, beeinflusst durch die vorherrschende Si<sup>4+</sup>/Al<sup>3+</sup>-Kationenordnung [385].

BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> zeichnet sich durch eine hohe Oxidationsbeständigkeit, hohen Schmelzpunkt, geringe lineare Dielektrizitätskonstante und einen geringen thermischen Ausdehnungskoeffizient aus [384]. Diese Eigenschaften machen BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> zu einem wichtigen Bestandteil in Keramiken, optischen Gläsern, glaskeramischen Produkten und keramischen Kompositmaterialien für Hochtemperaturanwendungen, aber auch als Substrat für elektrische Schaltplatinen [386]. (Ba/Sr)-Hexacelsiane können desweiteren mit kurzen Kohlenstoff- (carbon short fibers) [387] oder SiC-Fasern [388–390] verstärkt werden, um die mechanischen Eigenschaften und das Bruchverhalten zu verbessern. Weitere Einsatzmöglichkeiten sind Sialon/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-verstärkte BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>-Werkstoffe [361, 391, 392]. Hierdurch wird die  $\alpha \rightarrow \beta$ -Transformation zu höheren Temperaturen verschoben, und diese hochentwickelten, faserverstärkten Keramiken zeichnen sich durch exzellente mechanische Eigenschaften, wie hohe Bruchfestigkeit und eine dichte Struktur aus.

Dotiert mit Seltenerden läßt Ba-Hexacelsian sehr gute Tribolumineszenz-Eigenschaften erkennen, die bereits industriell verwertet werden, wie ein Patent über die Beschichtung

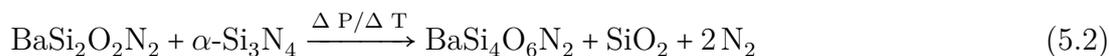


**Abbildung 5.8:** Anregungs- (blau), Reflektions- (rot) und Emissions- (grün) Spektrum von  $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ , 2 mol % ( $\text{Eu}^{2+}$ ).

von Golfbällen [393] beweist. Durch das Brechen des Kristalls entlang  $\{001\}$  aufgrund der Schichtstruktur zeigt Ba-Hexacelsian bei starker mechanischer Beanspruchung, je nach Dotierung, die Farben blau ( $\text{Ce}^{3+}$ ), rot ( $\text{Sm}^{2+}$ ) und grün ( $\text{Yb}^{2+}$ ) [394, 395]. Durch Hochdruck ist es nun gelungen, einen schon bekannten Strukturtyp auf eine neue Verbindungsklasse auszuweiten.

### 5.2.1 Synthese

Für die Hochdrucksynthese (12 – 15 GPa bei 900 – 1200 °C, siehe Anhang 11.2.8) wurde  $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  [139] (siehe Anhang 11.2.6) (mit verschiedenen Bariumoxosilicaten und  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  [314] als Nebenphasen) als Startmaterial eingesetzt (siehe Gleichung 5.2)



### 5.2.2 Röntgenographische Charakterisierung

#### 5.2.2.1 Rietveld-Verfeinerung des Strukturmodells anhand von Röntgenpulverdaten

Für die Strukturanalyse wurde zunächst ein Pulverdiffraktogramm mit einer Glaskapillare ( $\varnothing$  0,1 mm) an einem Pulverdiffraktometer STOE Stadi P (Mo- $\text{K}\alpha_1$ -Strahlung) in Debye-Scherrer Geometrie aufgenommen. Das Pulverdiffraktogramm ergab ein Produktgemenge aus einer unbekannt Phase,  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  [315] und  $\text{SiO}_2$  (je nach Druck

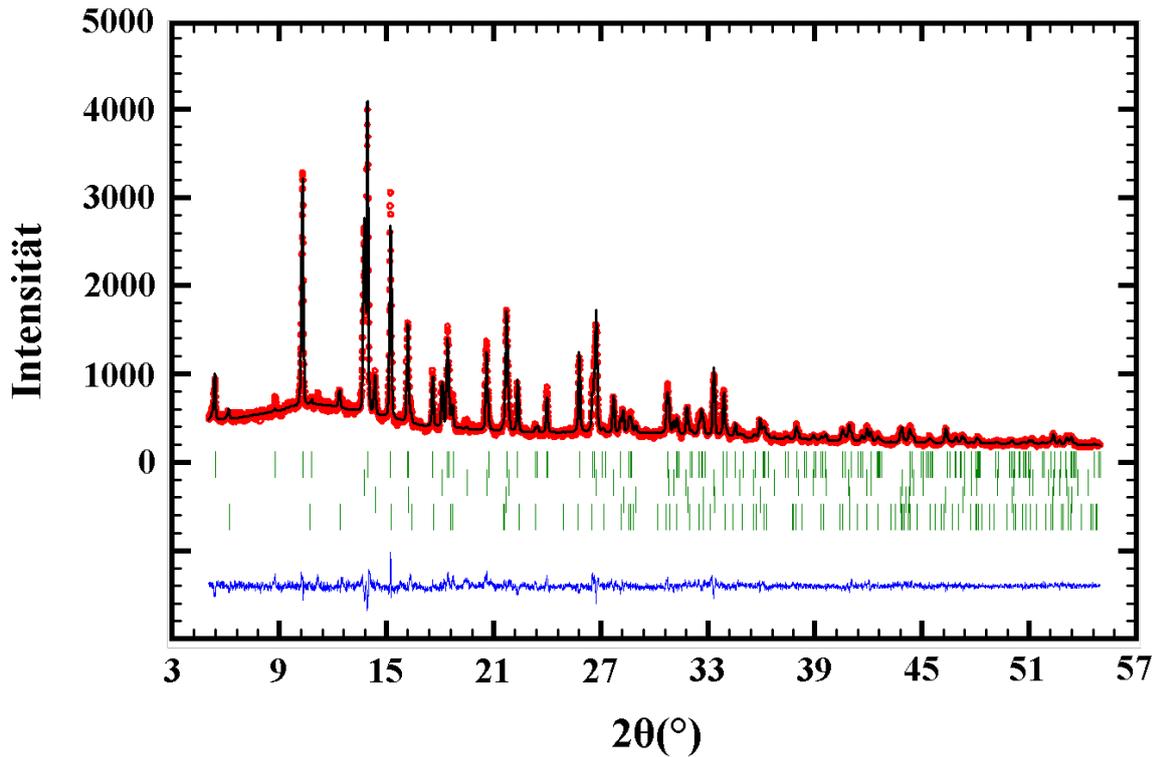
in der Modifikation Coesit [396] oder Stishovit [397–399]). Als Nebenprodukt konnten Spuren von Wolframcarbid, die von der Präparationsnadel herrühren, ausgemacht werden. Die Hochdrucksynthese ergab ein dunkelgraues Produkt, aus dem keine für eine Röntgenstrukturanalyse ausreichend großen Einkristalle isoliert werden konnten.

Die Reflexe der neuen Phase ließen sich bereits mit dem Programm STOE WinX-POW [273] mit den Gitterparametern  $a \sim 5,34 \text{ \AA}$  und  $c \sim 7,52 \text{ \AA}$  indizieren. Für eine weitere Charakterisierung wurden Messungen am Transmissionselektronenmikroskop (TEM, **T**ransmissionselektronen**m**ikroskop) an der TU Darmstadt durchgeführt. Mit elektronenmikroskopischer Feinbereichsbeugung (SAED) konnte für die neue Phase eine hexagonale Elementarzelle ohne zusätzliche Auslöschungsregeln ermittelt und die Gitterkonstanten mit  $a \sim 5,35 \text{ \AA}$  und  $c \sim 7,52 \text{ \AA}$  bestätigt werden.

Als Startmodell wurde die Kristallstruktur von  $\alpha$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> [400] mit der Raumgruppe  $P\bar{3}m1$  (Nr. 164) aufgrund der sehr ähnlichen Größe der Elementarzellen verwendet. Hierfür wurden nur die Si- und Ca-Lagen, die später mit Ba-Atomen besetzt wurden, in Betracht gezogen und die Struktur iterativ mittels Rietveld-Verfeinerung [275, 276] und Differenzfourieranalyse [401] optimiert. Hieraus konnte ein sinnvolles Strukturmodell mit den Gitterparametern  $a = 5,3512(2) \text{ \AA}$  und  $c = 7,5236(4) \text{ \AA}$  abgeleitet werden. Die Verfeinerung des Strukturmodells konvergierte allerdings nicht. Vielmehr wiesen die Schwankungen der Modellparameter in den einzelnen Verfeinerungszyklen darauf hin, daß im Vergleich zum korrekten Modell zu viele freie Parameter existieren. Hieraus resultieren starke Korrelationen zwischen Strukturparametern, die aufgrund einer zu niedrigen angenommenen Symmetrie als unabhängig angenommen werden, in Wirklichkeit aufgrund einer höheren Symmetrie aber miteinander gekoppelt sind. Deswegen wurde das Strukturmodell auf zusätzliche Symmetrieelemente hin geprüft. Ein detaillierter Blick auf die Struktur deutete die Möglichkeit einer sechszähligen Rotationsachse und zusätzlicher Spiegelebenen an, so daß nach Transformation in die Raumgruppe  $P6/mmm$  (Nr. 191) weitere Verfeinerungszyklen gestartet wurden. Dieses leicht modifizierte Modell ergab eine sehr gute Übereinstimmung zwischen berechnetem und simuliertem Pulverdiffraktogramm (siehe Abbildung 5.9) und eine bessere Konvergenz. Die Vermutung einer höher symmetrischen Raumgruppe für das korrekte Strukturmodell konnte somit bestätigt werden. Die isotropen Auslenkungsparameter wurden für alle Atome und für die verschiedenen Elemente unabhängig verfeinert. Die Standardabweichungen wurden gemäß Referenz [277] berechnet. Abbildung 5.9 zeigt das gemessene und simulierte Pulverdiffraktogramm mit dem Differenzprofil der Rietveld-Verfeinerung. In Tabelle 5.7 befinden sich die kristallographischen Daten und Details der Rietveld-Verfeinerung, Tabelle 5.8 zeigt die verfeinerten Lageparameter und die isotropen Auslenkungsparameter.

### 5.2.3 Kristallstrukturbeschreibung

Das hochkondensierte Ba-Oxonitridosilicat BaSi<sub>4</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub> stellt einen für Nitrido-/Oxonitridosilicate neuen Strukturtyp dar, nämlich den des Hexacelsians. Die Zuordnung von Sauerstoff und Stickstoff erfolgte gemäß der Paulingschen-Regeln [374] und *Liebau* [117], nach welchem der Strukturtyp des Hexacelsians von den unverzweigten Dop-



**Abbildung 5.9: BaSi<sub>4</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>:** Gemessenes (rot) und simuliertes (schwarz) Pulverdiffraktogramm ( $\lambda = 0,70926 \text{ \AA}$ ) mit dem Differenzprofil (blau) der Rietveld-Verfeinerung und den möglichen Reflexpositionen von BaSi<sub>4</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub> (obere Reihe), SiO<sub>2</sub> (Stishovit) (zweite Reihe),  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (dritte Reihe) und WC (vierte Reihe) als Nebenphasen.

pelschichtsilicaten nach der Formel  $\{uB, 2, 2_{\infty}^2\}[(Si_4^{[4]}O_2^{[2]}O_{8/2}^{[2]}N_2^{[2]})^{2-}]$  [117, 375] abgeleitet werden kann. Diese unverzweigten Doppelschichten sind in der Literatur bereits für die Hochtemperaturphasen der Feldspatverbindungen  $MA_2Si_2O_8$  ( $M = Ca, Sr, Ba$ ) [359–365] bekannt.

Aufgebaut ist die Struktur des Hexacelsians aus eckenverknüpften SiO<sub>3</sub>N-Tetraedern, die Doppelschichten ausbilden (siehe Abbildung 5.10). Die Tetraeder sind über drei Ecken verknüpft und bilden so eine hexagonale Schicht, in der alle Tetraederspitzen in dieselbe Richtung zeigen. Über die apikalen Atome der Einzelschichten, bei BaSi<sub>4</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub> die Stickstoffatome, werden diese Lagen zu Doppelschichten verknüpft. Entlang [001] bestimmen *Sechser*-Ringe aus eckenverknüpften SiO<sub>3</sub>N-Tetraedern (siehe Abbildung 5.11) als fundamentale Baueinheit (FBU) [373] das Erscheinungsbild, was zu einem Kondensationsgrad  $\kappa = n(Si) : n(O, N) = 0,5$  für die Substruktur  $[Si_4O_6N_2]^{2-}$  führt. Sowohl Sauerstoff (O<sup>[2]</sup>) als auch Stickstoff (N<sup>[2]</sup>) liegt hier nur zweifach verbrückend vor, im Gegensatz zu den meisten Nitrido- und Oxonitridosilicaten, bei denen der Stickstoff N<sup>[3]</sup> auch dreifach verbrückend vorkommt.

Während im Hexacelsian nur *Sechser*-Ringe gefunden werden, weisen verwandte Ba-Oxonitridosilicate wie z.B. Ba<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>12</sub>N<sub>2</sub> [369], Ba<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>9</sub>N<sub>4</sub> [134] und BaSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> [139] je nach Symmetrie eine Kombination aus *Sechser*- und *Vierer*- bzw. *Dreier*-Ringen (siehe Abbildung 5.5a,b) auf oder bestehen nur aus *Dreier*-Ringen. Die Si-O<sup>[2]</sup>-/Si-N<sup>[2]</sup>-

**Tabelle 5.7:** Kristallographische Daten und Details der Rietveld-Verfeinerung von BaSi<sub>4</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, Standardabweichungen in Klammern.

Summenformel	BaSi <sub>4</sub> O <sub>6</sub> N <sub>2</sub>
Molare Masse/g · mol <sup>-1</sup>	373,67
Kristallsystem	hexagonal <i>P</i>
Raumgruppe	<i>P6/mmm</i> (Nr. 191)
Gitterparameter/Å	<i>a</i> = 5,3512(2) <i>c</i> = 7,5236(4)
Zellvolumen/Å <sup>3</sup>	186,573(5)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	1
Diffraktometer	STOE Stadi P
Strahlung/Å	Mo-Kα <sub>1</sub> (λ = 0,70926)
Monochromator	Ge 111
Temperatur/K	293
Meßbereich (2Θ)/°, Schrittgröße/°	5 ≤ 2Θ ≤ 65, 0,01
Strukturverfeinerung	Rietveld-Verfeinerung, Fullprof
Untergrundanpassung	18 feste Untergrundpunkte
Profilfunktion	Pseudo-Voigt (Nr.7)
<i>R</i> <sub>Bragg</sub>	6,26
GoF	1,4
χ <sup>2</sup>	1,85

**Tabelle 5.8:** Verfeinerte Atomkoordinaten/Å und isotrope Auslenkungsparameter *U*<sub>iso</sub>/Å<sup>2</sup>, Standardabweichungen in Klammern.

Atom	Wyck.	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	s.o.f.	<i>U</i> <sub>iso</sub>
<b>Ba1</b>	1 <i>a</i>	0	0	0	0,871(2)	0,0257(10)
<b>Ba2</b>	1 <i>b</i>	0	0	0	0,129(2)	0,0257(10)
<b>Si1</b>	4 <i>h</i>	1/3	2/3	0,2866(5)	1,0	0,0180(14)
<b>O2</b>	6 <i>i</i>	1/2	0	0,2064(9)	1,0	0,014(2)
<b>N1</b>	2 <i>d</i>	1/3	2/3	1/2	1,0	0,014(2)

Abstände in BaSi<sub>4</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub> liegen bei 1,65 bzw. 1,60 Å und somit im üblichen Bereich, sowohl für Hexacelsian, als auch für verwandte Ba-Oxonitridosilicate (BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> [359]: Si-O<sup>[2]</sup>=1,65/1,66 Å, Ba<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>12</sub>N<sub>2</sub> [369]: Si-O/N = 1,59 – 1,73 Å, Si-O<sup>[2]</sup>: 1,61 – 1,71 Å, Ba<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>9</sub>N<sub>4</sub> [134]: Si-O/N = 1,60 – 1,75 Å, Si-O<sup>[2]</sup>: 1,65 Å). Die (O,N)-Si-(O,N)-Bindungswinkel variieren im Bereich von 107 – 111° und stimmen somit sehr gut mit denen in BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> [359] (107 – 111°), Ba<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>12</sub>N<sub>2</sub> [369] (103 – 116°) und Ba<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>9</sub>N<sub>4</sub> [134] (103 – 114°) überein. Der Si-N-Si-Bindungswinkel nimmt mit 180° einen ungewöhnlich großen Wert an [117, 362, 402], was jedoch durch die Struktur mit seinen gegenüberliegenden Tetraedern bedingt ist und somit auch in BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> [359] und den anderen Verbindungen mit Hexacelsianstruktur der Fall ist. Weitere Atomabstände und Winkel sind in den Tabellen 5.9 und 5.10 zusammengefaßt.

Die Ba<sup>2+</sup>-Ionen befinden sich in den Kanälen der *Sechser*-Ringe entlang [001] und sind fehlgeordnet auf zwei Lagen verteilt. Die hauptsächlich besetzte Lage (Wyckoff-

Lage 1a) befindet sich zwischen den Doppelschichten (siehe Abbildung 5.12a) und bildet eine *Zwölfer*-Koordinations (Ba1<sup>[12]</sup>-O: 3,09 Å) ausschließlich mit Sauerstoffatomen. Die geringfügig besetzte hingegen (Wyckoff-Lage 1b) ist innerhalb der Doppelschichten (siehe Abbildung 5.12b,c) gelegen und durch eine *Sechser*-Koordinations (Ba2<sup>[6]</sup>-N = 3,08 Å) mit Stickstoffatomen gekennzeichnet. Beide Ba-O-Abstände nehmen in BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> [359] (Ba1<sup>[12]</sup>-O: 2,88 Å), Ba<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>12</sub>N<sub>2</sub> [369] (Ba<sup>[6]</sup>/ Ba<sup>[7]</sup>-O/N = 2,74 – 3,19 Å) und Ba<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>9</sub>N<sub>4</sub> [134] (Ba1<sup>[6]</sup>/Ba<sup>[7]</sup>-O/N = 2,69 – 3,16 Å) ähnliche Werte an.

Zusätzlich erfolgte eine Überprüfung des Strukturmodells mit gitterenergetischen Berechnungen nach dem MAPLE-Konzept [305–309]. Diese bestätigt die Zuordnung der Sauerstoff- und Stickstoffatome. Die Summe der Gesamt-MAPLE-Werte aus BaSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> und SiO<sub>2</sub> stimmt mit den partiellen MAPLE-Werten von BaSi<sub>4</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub> überein (siehe Tabelle 5.11).

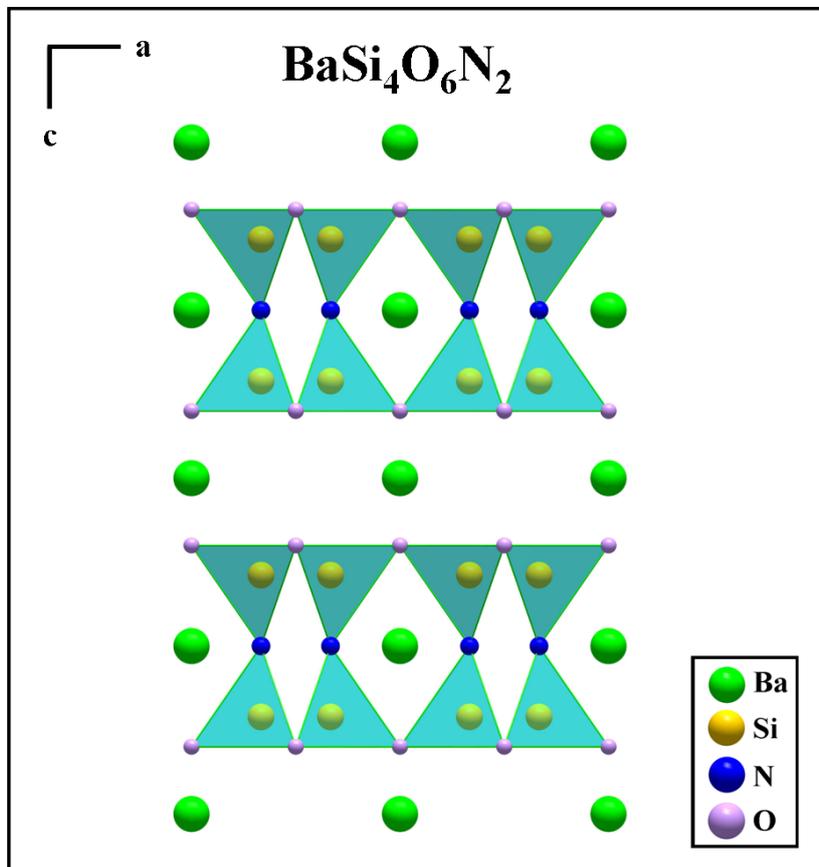
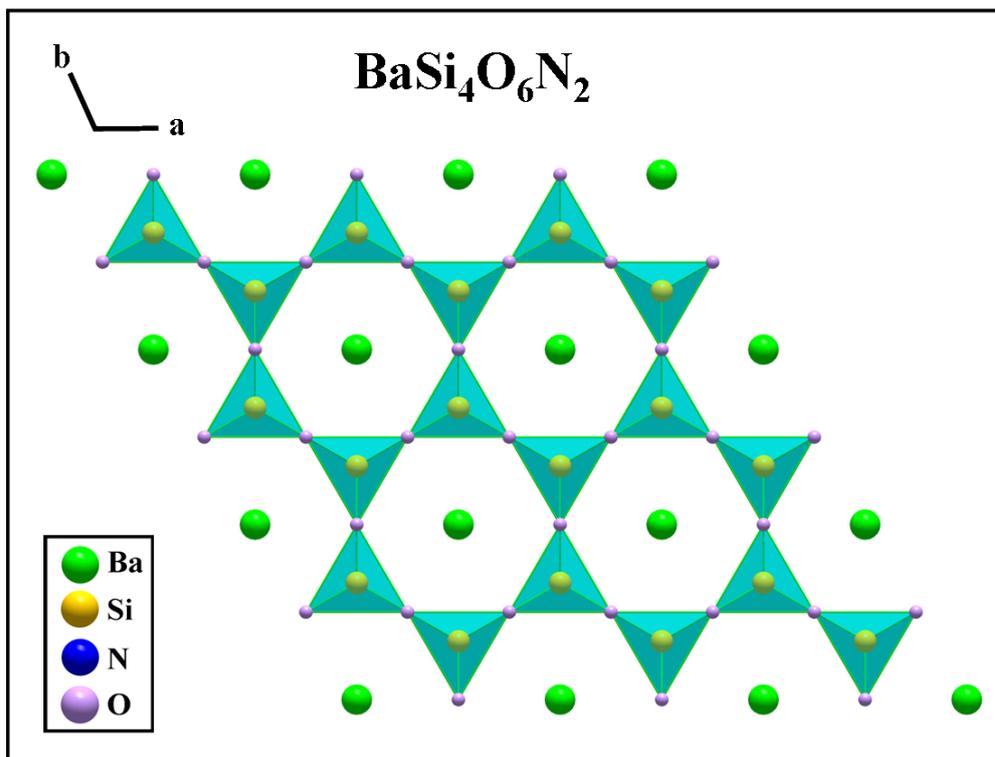


Abbildung 5.10: Kristallstruktur von BaSi<sub>4</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>.

### 5.3 *Ex situ* und *in situ* Hochdruck- und Hochtemperaturverhalten von Ba<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>12</sub>N<sub>2</sub> und BaSi<sub>4</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>

*In situ* Hochdruck- und Hochtemperaturuntersuchungen von lumineszierenden Materialien haben sich als sehr sinnvolle Methode erwiesen, um den Herstellungs- und Sin-



**Abbildung 5.11:** Tetraederschichten in  $\text{BaSi}_4\text{O}_6\text{N}_2$  mit *Sechser*-Ringen als Strukturmotiv.

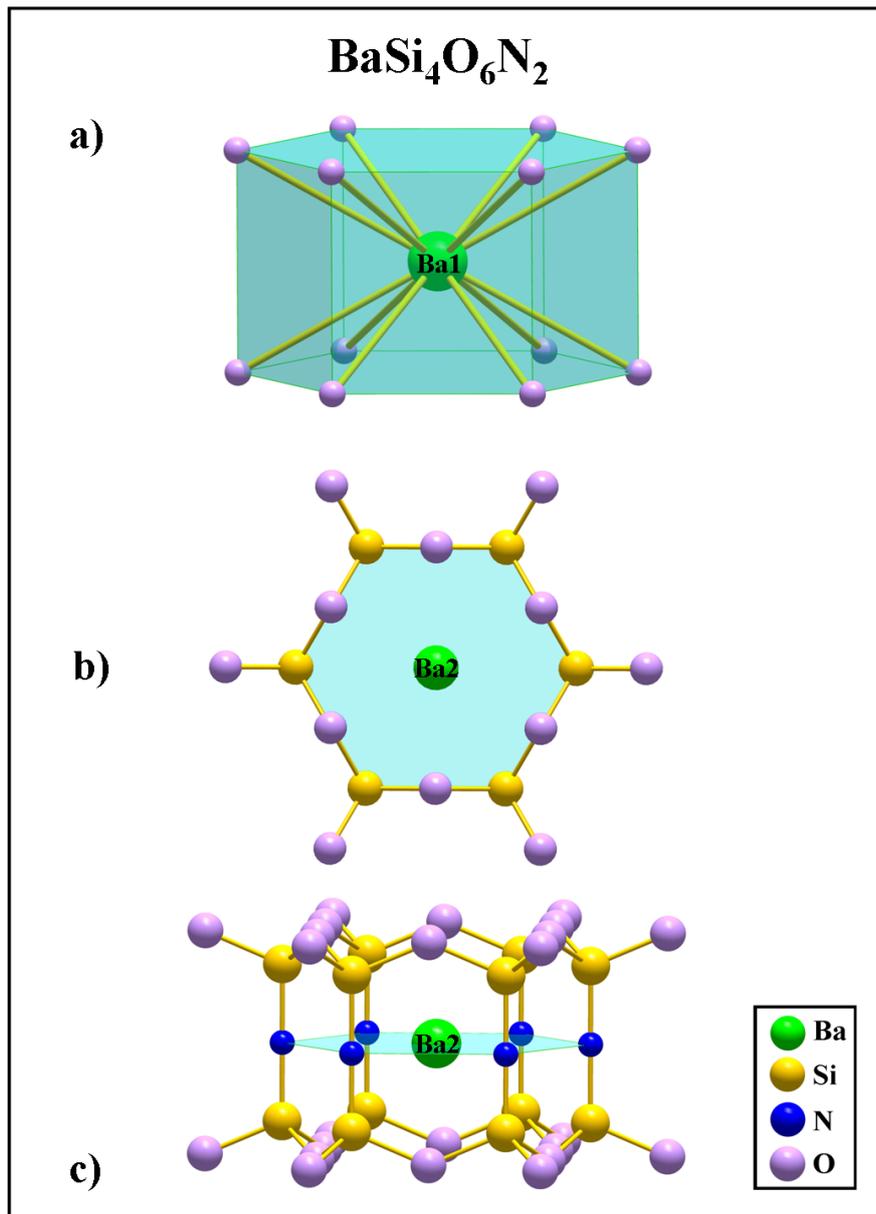
**Tabelle 5.9:** Ausgewählte Atomabstände/Å in  $\text{BaSi}_4\text{O}_6\text{N}_2$ , Standardabweichungen in Klammern.

Atom	Abstand
Ba1-O2 (12x)	3,094(3)
Ba2-N1 (6x)	3,0895(1)
Si1-O2 (3x)	1,658(3)
Si1-N1 (1x)	1,606(4)
O2-N1 (2x)	2,695(6)

**Tabelle 5.10:** Ausgewählte Winkel/° in  $\text{BaSi}_4\text{O}_6\text{N}_2$ , Standardabweichungen in Klammern.

Atom	Winkel
N1-Si1-O1	111,29(2)
N1-Si1-O2	111,3(4)
O2-Si1-O2	107,59(14)
Si1-O2-N1	103,70(17)
O2-N1-O2	110,0(4)
O2-N1-O2	59,54(17)
Si1-N1-Si1	180,0(4)
Si1-O2-Si1	137,42(14)

terprozeß von (Oxo-)Nitridosilicat-Phosphoren zu optimieren. Zur umfassenden Analyse des Phasenverhaltens von  $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2$  wurden *ex situ* und *in situ* Studien im Bereich von 0,15 bis 18 GPa bei Temperaturen von 100 bis 1500 °C vorgenommen. *Ex situ* Untersuchungen von in der Multianvil-Pressen HP-/HT-behandelten Proben (9 – 18 GPa, 800 – 1200 °C) bei Normalbedingungen zeigten an, daß  $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2$  oberhalb von 14 GPa wohl nicht stabil ist. Neben  $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2$  wurden im Pulverdiffraktogramm kleine Mengen von  $\alpha$ - und  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  gefunden. Mit steigendem Druck erhöhte sich auch der Anteil von  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Dieses Phänomen wird später in Kapitel 7 ausführlich



**Abbildung 5.12:** BaSi<sub>4</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>: a) Koordinationspolyeder von Ba1, b) und c) Koordinationssphäre von Ba2.

diskutiert werden. *In situ* Hochdruckexperimente am Synchrotron (MAX80, Strahllinie F2.1 Desy/HASYLAB, Hamburg) bestätigten die gefundene Instabilität. Oberhalb von bereits 0,15 GPa wurde bei Zimmertemperatur eine Zersetzung in das verwandte Ba-Oxonitridosilicat BaSi<sub>4</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub> beobachtet. Dies legt die Vermutung nahe, daß die Bildung zumindest einer amorphen Phase sehr wahrscheinlich ist, da im Pulverdiffraktogramm keine weitere kristalline Phase und vor allem kein Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> detektiert werden konnte. Die Menge an kristallinem BaSi<sub>4</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub> nahm mit Druckerhöhung im Vergleich zum restlichen Ba<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>12</sub>N<sub>2</sub> zu. Bei 9 GPa zeigt die Probe deutliche Anzeichen von Amorphisierung, die sich jedoch nach Druckabbau reversibel zurückbildet.

**Tabelle 5.11:** Madelung-Anteil der Gitterenergie in  $\text{BaSi}_4\text{O}_6\text{N}_2$ . Alle Werte sind in [kJ/mol] angegeben.

Atom	$\text{Ba}^{2+}$	$\text{Si}^{4+}$	$(\text{O}^{[2]})^{2-}$	$(\text{N}^{[2]})^{3-}$
MAPLE	1495	9737	2858	5415
<b>Gesamt MAPLE (<math>\text{BaSi}_4\text{O}_6\text{N}_2</math>) exp.</b>				68409
<b>Gesamt MAPLE (<math>\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2 + 2\text{xSiO}_2</math>) theoret.</b>				69121
<b>Abweichung <math>\Delta</math></b>				0,42%

Typische partielle MAPLE-Werte [in kJ/mol]:  $\text{Ba}^{2+}$ :1500 – 2000,  $\text{Sr}^{2+}$ :1500 – 2000,  $\text{Si}^{4+}$ :9000 – 10200,  $(\text{O}^{[2]})^{2-}$ :2400 – 2900,  $(\text{O}^{[1]})^{2-}$ :2050 – 2800,  $\text{N}^{[2]3-}$ :4000 – 6000 [327].

Bei Normaldruck zeigte das Reflexbild wieder hauptsächlich  $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2$ , auch wenn kleine Spuren von  $\text{BaSi}_4\text{O}_6\text{N}_2$  noch sichtbar waren. Daraus kann geschlossen werden, daß die druckinduzierte Umwandlung von  $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2$  in  $\text{BaSi}_4\text{O}_6\text{N}_2$  größtenteils, aber nicht vollständig reversibel ist. Die gleiche Umwandlung wurde auch bei Experimenten mit hohen Temperaturen beobachtet. Aus Stabilitätsgründen mußte der Borepoxidharzwürfel mit einem Druck von  $\sim 0,15$  GPa gestützt werden. Die relative Menge von  $\text{BaSi}_4\text{O}_6\text{N}_2$  erhöhte sich schrittweise von 100 bis 1500 °C. Zusätzlich wurden oberhalb von 1200 °C zwei weitere Zersetzungsprodukte beobachtet:  $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  und  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ . Die druck- und temperaturbedingten Umwandlungen von  $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2$ , wie sie unter *in situ* Bedingungen beobachtet wurden, stimmen soweit mit denen der *ex situ* untersuchten HP-/HT-behandelten Proben überein.

Die Bildung von  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ , entweder durch die Behandlung bei hohen Temperaturen ( $> 1200$  °C) oder durch die Druckeinwirkung (bei niedrigeren Temperaturen), dürfte entweder auf die Instabilität von  $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2$  oder auf die Auskristallisierung von ursprünglich amorphem und deshalb im Pulverdiffraktogramm nicht detektierbarem  $\text{Si}_3\text{N}_4$  zurückzuführen sein.



## 6 Hochdruckverhalten der binären Nitride $M_3N_2$ ( $M = Ca, Mg$ )

Hochdruck ist die Methode der Wahl, wenn es um die Entdeckung superharter Materialien [403] und vielversprechender neuer Phasen geht. Mit der ersten Hochdrucksynthese von Diamant 1953 [14–16] gelang der Durchbruch für die Entwicklung der Hochdruckforschung, der die Suche nach neuen Materialien initiierte [8]. Die nachfolgende Synthese von c-BN [18–20] wurde als Meilenstein in der Entdeckung superharter Materialien angesehen und regte das wachsende Interesse an diesem Forschungsgebiet weiter an.

Die Forschung bezüglich neuer Hochdruckphasen von Elementen (wie z.B. Bor [23–25, 404], Na [60], Au [61]) und Verbindungen mit außergewöhnlichen Eigenschaften wie z.B. Supraleitung unter sehr hohen Drücken [37, 52, 53] steht im Mittelpunkt des Interesses.

Wegen der großen anwendungstechnischen Bedeutung der Siliciumnitrid-Keramiken  $\alpha$ - und  $\beta$ - $Si_3N_4$  [314] in der Industrie dienten die angestellten Hochdruckuntersuchungen an  $Si_3N_4$  nicht nur der Grundlagenforschung, sondern waren größtenteils materialwissenschaftlich motiviert. Das Verhalten von binären Nitriden unter extremen Bedingungen [7] hat sich als bedeutendes Forschungsgebiet seit der Entdeckung von  $\gamma$ - $Si_3N_4$  [66, 67] herauskristallisiert. Ebenso gewinnt das Erforschen des Hochdruck-/Hochtemperaturverhaltens der Übergangsmetallnitride ( $MeN_2$ ,  $Me = Pt, Ir, Os$ ) [405–409] aufgrund derer besonderen Materialeigenschaften (extreme Härte, Anwendung als Halbleiter, Oberflächenbeschichtungen) immer mehr an Bedeutung.

Nitride mit Spinellstruktur ( $\gamma$ - $M_3N_4$ ,  $M = Si, Ge, Sn$ ) [66, 67, 73–76] zeichnen sich durch eine deutlich Zunahme der Koordinationszahl am Silicium aus, was sich z.B. in einer außergewöhnlichen Härte des Materials äußert. Während  $\alpha$ - und  $\beta$ - $Si_3N_4$  ausschließlich aus  $SiN_4$ -Tetraedern aufgebaut sind, liegen in  $\gamma$ - $Si_3N_4$  zwei Drittel der Siliciumatome sechsfach ( $Si^{[6]}$ ) koordiniert vor.

Mit den Verbindungen  $M_3N_4$  ( $M = Hf, Zr$ ) [77] setzt sich die Reihe der Nitride mit vielversprechenden Materialeigenschaften und ihren möglichen Anwendungen als verschleißfeste Werkstoffe [77–79] fort. Eine weitere Besonderheit der  $M_3N_4$ -Nitride ( $M = Hf, Zr$ ) [77] ist, daß sie in der  $Th_3P_4$ -Struktur, die bis dahin für binäre Nitride noch nicht beobachtet worden war, auskristallisieren. Die **Anti**-/ $Th_3P_4$ -Struktur, die auch für die neue Hochdruckphase von  $Ca_3N_2$  gefunden wurde, zeichnet sich durch eine Vielzahl von Charakteristika [410, 411] aus und wird auch als Kandidatstruktur für Supraleitung [412, 413] gehandelt. Die Ergebnisse von *Zerr et al.* [77] wurden durch DFT-Rechnungen [82] unterstützt und veranschaulichen das erhebliche Potential der Nitridverbindungen.  $\alpha$ - $C_3N_4$  wurde jedoch noch nicht gefunden [100], sondern nur theoretisch vorausgesagt, während erst kürzlich ein neues binäres Tantalnitrid im  $U_2S_3$ -

Strukturtyp [81] durch Hochdrucksynthese realisiert werden konnte. Das Hochdruckverhalten der binären Nitride ist somit sehr vielfältig und oft, im Rahmen des angewendeten Verfahrens, weit weniger berechenbar als erwartet.

$\alpha$ - $Ca_3N_2$  [414] kommt in zahlreichen industriellen Anwendungen, wie z.B. als Precursor für die Herstellung von seltenerdotierten Phosphoren für LEDs [415], als Katalysator für die Kristallisation von c-BN [18–20], als Zusatz in der Stahlproduktion [416] und als Gaserzeugungsagens in Airbags [417] zum Tragen. Desweiteren wurde das System  $Ca_3N_2$ -CaNH [418, 419] als aussichtsreicher Wasserstoffspeicher untersucht. Das gelbe HT- $Ca_3N_2$  [420], ursprünglich für  $\gamma$ - $Ca_3N_2$  gehalten, ist nun als Calciumcyanamid  $Ca_4[CN_2]N_2$  [64] identifiziert worden. Zusätzliche Phasen wurden für Calciumpernitride [421, 422] gehalten und auch die Existenz einer orthorhombischen Hochdruck-/Hochtemperaturphase [423] wurde postuliert. Die neue Tieftemperaturphase  $\beta$ - $Ca_3N_2$  [424], wie auch der Einsatz von  $\alpha$ - $Ca_3N_2$  als Startmaterial für die Synthese von multinären Nitriden [425] belegen das aktuelle Interesse an der Erforschung der binären Erdalkalinitride.

Der Stellenwert einer  $Ca_3N_2$ -Hochdruck-Modifikation ist somit nicht nur wissenschaftlichem Interesse geschuldet, sondern auch von wirtschaftlicher Relevanz.

Bis jetzt existieren nur theoretische Berechnungen von *Römer et al.* [88, 90], die mehrere, bis jetzt noch unbekannte Hochdruckphasen von  $Ca_3N_2$  voraussagen (siehe Abbildung 6.1). Als Strukturmodell für die DFT-Rechnungen wurde das Hochdruckverhalten von Korund zugrunde gelegt. Prognostiziert wurden folgende neue Phasen: eine **Anti**- $Rh_2O_3$ -II-Struktur für  $\gamma$ - $Ca_3N_2$  bei 5 GPa, ein  $\delta$ - $Ca_3N_2$  bei 10 GPa mit einer monoklinen B-Sesquioxid-Struktur, ein  $\varepsilon$ - $Ca_3N_2$  bei 27 GPa mit einer trigonalen A-Sesquioxid-Struktur und schließlich bei 38 GPa ein  $\lambda$ - $Ca_3N_2$  mit einer **Anti**-Postperowskit-Struktur. Die Verwandtschaft von  $\alpha$ - und  $\beta$ - $Ca_3N_2$  mit den **Anti**-Strukturen verschiedener Sesquioxide motivierte somit die Suche von *Römer et al.* [88–90] nach möglichen Hochdruckphasen des Calciumnitrids. Diese umfassende Studie wurde als Anlaß für die detaillierten Untersuchungen des Hochdruckverhaltens von  $Ca_3N_2$  genommen.

## 6.1 $\gamma$ - $Ca_3N_2$ – eine neue Hochdruck-Modifikation im **Anti- $Th_3P_4$** -Typ

Die neue Hochdruck-Modifikation  $\gamma$ - $Ca_3N_2$  ist das erste binäre Nitrid, das der vielfältigen **Anti- $Th_3P_4$** -Familie mit ihren vielen unterschiedlichen Zusammensetzungen, wie z.B. den  $A_3B_4$ -Verbindungen ( $A = La, Ce, Pr, Nd, Tb, Dy, Ho, B = Ge, Sb, Bi$ ) [426],  $Rb_4O_6$  [427] und  $Pu_2C_3$  [428] angehört. Dieser Strukturtyp zeichnet sich durch eine ganze Bandbreite von Eigenschaften [410, 411], vom Isolator [429] über den metallischen Leiter [429, 430] bis hin zum Supraleiter [412, 431, 432], aus.

Leerstellenkonzentrationen und Phänomene der Ladungsordnung sind in der Literatur [433] ebenfalls ausführlich diskutiert worden.

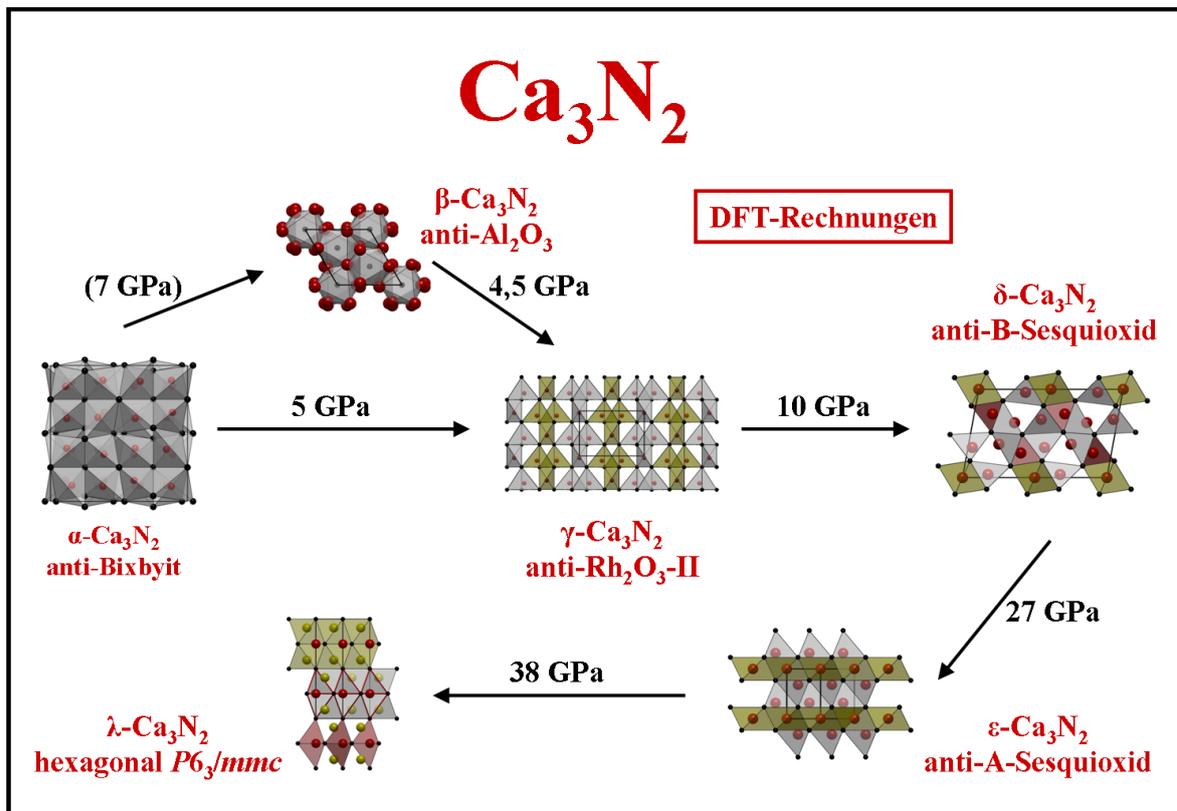


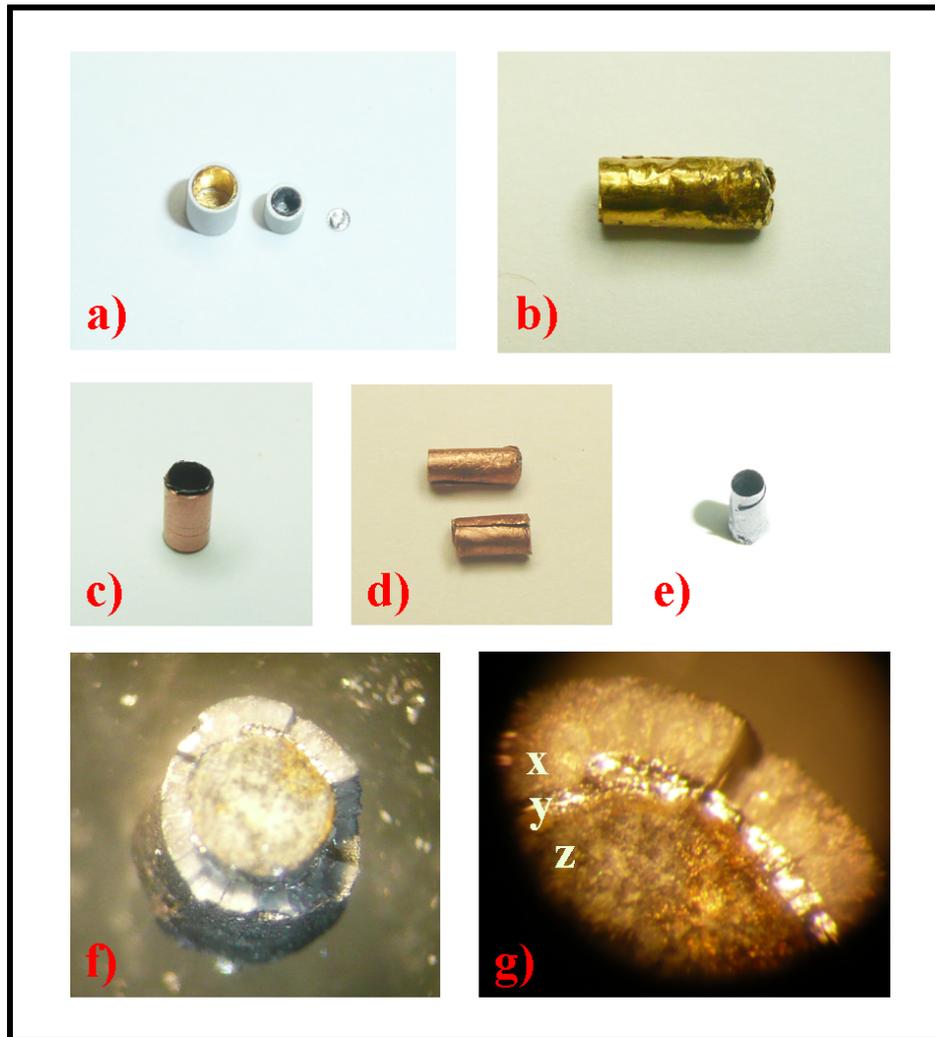
Abbildung 6.1: Die für  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  berechneten Hochdruckphasen nach Referenz [90].

### 6.1.1 Hochdrucksynthese

Ausgehend von den von Höhn synthetisierten Normaldruck-Modifikation  $\alpha\text{-Ca}_3\text{N}_2$  und  $\beta\text{-Ca}_3\text{N}_2$  (siehe Anhang 11.2.9) wurde die Hochdruckphase  $\gamma\text{-Ca}_3\text{N}_2$  gemäß Gleichung 6.1 in der Multianvil-Pressen [10, 174, 175] bei Drücken zwischen 8 und 18 GPa und Temperaturen bis 1200 °C synthetisiert (siehe Anhang 11.2.10).



In einer energiedispersiven röntgenspektroskopischen Analyse wurden nur Ca und N nachgewiesen (in Atom %: Ca 25,2; N 9,7; Mittelwert aus drei Messungen). Aufgrund der extremen Luftempfindlichkeit sowohl des Edukts als auch des Produkts (siehe Abbildung 6.2f,g) mußte die komplette Präparation in Argon-Atmosphäre durchgeführt werden. Eine weitere experimentelle Herausforderung stellte die schon in Kapitel 6.1 beschriebene Fähigkeit von  $\alpha\text{-Ca}_3\text{N}_2$  dar, als Katalysator für die Kristallisation von c-BN [18–20] zu wirken, was zu immer wiederkehrenden „Blowouts“ führte. Diese Reaktion konnte nur durch Separation der beiden Reaktanden behoben werden, was durch das Auskleiden der BN-Tiegel mit Metallfolie (z.B. Au, Ta, Cu) bewerkstelligt wurde (siehe Abbildung 6.2a-e).



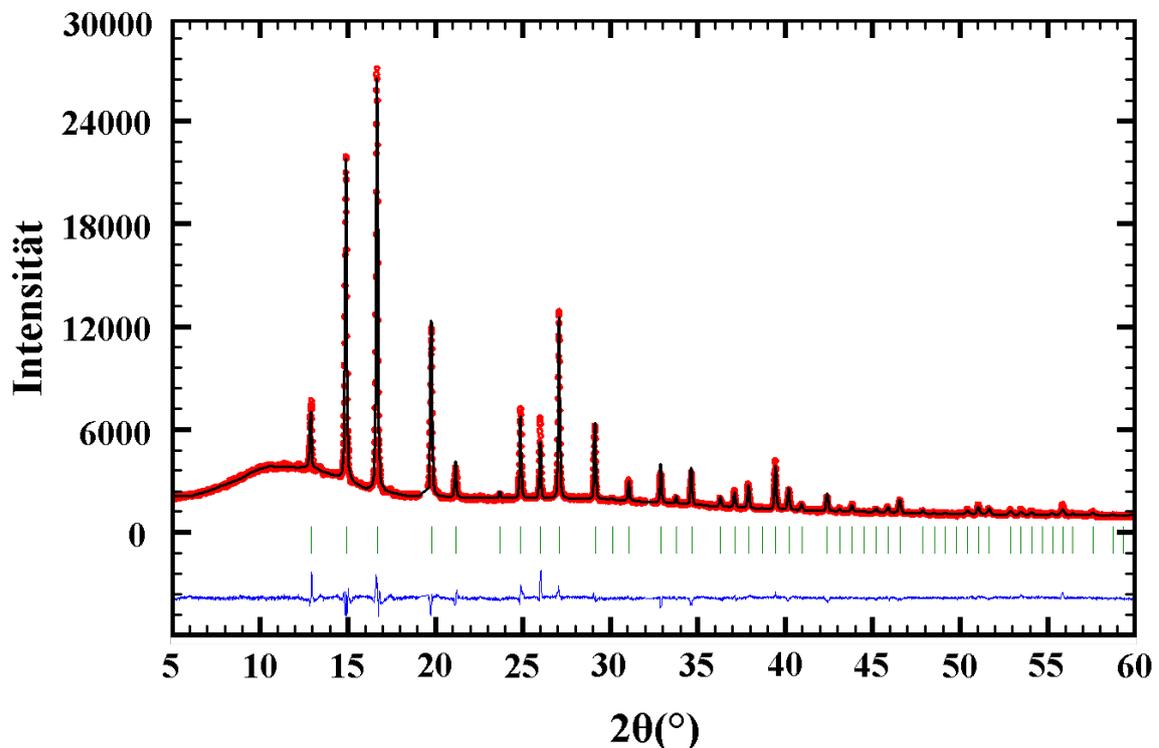
**Abbildung 6.2: Probenpräparation für die Synthese von  $\gamma\text{-Ca}_3\text{N}_2$ :** a) mit Gold- und Tantalfolie ausgekleidete BN-Tiegel, b) Goldtiegel, c) Kupfertiegel mit Tantalfolie ausgekleidet, d) Kupfertiegel mit Gegenhülse, e) Tantal Tiegel, f) Probenpräparation in der Glovebox, g) Ausschnitt des Tiegels (x) mit Tantalfolie (y) und Probe (z).

## 6.1.2 Röntgenographische Charakterisierung

### 6.1.2.1 Rietveld-Verfeinerung des Strukturmodells anhand von Röntgenpulverdaten

Die Hochdrucksynthese ergab ein dunkelrotes, mikrokristallines Produkt, was zur Folge hatte, daß keine für eine Röntgenstrukturanalyse ausreichend großen Einkristalle isoliert werden konnten. Als Startmodell für eine Rietveld-Verfeinerung mittels Fullprof [275, 276] wurde die **Anti**- $\text{Th}_3\text{P}_4$ -Struktur von  $M_3N_4$  ( $M = \text{Hf}, \text{Zr}$ ) [77] eingesetzt. Da  $\gamma\text{-Ca}_3\text{N}_2$  schon beim Zerreiben in Argon-Atmosphäre amorph wurde, konnte das Produkt nur grob mechanisch zerkleinert und in kleineren Stücken in eine Glaskapillare mit  $\varnothing 0,5$  mm gefüllt werden. Das Pulverdiffraktogramm, das an einem Pulverdiffrakto-

meter STOE Stadi P (Mo-K $\alpha_1$ -Strahlung) in Debye-Scherrer Geometrie aufgenommen wurde, ergab ein gut kristallines, phasenreines Produkt. Aufgrund der systematischen Auslöschungen ( $hhl$  nur für  $2h + l = 4n$  beobachtet) kam nur die Raumgruppe  $I\bar{4}3d$  (Nr. 220) in Frage. Die Rietveld-Verfeinerung mit  $a = 7,7212(3)$  Å ergab nur für Ca auf  $16c$ -Lage ( $x,x,x$  mit  $x = 0,0476(1)$ ) und N auf der Wyckoff-Lage  $12a$  ( $3/8,0,1/4$ ) ein sinnvolles Modell, was der **Anti**-Th<sub>3</sub>P<sub>4</sub>-Struktur entspricht. Aus Stöchiometrie-gründen ist somit nur eine Defektvariante ( $[\text{Ca}^{2+}]_4([\text{N}^{3-}]_{2,67}[\square]_{0,33})$ ) des **Anti**-Th<sub>3</sub>P<sub>4</sub>-Typs möglich. Dieses Modell der Defektvariante mit N-Leerstellen konnte sowohl durch DFT-Rechnungen als auch durch röntgenspektroskopische Untersuchungen bestätigt werden [434]. Jedoch wurde sicherheitshalber eine Auswirkung auf die Qualität der Verfeinerung durch die Änderung der Raumgruppe ( $I2_13$  (Nr. 199),  $I\bar{4}2d$  (Nr. 122) und  $R3c$  (Nr. 161)) geprüft. Die Ergebnisse waren nicht überzeugend, da sich entweder der  $R$ -Wert deutlich verschlechterte oder die Raumgruppe aufgrund der fehlenden Aufspaltung der Reflexe im Pulverdiffraktogramm keine vernünftige Verfeinerung erzielte. Die anisotropen Auslenkungsparameter wurden für alle Atome verfeinert. Die Standardabweichungen wurden gemäß Referenz [277] berechnet. Abbildung 6.3 zeigt das gemessene und simulierte Pulverdiffraktogramm mit dem Differenzprofil der Rietveld-Verfeinerung. In Tabelle 6.1 befinden sich die kristallographischen Daten und Details der Rietveld-Verfeinerung, in Tabelle 6.2 die verfeinerten Lageparameter und die isotropen Auslenkungsparameter.



**Abbildung 6.3:**  $\gamma$ -Ca<sub>3</sub>N<sub>2</sub>: Gemessenes (rot) und simuliertes (schwarz) Pulverdiffraktogramm ( $\lambda = 0,70926$  Å) mit dem Differenzprofil (blau) der Rietveld-Verfeinerung und den möglichen Reflexpositionen (grün) von  $\gamma$ -Ca<sub>3</sub>N<sub>2</sub>.

**Tabelle 6.1:** Kristallographische Daten und Details der Rietveld-Verfeinerung von  $\gamma$ - $Ca_3N_2$ , Standardabweichungen in Klammern.

Summenformel	$Ca_3N_2$
Molare Masse/g $\cdot$ mol $^{-1}$	148,26
Kristallsystem	Kubisch I
Raumgruppe	$I\bar{4}3d$ (Nr. 220)
Gitterparameter/Å	$a = 7,7212(3)$
Zellvolumen/Å $^3$	460,32(3)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	5 1/3
Diffraktometer	STOE Stadi P
Strahlung/Å	Mo-K $\alpha_1$ ( $\lambda = 0,70926$ )
Monochromator	Ge 111
Temperatur/K	293
Meßbereich ( $2\Theta$ )/ $^\circ$ , Schrittgröße/ $^\circ$	$5 \leq 2\Theta \leq 60$ , 0,01
Strukturverfeinerung	Rietveld-Verfeinerung, Fullprof
Untergrundanpassung	15 feste Untergrundpunkte
Profilfunktion	Pseudo-Voigt (Nr. 7)
$R_{Bragg}$	7,89
GoF	2,1
$\chi^2$	4,55

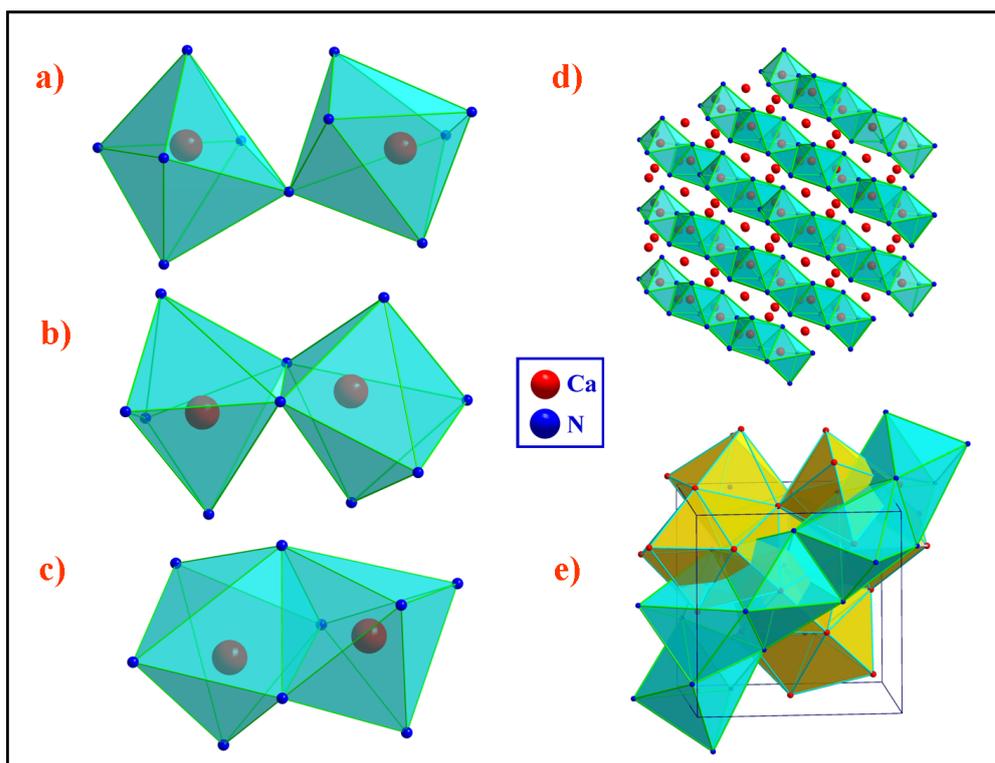
**Tabelle 6.2:** Verfeinerte Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter  $U_{iso}/\text{Å}^2$ , (x,x,x) mit  $x = 0,04762(7)$ , Standardabweichungen in Klammern.

Atom	Wyck.	$x$	$y$	$z$	s.o.f.	$U_{iso}$
Ca	16c	0,04762(7)	0,04762(7)	0,04762(7)	1	0,0236(4)
N	12a	3/8	0	1/4	0,88	0,033(3)

### 6.1.3 Kristallstrukturbeschreibung

Die **Anti**-/ $Th_3P_4$ -Struktur fällt durch ein sehr dichtes Netzwerk (siehe Abbildung 6.4e und 6.5e) aus sich durchdringenden ecken-, kanten- und flächenverknüpften Oktaedern (siehe Abbildung 6.4a-c) und Dodekaedern (siehe Abbildung 6.5a-c) auf. Das Ergebnis sind oktaedrische und dodekaedrische Polyeder, die in Säulenform entlang der Raumdiagonalen  $\langle 111 \rangle$  durch die Elementarzelle laufen.

Hochdruckbedingt ist in  $\gamma$ - $Ca_3N_2$  ein deutlicher Anstieg der Koordinationszahlen sowohl für Calcium als auch Stickstoff zu beobachten, was in Übereinstimmung mit der Druck-Koordinations-Regel steht [435]. In  $\alpha$ - $Ca_3N_2$  ist  $Ca^{2+}$  vierfach ( $CN^{[4]}$ ) in tetraedrischer Koordination mit N-Atomen und der Stickstoff ist sechsfach ( $CN^{[6]}$ ) von Ca-Atomen umgeben. In  $\gamma$ - $Ca_3N_2$  ist das  $Ca^{2+}$ -Ion nun topologisch sechsfach ( $CN^{[6]}$ ) koordiniert (Abbildung 6.6a) und bildet mit fünf weiteren Ca-Atomen die Flächenverknüpfung des Oktaeders. Aufgrund der Defektvariante ergibt sich somit für Calcium eine mittlere Koordinationszahl von 5,33. Deshalb handelt es sich in den jeweiligen Abbildungen auch um topologische Polyeder, d.h. alle Positionen sind unabhängig von der Teilbesetzung gezeigt. Der Stickstoff bildet mit acht Calciumatomen ein verzerrtes Dodekaeder ( $CN^{[8]}$ ) (siehe Abbildung 6.6b). Auffallend ist die Aufspaltung der Abstände



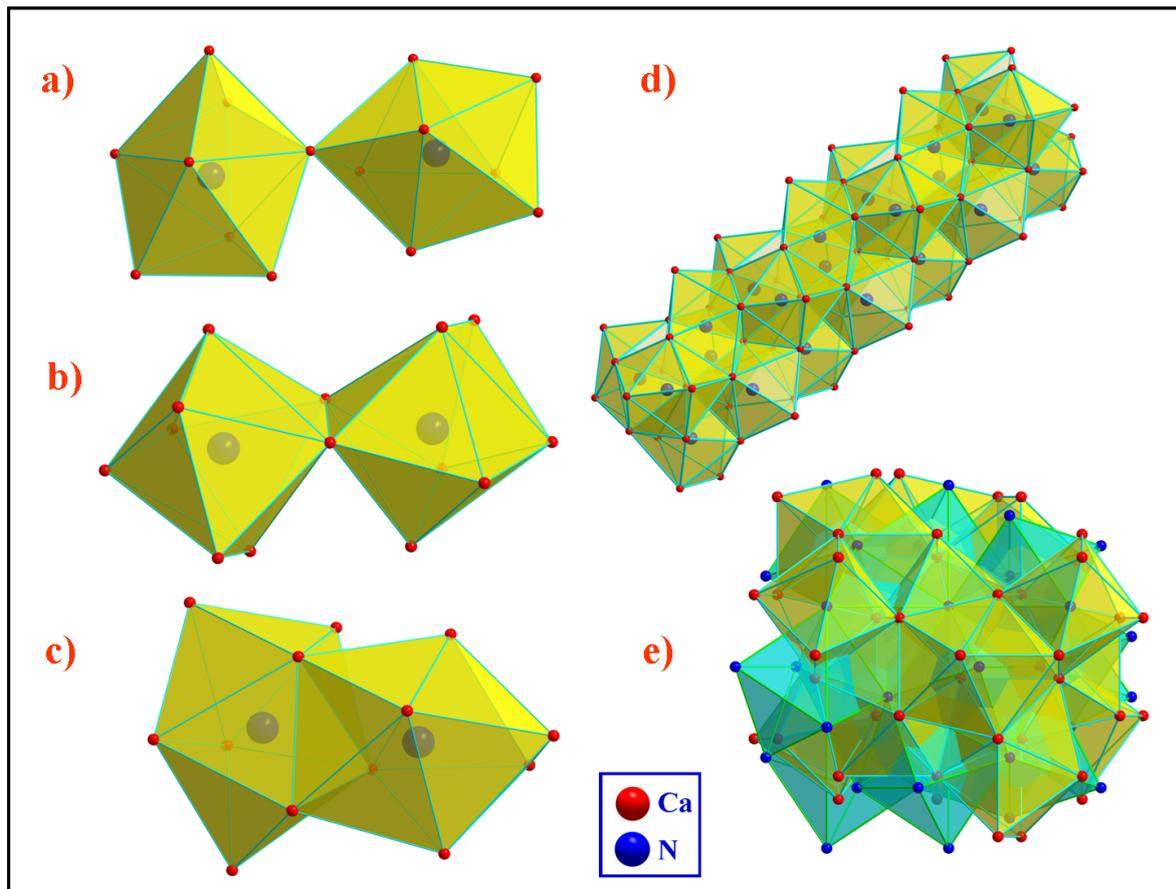
**Abbildung 6.4:** Kationenpolyeder in  $\gamma$ - $\text{Ca}_3\text{N}_2$ : a) eckenverknüpfte, b) kantenverknüpfte und c) flächenverknüpfte Oktaeder, d) Stabpackung von verknüpften Oktaedern entlang  $\langle 111 \rangle$ , e) Strang aus ecken-, kanten- und flächenverknüpften Oktaedern (türkis) entlang der Raumdiagonale der Elementarzelle und Dodekaeder (gelb). Aufgrund der Defektvariante handelt es sich hier um topologische Polyeder.

innerhalb der Koordinationspolyeder (Ca-Oktaeder, 3x lang, 3x kurz, N-Dodekaeder, 4x lang, 4x kurz, siehe Tabelle 6.3) in jeweils recht unterschiedlichen Abstandsgruppen. Weitere ausgewählte Atomabstände und Winkel befinden sich in Tabelle 6.3.

**Tabelle 6.3:** Ausgewählte Atomabstände/ $\text{\AA}$  und Winkel/ $^\circ$  in  $\gamma$ - $\text{Ca}_3\text{N}_2$ , Standardabweichungen in Klammern.

Atom	Abstand	Atom	Winkel
Ca-N (3x)	2,4027(5)	N-Ca-N (3x) kurzer Abst.	97,442(18)
Ca-N (3x)	2,9944(5)	N-Ca-N (3x) langer Abst.	74,170(15)
N-Ca (4x)	2,4027(5)		
N-Ca (4x)	2,9944(5)		
Ca-Ca	3,2106(8)	Ca-N-Ca (2x) kurzer Abst.	93,55(3)
N-N	3,6113(1)	Ca-N-Ca (2x) kurzer Abst.	151,20(4)
		Ca-N-Ca (2x) langer Abst.	64,84(2)
		Ca-N-Ca (2x) langer Abst.	135,45(3)

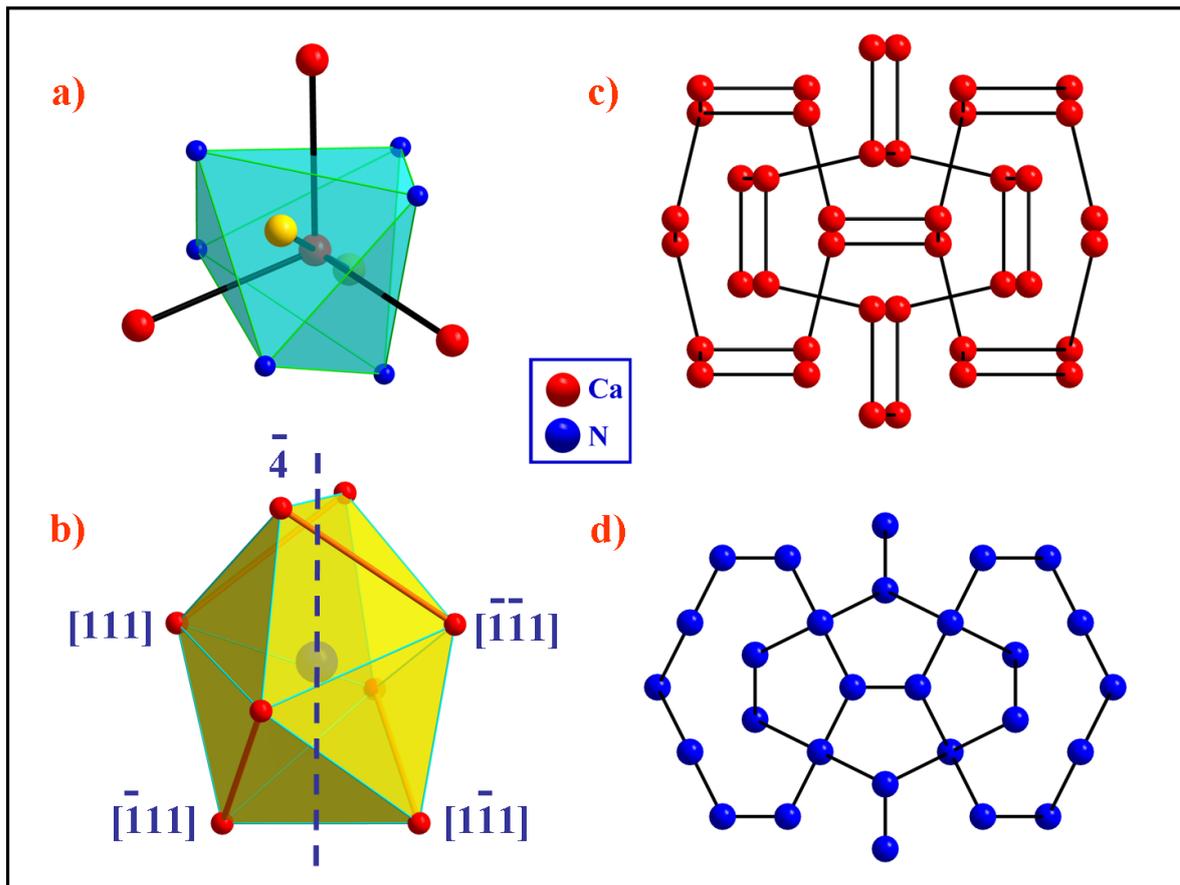
Obwohl dieser Strukturtyp in der Literatur schon mehrfach und unter verschiedenen Aspekten beschrieben worden war [430, 433, 436–438], bereitete sein Verständnis und



**Abbildung 6.5:** Anionenpolyeder in  $\gamma\text{-Ca}_3\text{N}_2$ : a) eckenverknüpfte, b) kantenverknüpfte und c) flächenverknüpfte Dodekaeder, d) Stabpackung von verknüpften Dodekaedern entlang  $\langle 111 \rangle$ , e) Netzwerk aus sich durchdringenden Oktaedern und Dodekaedern.

seine Einordnung in eine kristallchemische Systematik lange Zeit noch Schwierigkeiten. Dies änderte sich erst, als neue Konzepte sowohl von *Heim et al.* [410] als auch von *O'Keeffe et al.* [439–441] aufgezeigt wurden. Beide Ansätze ermöglichen eine durchsichtige und anschauliche Interpretation dieses komplizierten Strukturtyps, weshalb sie für die Strukturbeschreibung herangezogen werden sollen.

*Heim et al.* [410] konzentrieren sich bei der Beschreibung des **Anti**-/ $\text{Th}_3\text{P}_4$ -Strukturtyps auf die Betrachtung der Anionenteilstruktur. Hierbei führen sie den Begriff des enantiomeren 10,3-Raumnetzwerks [442] ein, bei dem es sich um zwei chirale Raumnetzwerke handelt, die sich ohne gegenseitige Berührung unter einem bestimmten Winkel durchdringen. Der jeweilige Winkel bestimmt das Muster der beiden Raumnetze. Die Notation des 10,3-Raumnetzwerks läßt sich folgendermaßen erklären: es handelt sich hierbei um ein dreidimensionales Netz  $(n,3)$ , bei dem sich an jedem Scheitel drei  $n$ -Ecke treffen. Bei  $n > 6$  handelt es sich um Parkettierungen der hyperbolischen Ebene. In diesem Fall findet man eine Parkettierung aus drei Zehneckern (10,3) vor, die eine geschlossene Kurve bilden, also nicht aus der Summe kleinerer Ringe dargestellt werden können [442–444]. Da es sich bei  $\gamma\text{-Ca}_3\text{N}_2$  um den **Anti**- $\text{Th}_3\text{P}_4$ -Strukturtyp handelt, muß zum Vergleich mit anderen Strukturen natürlich das Teilgitter der Calcium-Atome (siehe Abbildung 6.6c) herangezogen werden. Die Charakterisierung der Raumnetze



**Abbildung 6.6:** a) Ca<sup>2+</sup>-Oktaeder (hier wieder das topologische Polyeder) mit den fünf Nachbaratomen (Ca-Ca-Abstände: rot-rot = 3,21 Å, gelb-rot = 3,34 Å), die die Flächenverknüpfung herstellen; die vier weiteren Ca-Atome im Anstand von 3,50 Å, die nicht zur Flächenverknüpfung beitragen, sind aus Übersichtsgründen nicht eingezeichnet, b) N-Dodekaeder mit den verschiedenen  $\langle 111 \rangle$ ; die dreizähligen Achsen laufen entlang der Polyederkanten und sind orange markiert, c) Kationennetzwerk, d) Anionennetzwerk.

erfolgt sowohl über den Winkel als auch über den Parameter  $x$  (siehe Tabelle 6.4). Die Variation des Winkels liegt im Bereich von  $100^\circ$  bis  $120^\circ$  und ergibt somit den CoU-Strukturtyp [445] und den invarianten kubischen Gitterkomplex Y\*\* [446] als Endglieder. Als invarianter Gitterkomplex wird die kubische Struktur mit der höchsten Symmetrie bezeichnet, bei der sich die Scheitel der  $n$ -Ecke an den Fixpunkten der Punktgruppe 32 befinden und die enantiomeren Netze die Symmetrie  $I4_132$  aufweisen [444]. Alle Strukturen mit dazwischen liegenden Winkeln leiten sich von diesen beiden Mustern ab (siehe Abbildung 6.7). Mit einem Parameter  $x = 0,0476$  und einem Winkel von  $102,9^\circ$  liegt  $\gamma$ -Ca<sub>3</sub>N<sub>2</sub> sehr gut im Wertebereich von anderen Verbindungen im **Anti**-Th<sub>3</sub>P<sub>4</sub>-Strukturtyp. Alle Strukturen mit dazwischen liegenden Winkeln leiten sich von diesen beiden Mustern ab (siehe Abbildung 6.7). Führt man nun einen idealisieren Winkel von  $90^\circ$  bei einem Parameter  $x = 0$  ein, so hat dies den W-Typ [447] zur Folge. Als Umkehrschluß lassen sich somit die topologisch miteinander verwandten Strukturen vom W-Typ ableiten, was sich anhand der Symmetriebeziehungen zwischen den zugehörigen Raumgruppen gut darstellen läßt (siehe Abbildung 6.8).

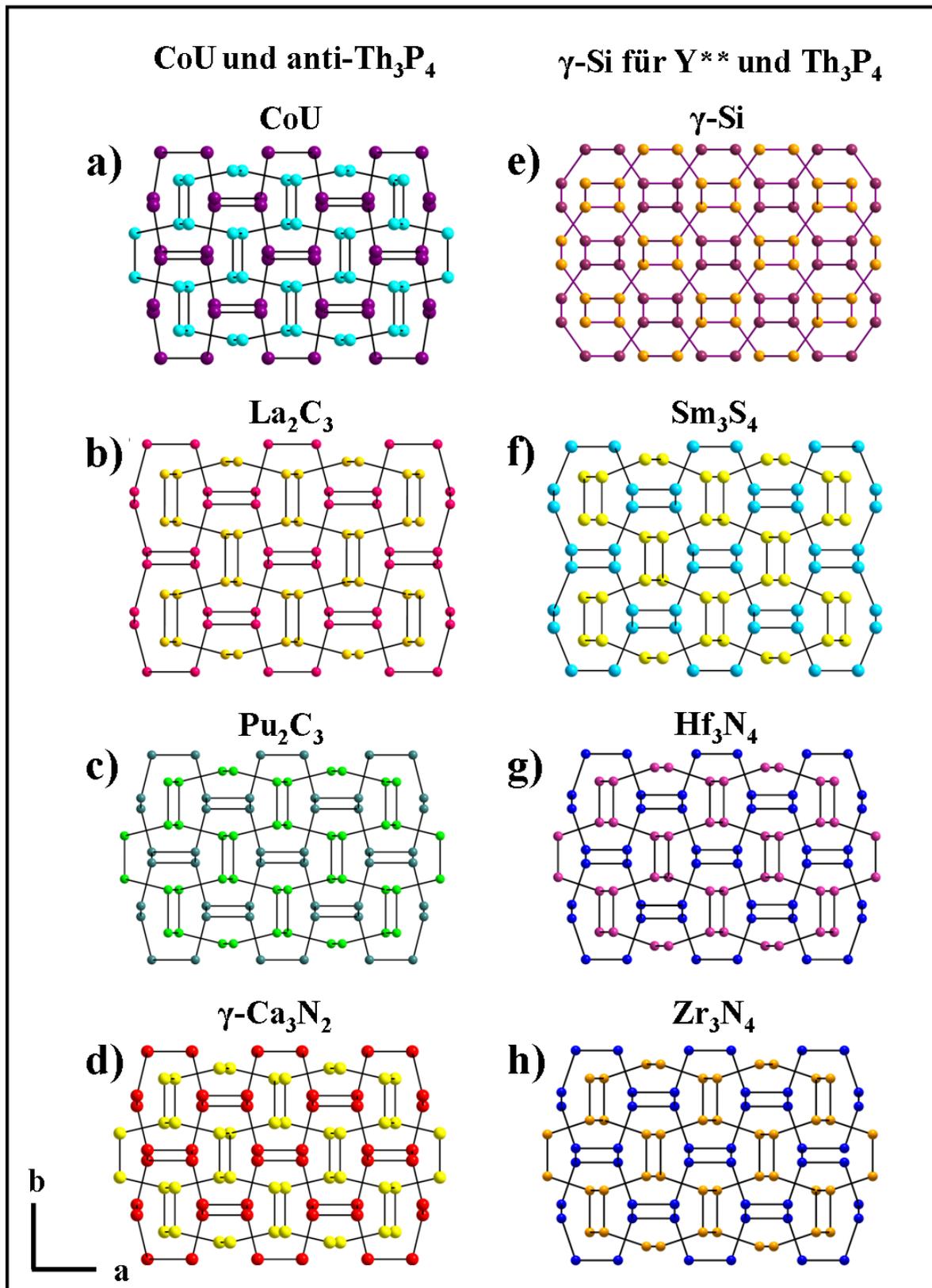
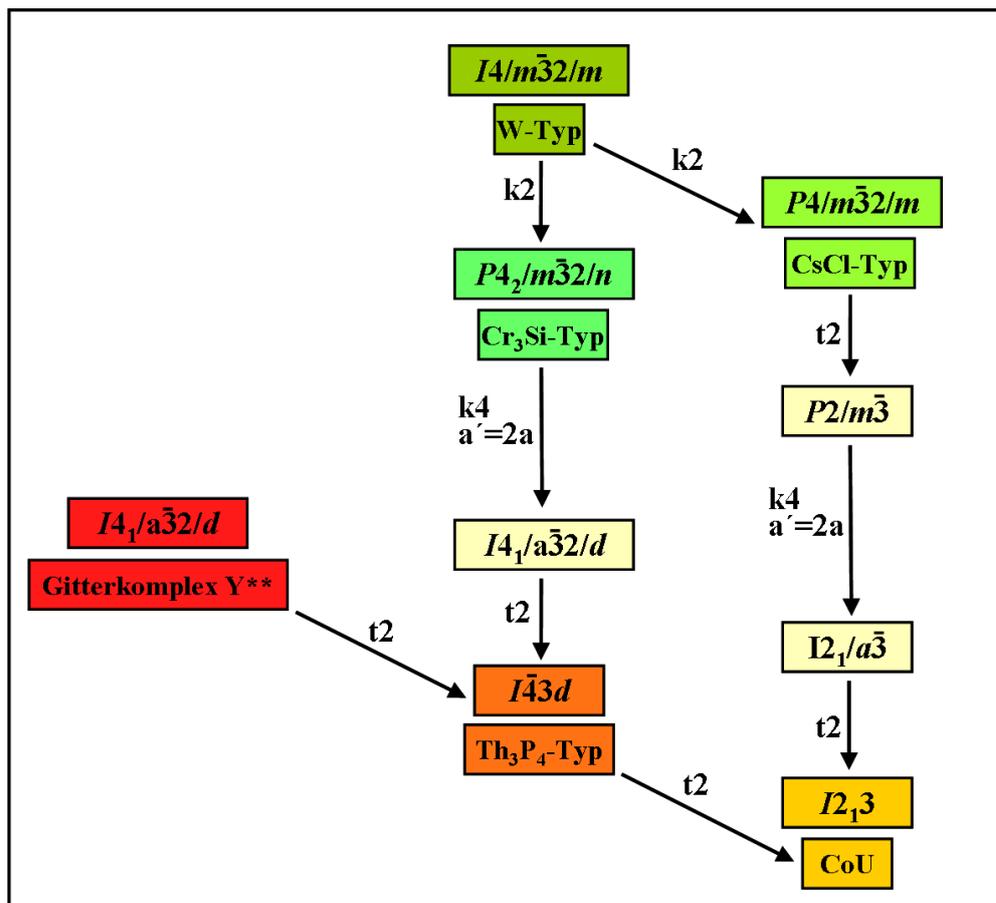


Abbildung 6.7: Vergleich der 10,3-Netzwerke der idealen und abgeleiteten Strukturen: für den Anti- $Th_3P_4$ -Typ: a) CoU (Co violett, U türkis), b)  $La_2C_3$  (La pink und gelb), c)  $Pu_2C_3$  (Pu hell- und dunkelgrün), d)  $\gamma-Ca_3N_2$  (Ca rot und gelb), für den  $Th_3P_4$ -Typ: e)  $\gamma-Si$  als Vertreter für den  $Y^{**}$ -Typ ( $Si^{+}Y^*$  orange,  $Si^{-}Y^*$  violett), f)  $Sm_3S_4$  (S türkis und gelb), g)  $Hf_3N_4$  (N pink und blau), h)  $Zr_3N_4$  (N orange und blau).

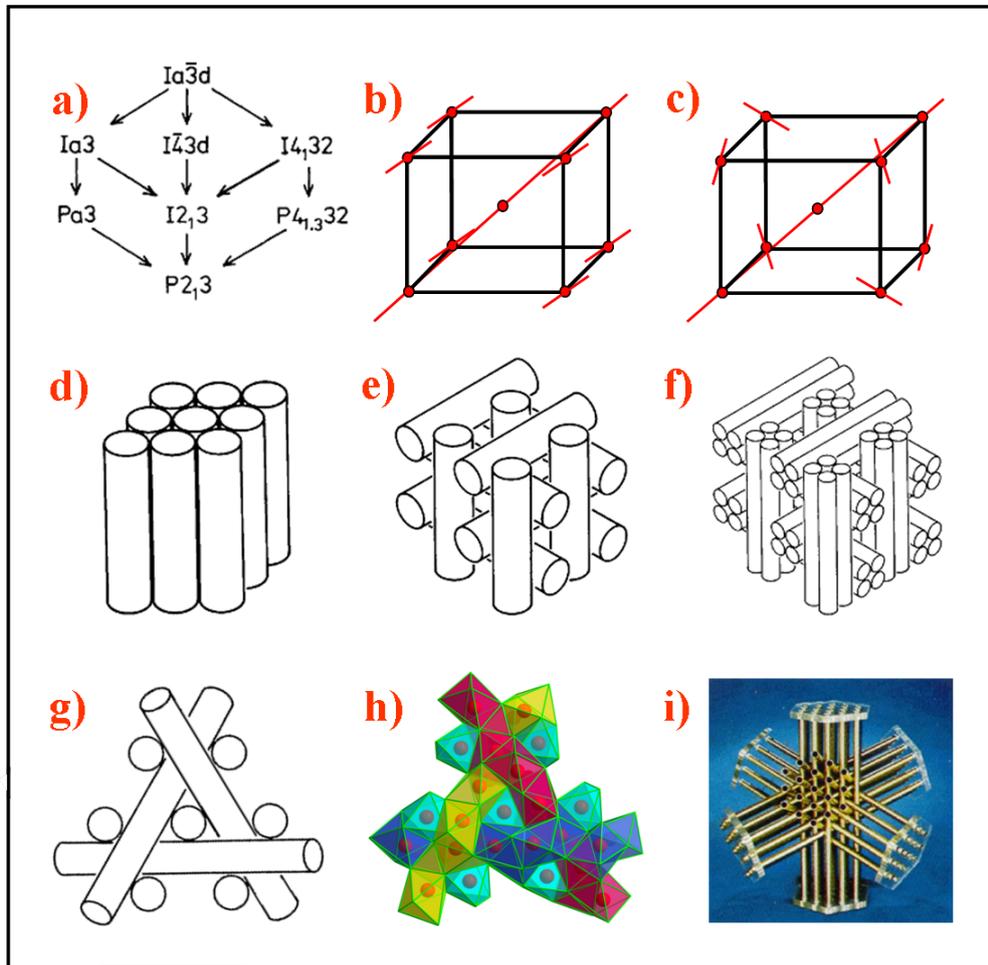
**Tabelle 6.4:** Übersicht über den Parameter  $x$  und die entsprechenden Winkel/° für die verschiedenen Gittertypen.

$\text{Th}_3\text{P}_4$	$x$	Winkel	Anti- $\text{Th}_3\text{P}_4$	$x$	Winkel	Idealer Strukturtyp	$x$	Winkel
$\text{Sm}_3\text{S}_4$	0,0722	110,4	$\text{La}_2\text{C}_3$	0,05	104,2	CoU	0,038	100
$\text{Hf}_3\text{N}_4$	0,0633	107,6	$\text{Pu}_2\text{C}_3$	0,05	103,6	Y**	0,125	120
$\text{Zr}_3\text{N}_4$	0,0632	107,6	$\gamma\text{-Ca}_3\text{N}_2$	0,0476	102,9	$\gamma\text{-Si}$	0,100	118

**Abbildung 6.8:** Symmetriebeziehungen zwischen den Raumgruppen einiger Strukturtypen zur Verdeutlichung der strukturellen Verwandtschaft zwischen dem invarianten kubischen Gitterkomplex Y\*\*,  $\text{Th}_3\text{P}_4$ -Typ und CoU. (Abbildung in Anlehnung an Referenz [410])

*O’Keeffe et al.* [439–441, 448] verwenden einen anderen Ansatz, um die komplexe Kristallstruktur des **Anti- $\text{Th}_3\text{P}_4$** -Strukturtyps zu beschreiben. Das Konzept der Kugelpackung wird auf die Packungsmöglichkeiten von gleichförmigen Zylindern übertragen, was zu sogenannten Stabpackungen als Baueinheit der Kristallstruktur führt. Was die Verwendung von Stabstrukturmodellen und ihren Packungsmöglichkeiten angeht, sind in der Literatur ebenfalls vielfältige Lösungsansätze bekannt [449–452].

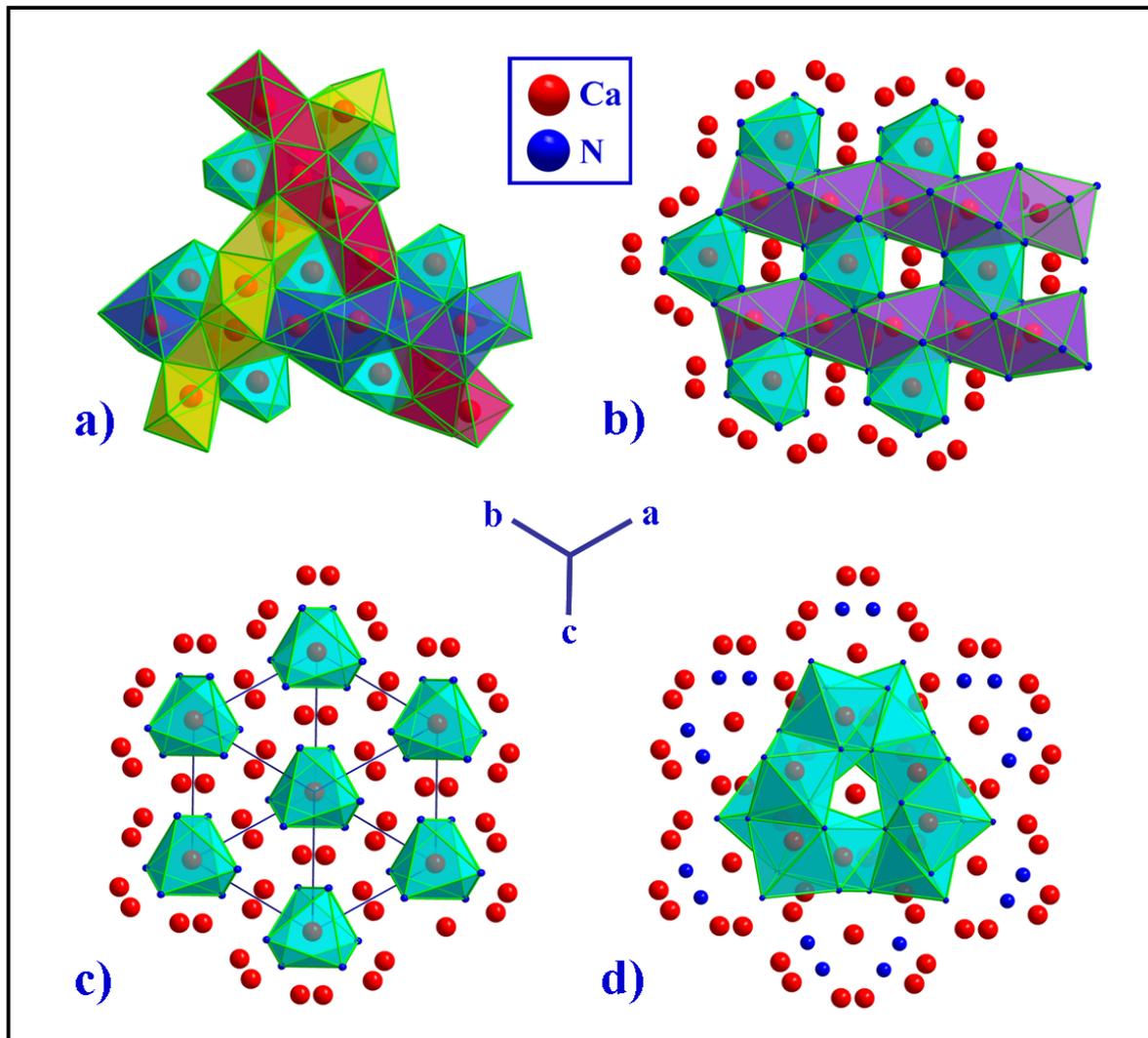
Das Verbinden von parallelen Zylindern durch kristallographische Symmetrieeoperationen ergibt verschiedene Packungsmuster (siehe Abbildung 6.9d-g). Somit kann die Anordnung von Zylindern, analog zum Kugelmodell, auch zu *bcc*-Stabpackungen (*bcc rod packing*) (siehe Abbildung 6.9b,c) führen. Die Definition eines Stabes schließt



**Abbildung 6.9:** a) Die kubischen Untergruppen der  $Ia\bar{3}d$  (Pfeile verbinden jede Raumgruppe mit ihrer maximalen Untergruppe), b) *bcc*-Kugelpackung als eine hexagonale Stabpackung, c) *bcc*-Kugelpackung als eine *bcc*-Stabpackung, d) hexagonale Packung aus parallelen Zylindern, e) primitiv kubische Zylinderpackung, f) eine weitere primitiv kubische Packung mit identischen Zylindern, g) und h) ein Element einer *bcc*-Stabpackung entlang der dreizähligen Achse, i) Modell einer *bcc*-Stabpackung [439].

neben dem linearen Zylinder auch Formationen aus Zick-Zack-Ketten von Atomen oder verknüpften Polyedern ein. Für das Schichten von Stäben ist  $Ia\bar{3}d$ , auch als *bcc*-Stabpackung bezeichnet, die kubische Raumgruppe mit der höchst möglichen Symmetrie (siehe Abbildung 6.9a). Es gibt zwei Möglichkeiten, die Stäbe in einer *bcc*-Packung anzuordnen: Entweder liegen die nächsten Nachbarn eines gegebenen Atoms auf den Achsen parallel zu  $[111]$  (siehe Abbildung 6.9b) oder, was für den  $Th_3P_4$ -Typ zutrifft,

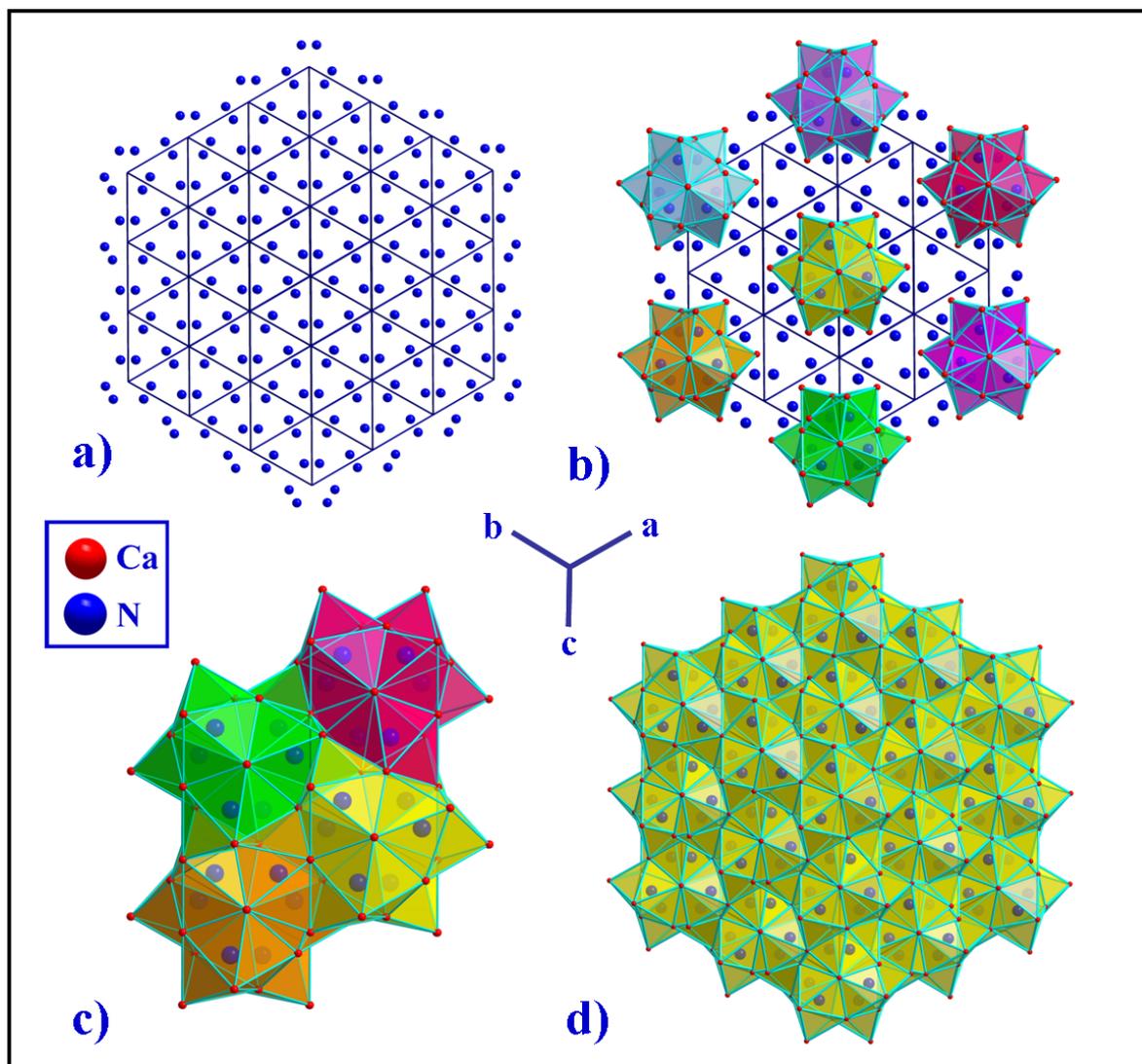
parallel zu allen vier  $\langle 111 \rangle$  Richtungen (siehe Abbildung 6.9c). Eine anschauliche Darstellung dieses Modells zeigt Abbildung 6.9g,h. Abbildung 6.10 und 6.11 veranschaulichen die vielfältigen Muster, die sich aus den Stabpackungen der  $\text{Ca}^{2+}$ -Oktaeder und  $\text{N}^{3-}$ -Dodekaeder entlang der verschiedenen  $\langle 111 \rangle$  ergeben.



**Abbildung 6.10:**  $\gamma\text{-Ca}_3\text{N}_2$ : a) Element einer  $bcc$ -Stabpackung entlang  $\langle 111 \rangle$ , b), c) und d) Ca-Oktaeder entlang  $\langle 111 \rangle$ .

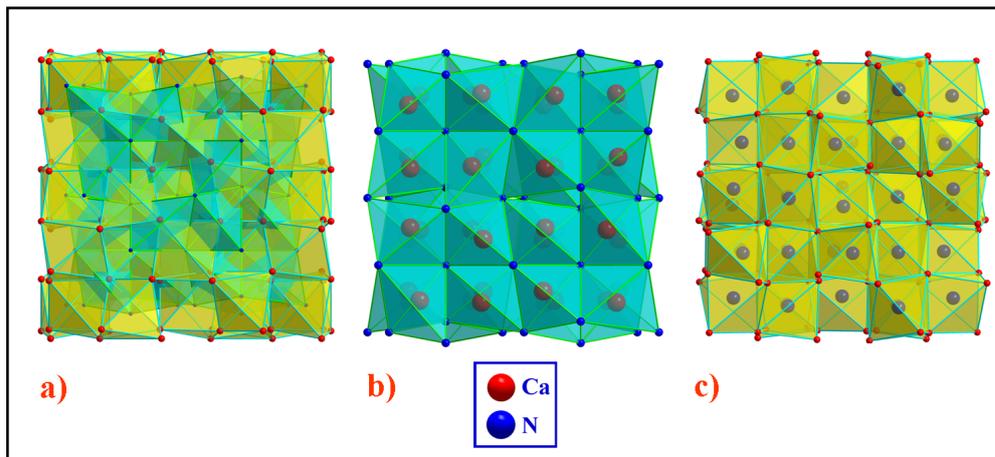
#### 6.1.4 Vergleich mit $\alpha\text{-Ca}_3\text{N}_2$ und $\beta\text{-Ca}_3\text{N}_2$

Die Struktur der Normaldruckphase  $\alpha\text{-Ca}_3\text{N}_2$  wurde 1968 von *Laurent et al.* [414] gelöst. Das dunkelrote  $\alpha\text{-Ca}_3\text{N}_2$  kristallisiert in der **Anti-Bixbyit**-Struktur (siehe Abbildung 6.12) in der Raumgruppe  $Ia\bar{3}$  (Nr. 206) mit  $a = 11,473 \text{ \AA}$ . Dieser auch **Anti-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** genannte Typ [453] (oder auch C-Sesquioxid-Typ) kann als Defektvariante der Fluoritstruktur, mit einer verzerrten  $fcc$ -Packung der Stickstoffatome und einer 75%igen, geordneten Besetzung der Tetraederlücken mit Calcium, beschrieben wer-

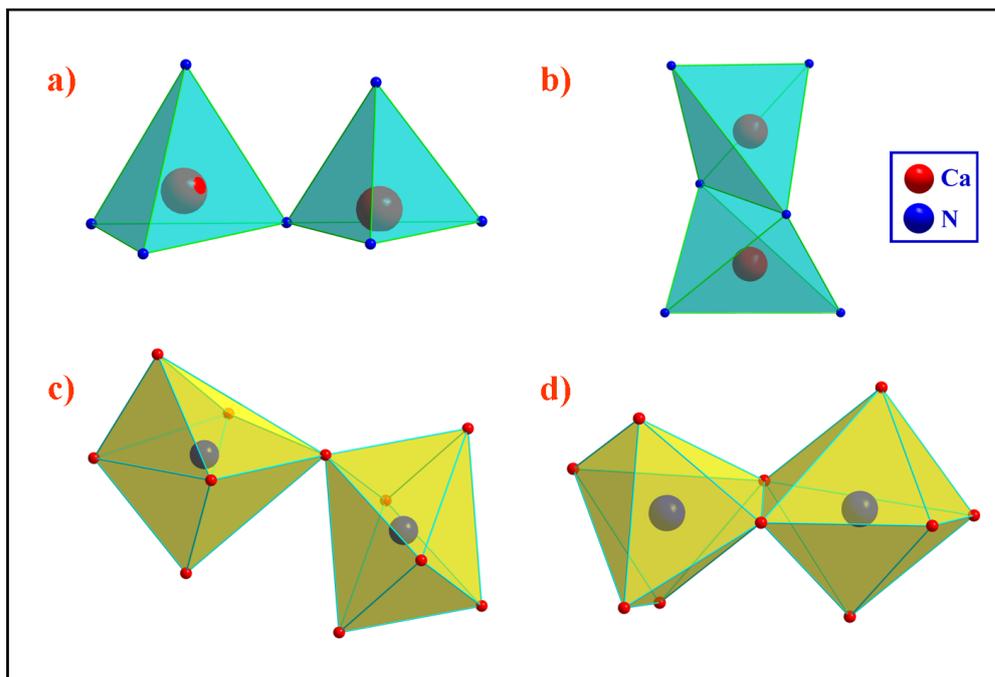


**Abbildung 6.11:**  $\gamma\text{-Ca}_3\text{N}_2$ : a) N-Gittermuster entlang  $\langle 111 \rangle$ , b) N-Gittermuster mit eingezeichneten Stäben aus N-Dodekaedern, c) Stabpackung aus sich durchdringenden N-Dodekaedern, d) Gesamtstruktur aus N-Dodekaedern entlang  $\langle 111 \rangle$ .

den [64]. Die Stickstoffatome haben folglich eine verzerrt oktaedrische Koordination und die Calciumatome vier Stickstoffe als nächste Nachbarn und sind jeweils ecken- und kantenverknüpft (siehe Abbildung 6.13). In Übereinstimmung mit der Druck-Koordinations-Regel ergibt sich somit ein deutlicher Zuwachs der Koordinationszahlen, sowohl für Ca als auch für N, von  $\alpha\text{-Ca}_3\text{N}_2$  zur Hochdruckphase  $\gamma\text{-Ca}_3\text{N}_2$  ( $\text{Ca}^{[4 \rightarrow 6]}\text{N}^{[6 \rightarrow 8]}$ ). Das Volumen pro Formeleinheit von  $\alpha\text{-Ca}_3\text{N}_2$  beträgt  $94,4 \text{ \AA}^3$  ( $V = 1510 \text{ \AA}^3/Z = 16$ ), das von  $\gamma\text{-Ca}_3\text{N}_2$   $86,3 \text{ \AA}^3$  ( $V = 460 \text{ \AA}^3/Z = 5 \frac{1}{3}$ ,  $\rightarrow$  Volumenabnahme von 8,6 %). Dies entspricht einer Dichtezunahme von 9,6 % ( $\alpha\text{-Ca}_3\text{N}_2$ :  $\rho = 2,61$ ,  $\gamma\text{-Ca}_3\text{N}_2$ :  $\rho = 2,86 \rightarrow \Delta\rho = 9,6\%$ ). Um die beiden Volumina vergleichen zu können, kann man sie auch auf das Volumen pro Atom beziehen. Dann erhält man für  $\alpha\text{-Ca}_3\text{N}_2$   $18,87 \text{ \AA}^3$  und für  $\gamma\text{-Ca}_3\text{N}_2$   $17,25 \text{ \AA}^3$ , was natürlich auch wieder eine Volumenabnahme von 8,6 % bedeu-



**Abbildung 6.12:**  $\alpha\text{-Ca}_3\text{N}_2$ : a) die **Anti- $\text{Mn}_2\text{O}_3$** -Struktur aus sich durchdringenden Ca-Tetraedern und N-Oktaedern; **Teilstrukturen** aus b) Ca-Tetraedern bzw. c) N-Oktaedern.

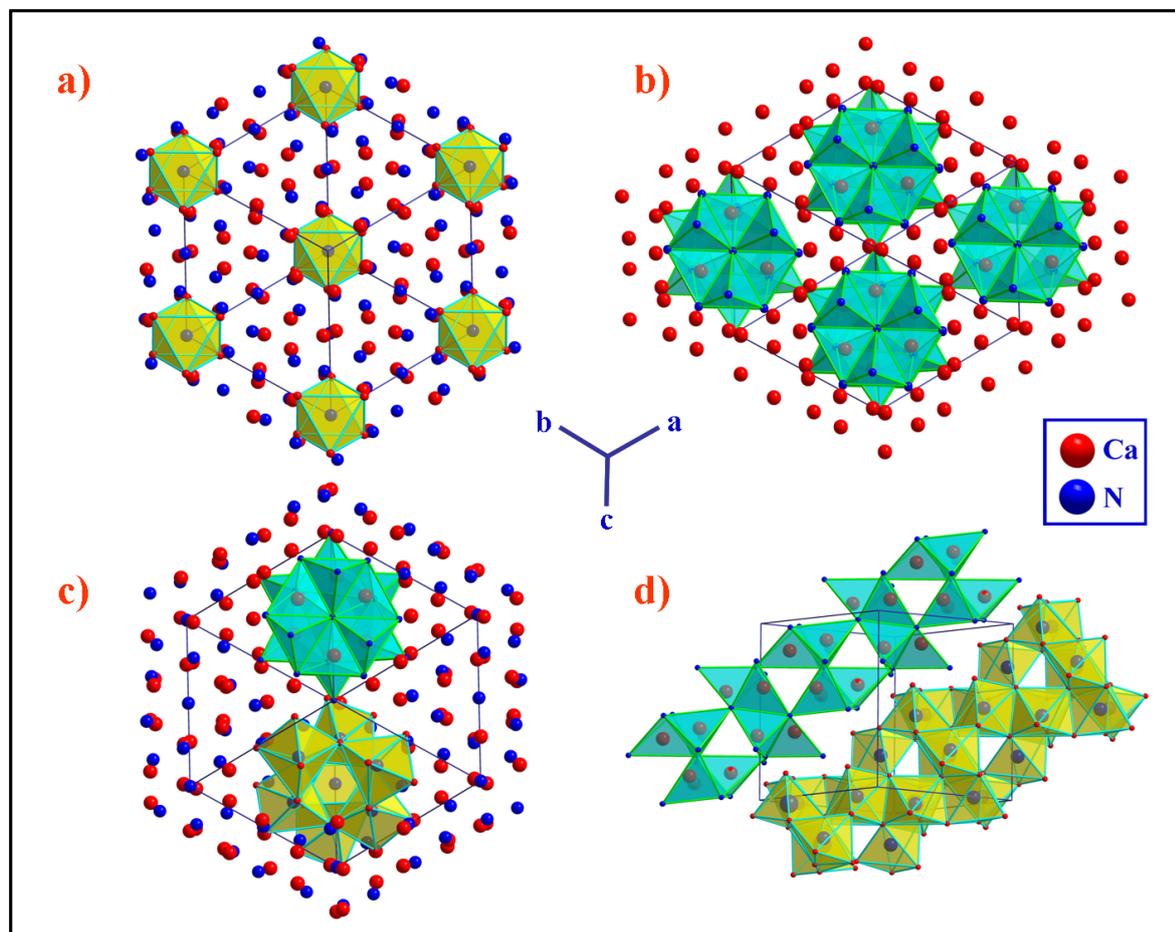


**Abbildung 6.13:** **Koordinationspolyeder** in  $\alpha\text{-Ca}_3\text{N}_2$ : a) eckenverknüpfte und b) kantenverknüpfte Ca-Tetraeder, c) eckenverknüpfte und d) kantenverknüpfte N-Oktaeder.

tet. Dies ist konsistent mit der Tatsache, daß nach dem Prinzip von LeChatelier bei HP-Phasen eine deutlich höhere Dichte zu erwarten ist.

Wie auch bei  $\gamma\text{-Ca}_3\text{N}_2$  ist das Beschreibungskonzept der Stabpackungen gut auf  $\alpha\text{-Ca}_3\text{N}_2$  anwendbar. Man findet in  $\alpha\text{-Ca}_3\text{N}_2$  ebenfalls Stäbe aus Ca- und N-Polyedern entlang  $\langle 111 \rangle$ . Obwohl beide Polyederpackungen ähnlich aussehen, sind die Ca-Tetraeder und N-Oktaeder in  $\alpha\text{-Ca}_3\text{N}_2$  nur ecken- und kantenverknüpft (siehe Abbildung 6.14a-c). Die im Vergleich zu  $\gamma\text{-Ca}_3\text{N}_2$  fehlende Flächenverknüpfung äußert

sich in Lücken innerhalb der Stäbe und in einem schichtartigen Aufbau (siehe Abbildung 6.14d). Bei der Gegenüberstellung der Kationen- und Anionenteilgitter (siehe

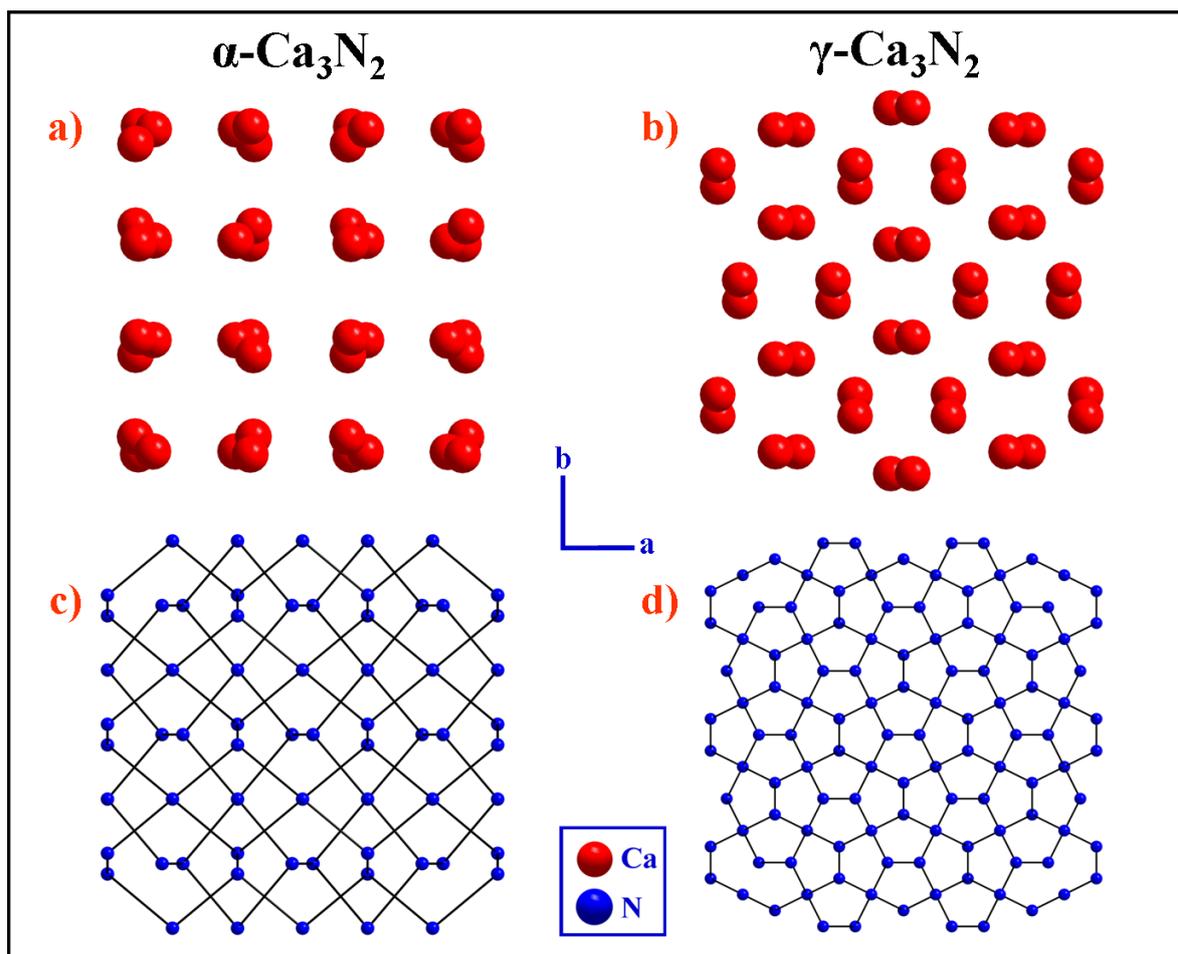


**Abbildung 6.14:**  $\alpha\text{-Ca}_3\text{N}_2$ : a) Gittermuster mit N-Oktaedern, b) Gittermuster mit eingezeichneten Stäben aus Ca-Tetraedern, c) Gittermuster mit Ca-Tetraedern und N-Oktaedern, d) Gesamtstruktur aus Ca- und N-Stabpackungen entlang  $\langle 111 \rangle$ .

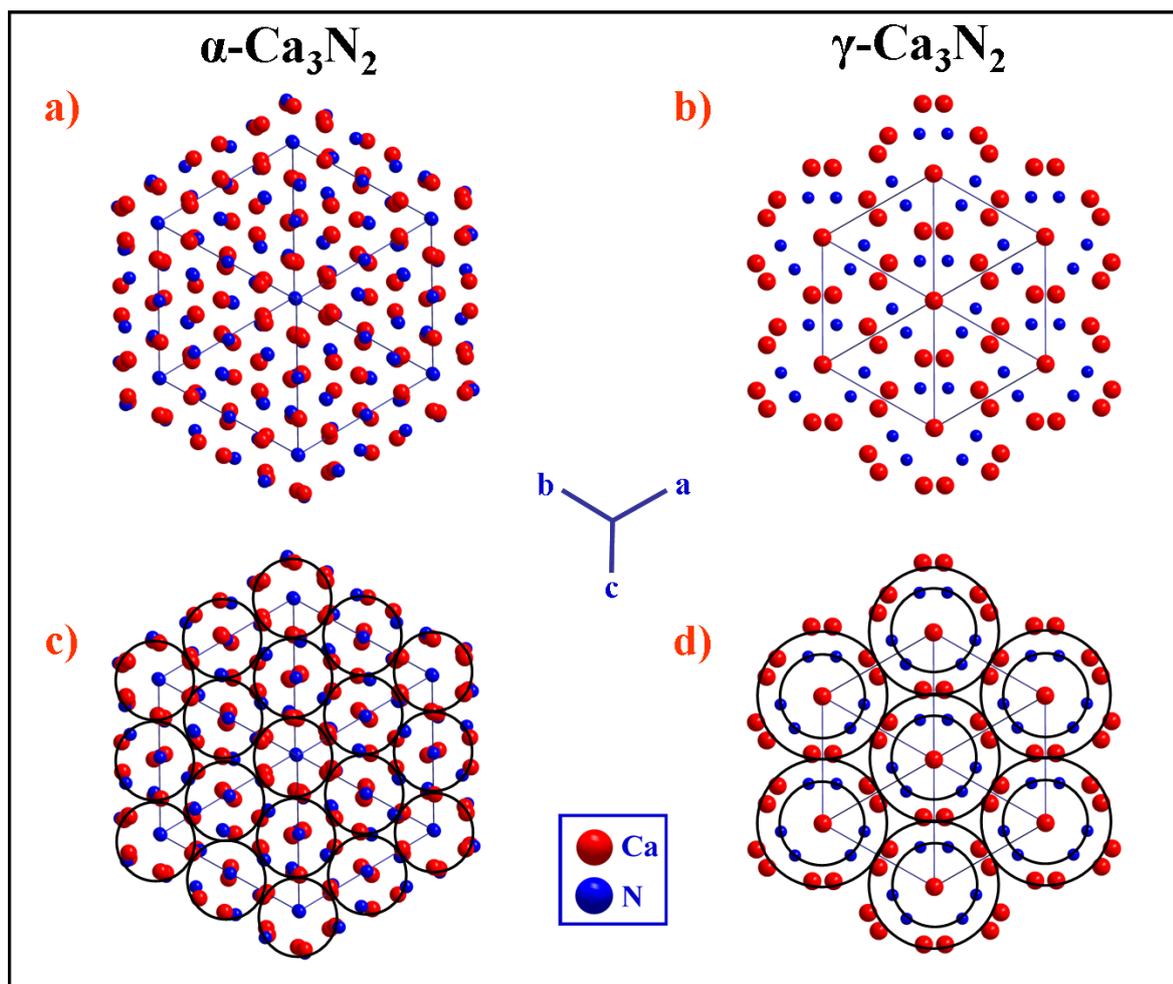
Abbildung 6.15) wird ersichtlich, daß die Netzwerke von  $\alpha$ - und  $\gamma\text{-Ca}_3\text{N}_2$  topologisch sehr ähnlich sind, in  $\gamma\text{-Ca}_3\text{N}_2$  jedoch deutlich dichter und zahlreicher verknüpft sind. Beim Vergleich der Ca-/N-Teilgitter (siehe Abbildung 6.16) fällt auf, daß die Abstände zwischen den Atomen in  $\gamma\text{-Ca}_3\text{N}_2$  aufgrund der Koordinationszahl-Zunahme größer sind und das Muster der Teilgitter eine wesentlich höhere Ausordnung der Atome aufweist. Das Einzeichnen von Hilfsringen (siehe Abbildung 6.16c,d) verdeutlicht dies, wie auch die Tatsache, daß in  $\alpha\text{-Ca}_3\text{N}_2$  die Hilfsringe mit Ca- und N-Atomen mischbesetzt sind, während diese in  $\gamma\text{-Ca}_3\text{N}_2$  getrennt vorliegen.

Die Kristallstruktur von  $\beta\text{-Ca}_3\text{N}_2$  (siehe Abbildung 6.17) wurde erst kürzlich von Höhn *et al.* [424] aufgeklärt.  $\beta\text{-Ca}_3\text{N}_2$  kristallisiert in der **Anti- $\text{Al}_2\text{O}_3$** -Struktur [454] (Raumgruppe  $R\bar{3}c$ , Nr.167) mit den Gitterparametern  $a = 6,198 \text{ \AA}$  und  $c = 16,62 \text{ \AA}$ . Aufgebaut ist die zu Korund isotype Struktur aus einem dreidimensionalen Netzwerk von  $\text{NCa}_6$ -Oktaedern, die paarweise über gemeinsame Flächen und weiter über Kanten verknüpft sind (siehe Abbildung 6.17c). Entlang  $[001]$  befinden sich Lagen aus eckenverknüpften

Oktaedern, die denen in  $\text{BiI}_3$  [455] ähneln (siehe Abbildung 6.18d). Diese Schichten entlang [001] sind in einer ABCA'B'C'-Abfolge (A'B'C' bezeichnen die inversions-symmetrischen Polyeder) gestapelt, wobei jeweils zwei Oktaederlücken besetzt sind und eine frei bleibt. Alternativ kann  $\beta\text{-Ca}_3\text{N}_2$  auch von der NiAs-Struktur abgeleitet werden. Danach werden in einer leicht verzerrten *hcp*-Anordnung der Ca-Atome 2/3 der Oktaederlücken von Stickstoff besetzt. Die restlichen, nicht besetzten Oktaeder bilden ein Netzwerk aus eckenverknüpften Polyedern. Während  $\alpha$ - und  $\gamma\text{-Ca}_3\text{N}_2$  gut durch das Modell der Stabpackungen dargestellt werden können, ist dies für  $\beta\text{-Ca}_3\text{N}_2$  nicht anwendbar, da die **Anti- $\text{Al}_2\text{O}_3$** -Struktur einen deutlich anderen Aufbau zeigt. Die Calciumatome befinden sich in einer verzerrt tetraedrischen Anordnung von Stickstoffatomen, während N von sechs Ca oktaedrisch umgeben ist (siehe Abbildung 6.18). Das entspricht auch den Koordinationssphären im  $\alpha\text{-Ca}_3\text{N}_2$ . Dies ist erstaunlich, da zwischen  $\alpha$ - und  $\beta\text{-Ca}_3\text{N}_2$  keine direkte Gruppe-Untergruppe-Beziehung besteht, ja sogar fundamentale Veränderungen notwendig sind (rekonstruktive Phasenumwandlung), um von einer **Anti- $\text{Mn}_2\text{O}_3$** -Struktur (*fcc*) [453] zum **Anti- $\text{Al}_2\text{O}_3$** -Typ (*hcp*) [454] zu gelangen. Ähnliches Verhalten wurde bereits im In-O-System entdeckt, bei dem über zwei Polymorphe



**Abbildung 6.15:** Vergleich der Kationengitter in a)  $\alpha\text{-Ca}_3\text{N}_2$  und b)  $\gamma\text{-Ca}_3\text{N}_2$ ; Vergleich der Anionengitter in c)  $\alpha\text{-Ca}_3\text{N}_2$  und d)  $\gamma\text{-Ca}_3\text{N}_2$ , Blickrichtung jeweils entlang [001].

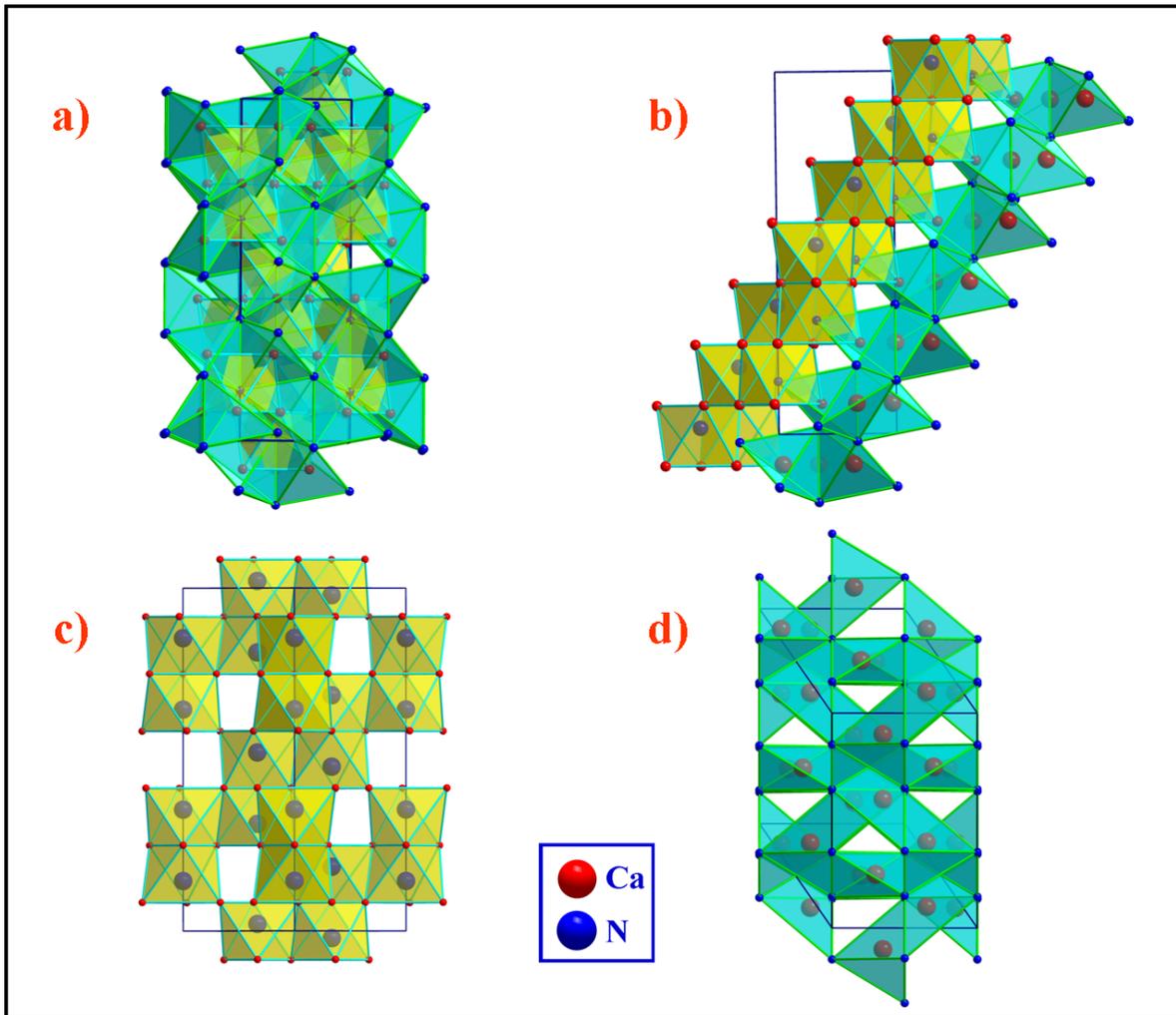


**Abbildung 6.16:** Vergleich der Gittermuster in a)  $\alpha$ - $Ca_3N_2$  und b)  $\gamma$ - $Ca_3N_2$ , mit eingezeichneten Ringen in c)  $\alpha$ - $Ca_3N_2$  und d)  $\gamma$ - $Ca_3N_2$ .

von  $In_2O_3$  [456, 457] berichtet wird, die ebenfalls im  $Mn_2O_3$ - und  $Al_2O_3$ -Strukturtyp vorliegen. Die Teilgitter der Kationen- und Anionenpolyeder werden in Abbildung 6.19 dargestellt.

$\beta$ - $Ca_3N_2$  ist möglicherweise die bei Zimmertemperatur metastabile Tieftemperaturphase von  $\alpha$ - $Ca_3N_2$ . Dies basiert auf der Beobachtung, daß  $\beta$ - $Ca_3N_2$ , das sich schon bei 5 K bildet, eine höhere Dichte und eine niedrigere Symmetrie als  $\alpha$ - $Ca_3N_2$  besitzt (siehe Tabelle 6.5) und sich beim Erwärmen bei einer Temperatur von 810 K [424] in die Normaldruck-Modifikation umwandelt. Deshalb könnte die Bildung der Hochdruckphase mit  $\alpha$ - $Ca_3N_2$  als Startmaterial über eine intermediäre Formation von  $\beta$ - $Ca_3N_2$  ablaufen. Als Edukt eingesetztes  $\beta$ - $Ca_3N_2$  führt unter Hochdruck ebenfalls zum Entstehen von  $\gamma$ - $Ca_3N_2$ .

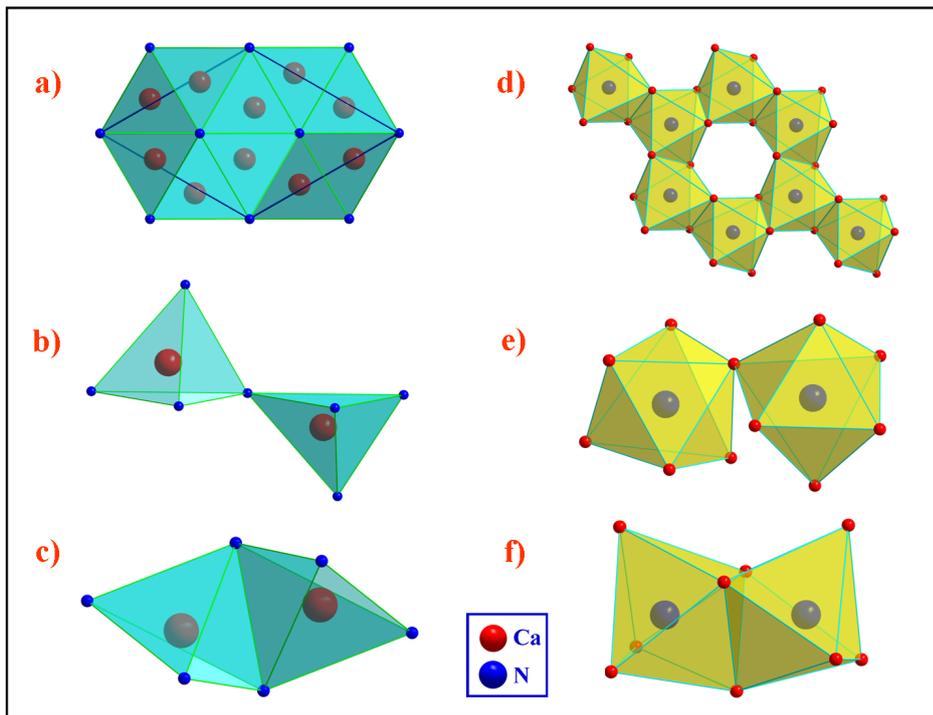
Alle drei  $Ca_3N_2$ -Modifikationen zeigen keine Gruppe-Untergruppe-Beziehungen und die jeweiligen Phasenumwandlungen sind rekonstruktiv. Messungen der magnetischen Suszeptibilität und des elektrischen Widerstands haben gezeigt, daß  $\beta$ - $Ca_3N_2$  ein Halbleiter ist [424], was DFT-Rechnungen für  $\gamma$ - $Ca_3N_2$  ebenfalls voraussagen [434].



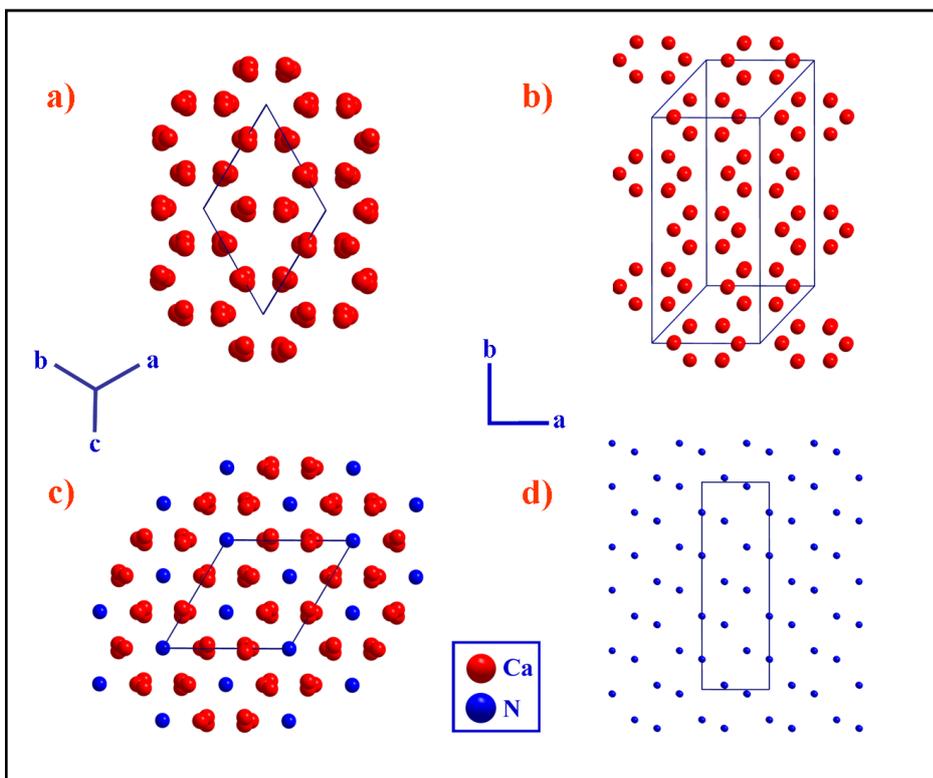
**Abbildung 6.17:**  $\beta\text{-Ca}_3\text{N}_2$ : **a)** die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Struktur von  $\beta\text{-Ca}_3\text{N}_2$  aus ecken- und kantenverknüpften Ca-Tetraedern und N-Oktaedern, **b)** Stränge aus Ca- und N-Polyedern entlang  $[111]$ , **c)** Anionenteilstruktur, **d)** Kationenteilstruktur.

**Tabelle 6.5:** Vergleich der kristallographischen Daten von  $\alpha\text{-Ca}_3\text{N}_2$ ,  $\beta\text{-Ca}_3\text{N}_2$  und  $\gamma\text{-Ca}_3\text{N}_2$ .

	$\alpha\text{-Ca}_3\text{N}_2$	$\beta\text{-Ca}_3\text{N}_2$	$\gamma\text{-Ca}_3\text{N}_2$
Kristallsystem	kubisch	rhomboedrisch	kubisch
Raumgruppe	$Ia\bar{3}$ (Nr. 206)	$R\bar{3}c$ (Nr. 167)	$I\bar{4}3d$ (Nr. 220)
Gitterparameter/Å	$a = 11,47$	$a = 6,19$ $c = 16,62$	$a = 7,72$
Zellvolumen/Å <sup>3</sup>	1510	553	460
Formeleinheiten (pro EZ)	16	6	5 1/3
Wyckoff-Lage / Ca	48e	18e	16c
Wyckoff-Lage / N	24d/8b	12c	12a
Dichte $\rho/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	2,69	2,60	2,85
Volumen pro Atom /Å <sup>3</sup>	18,87	18,43	17,25



**Abbildung 6.18: Koordinationspolyeder in  $\beta\text{-Ca}_3\text{N}_2$ :** a) Netzwerk aus ecken- und kantenverknüpften Ca-Tetraedern, b) eckenverknüpfte und c) kantenverknüpfte Ca-Tetraeder, d) Lagen von kantenverknüpften  $\text{NCa}_6$ -Oktaedern, beide entlang  $[001]$ , e) eckenverknüpfte und f) kantenverknüpfte N-Oktaeder.



**Abbildung 6.19:  $\beta\text{-Ca}_3\text{N}_2$ :** Kationengitter a) entlang  $[111]$  und b) entlang  $[001]$ ; c) Ca- und N-Teilgitter entlang  $[111]$ , d) Anionengitter entlang  $[001]$ .

## 6.2 HP-Mg – Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub> als Precursor für eine neue metastabile Hochdruck-Modifikation

Magnesiumnitrid Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub> kristallisiert in der **Anti-Bixbyit**-Struktur (**Anti**-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Typ [453] oder auch Sesquioxid C-Typ) in der Raumgruppe  $I\bar{a}3$  (Nr. 206) mit  $a = 9,953 \text{ \AA}$  [64, 458, 459]. Die Struktur war zwar schon lange bekannt, jedoch lieferten erst *Partin et al.* [459] die vollständige Verfeinerung der Struktur des gelben Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub> auf der Basis von Neutronendaten.

Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub> spielt eine wichtige Rolle in verschiedenen industriellen Prozessen wie z.B. als Stickstofflieferant und Precursor für verschiedene Nitride wie AlN [460], MgSiN<sub>2</sub> [338] oder ternäre Verbindungen im System Li<sub>3</sub>N – Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub> [461]. Weiterhin fungiert Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub> aufgrund seiner katalytischen Eigenschaften als Precursor für die Synthese von c-BN [18–20], weshalb das System BN – Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub> auch Gegenstand intensiver Forschung ist [462–467]. Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub> wird auch als effektiver Wasserstoffspeicher diskutiert, vor allem in Kombination mit Li-N-Verbindungen [468–470]. Für ein tieferes Verständnis der Struktur von Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub> wurden DFT-Rechnungen [92, 471] durchgeführt. Auch das Hochdruck-/Hochtemperaturverhalten war immer wieder Gegenstand von Untersuchungen [89–91, 472, 473]. Allerdings konnten die in den experimentellen Arbeiten vorgestellten neuen HP-/HT-Phasen entweder strukturell nicht aufgeklärt werden oder der Vorschlag einer potentiellen neuen Phase stellte sich als zweifelhaft heraus. Die theoretischen Arbeiten von *Hao et al.* [91] und *Römer et al.* [89, 90] sagten für  $\sim 20 \text{ GPa}$  und  $\sim 65 \text{ GPa}$  hochdruckinduzierte Phasenumwandlungen von Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub> voraus. Diese Hypothese war Anlaß für die erneute, aber weitergehende experimentelle Untersuchung des Phasenverhaltens von Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub>.

### 6.2.1 Hochdrucksynthese

Ausgehend von der Normaldruck-Modifikation  $\alpha$ -Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub> (99,5 %, Aldrich Chemical Co., Milwaukee) wurden Hochdruckexperimente in der Multianvil-Pressen [10, 174, 175] bei Drücken im Bereich von 9 bis 18 GPa und Temperaturen bis 1200 °C durchgeführt (siehe Anhang 11.2.10). Aufgrund der extremen Luftempfindlichkeit sowohl des Edukts als auch des Produkts mußte die komplette Präparation in Argon-Atmosphäre durchgeführt werden (siehe Abbildung 6.2f,g). Auch das Auskleiden der BN-Tiegel mit Metallfolie (z.B. Au, Ta, Cu) (siehe Abbildung 6.2a-e), erwies sich, wie schon beim  $\gamma$ -Ca<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, als unbedingt notwendig, da auch  $\alpha$ -Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub> als Katalysator für die Kristallisation von c-BN [462–467] wirkt. In einer energiedispersiven röntgenspektroskopischen Analyse wurden sowohl im Ausgangsmaterial als auch im Produkt nur Mg und N nachgewiesen.

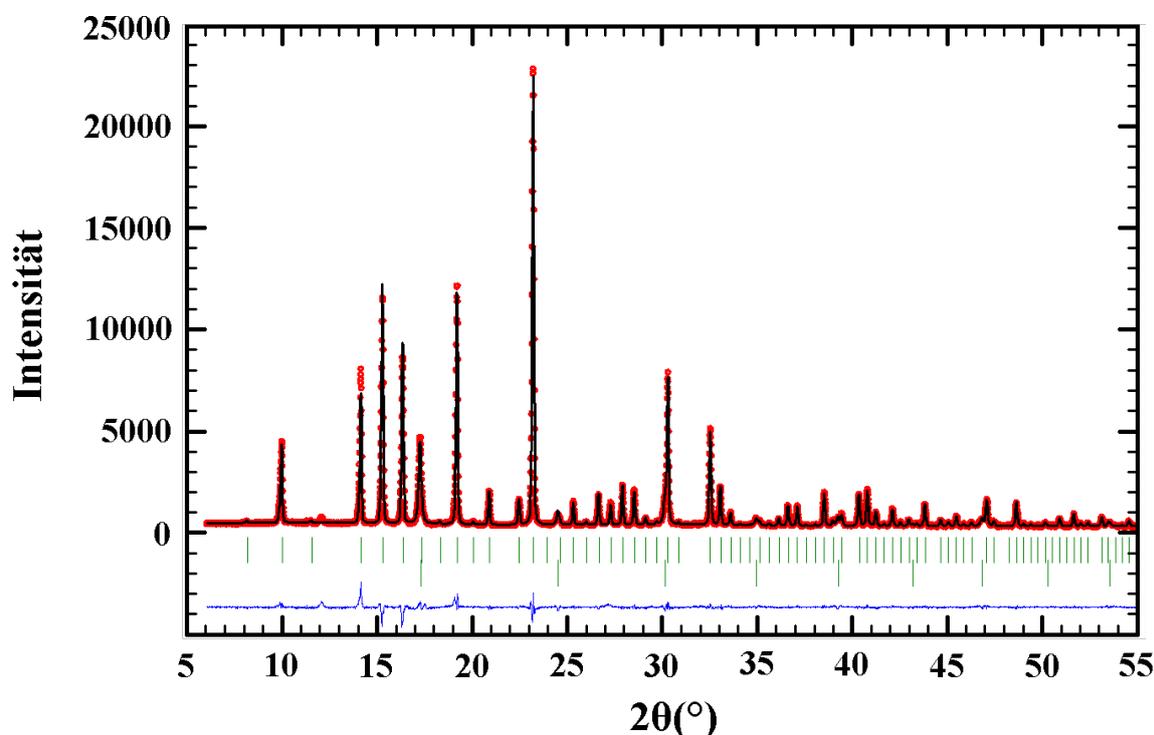
### 6.2.2 Röntgenographische Charakterisierung

#### 6.2.2.1 Rietveld-Verfeinerung des Strukturmodells anhand von Röntgenpulverdaten

Bei der 9 GPa Synthese zeigte Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub> keine wesentlichen Änderungen im Pulverdiffraktogramm. Lediglich die etwas schmalere Reflexprofile deuten einen höheren Kristal-

lisationsgrad (d.h. größere Kristallite oder weniger Eigenspannungen) an. Bei 12 GPa konnten jedoch neben  $\alpha$ - $Mg_3N_2$  neue Reflexe im Pulverdiffraktogramm beobachtet werden (siehe Abbildung 6.20), die bis 18 GPa erhalten blieben. Die Hochdrucksynthese ergab ein gelb-graues, sehr feinkörniges Produkt, was zur Folge hatte, daß keine für eine Röntgenstrukturanalyse ausreichend großen Einkristalle isoliert werden konnten. Da die Probe schon beim Mörsern in Argon-Atmosphäre amorph wurde, konnte sie nur grob mechanisch zerkleinert und in kleineren Stücken in eine Glaskapillare mit  $\varnothing$  0,5 mm gefüllt werden. Das Pulverdiffraktogramm, das an einem Pulverdiffraktometer STOE Stadi P (Mo- $K\alpha_1$ -Strahlung) in Debye-Scherrer Geometrie aufgenommen wurde, ergab die hexagonale Normaldruck-Modifikation (*hcp*, **h**exagonal **c**losed **p**ackage)  $\alpha$ - $Mg_3N_2$  und die neuen Reflexe einer Nebenphase. Die neu gefundene Phase blieb bei Zimmertemperatur und Normaldruck einige Stunden metastabil erhalten.

Der erste Versuch einer Strukturlösung wurde in Anlehnung an die Hochdruckphase von  $Ca_3N_2$  gestartet. Die Rietveld-Verfeinerung mittels Fullprof [275, 276] ergab jedoch keine befriedigende Übereinstimmung zwischen dem beobachteten und simulierten Diffraktogramm, so daß ein potentiell HP- $Mg_3N_2$  mit **Anti**- $Th_3P_4$ -Struktur ausgeschlossen werden konnte. Auch die von Römer *et al.* [89, 90] für  $Mg_3N_2$  vorausgesagten neuen Hochdruckphasen wurden als Strukturmodell getestet und mußten ebenfalls verworfen werden.



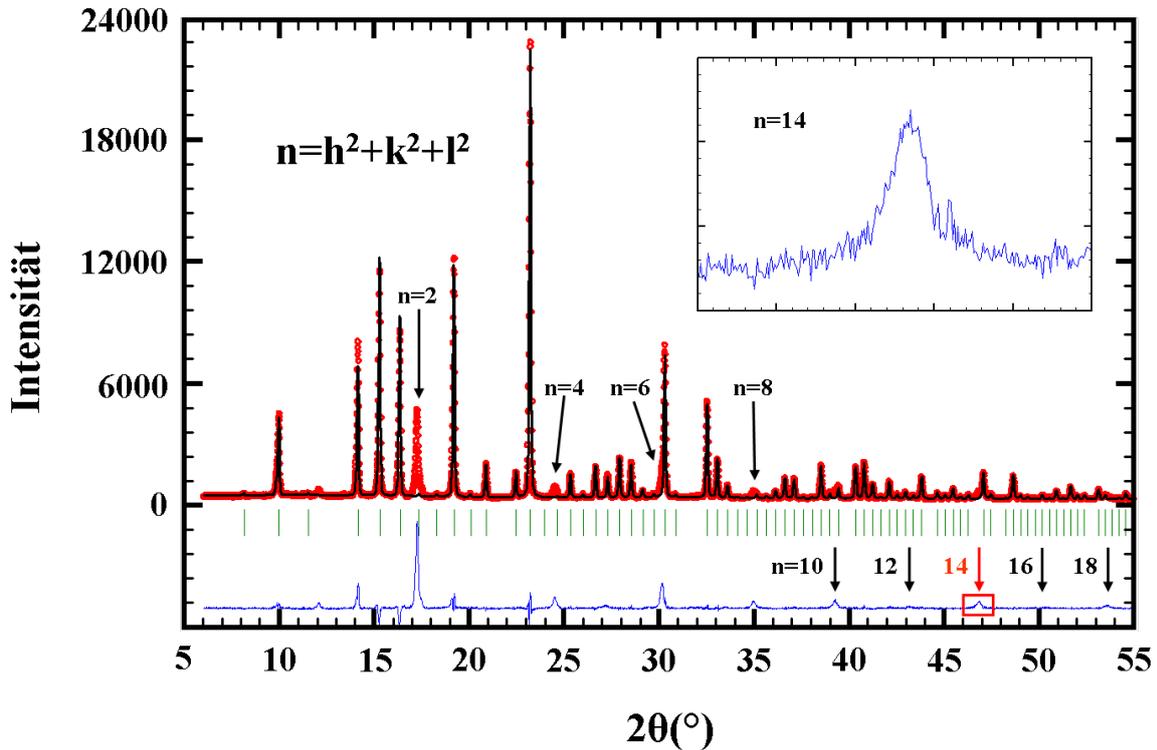
**Abbildung 6.20: HP-Mg:** Gemessenes (rot) und simuliertes (schwarz) Pulverdiffraktogramm ( $\lambda = 0,70926 \text{ \AA}$ ) mit dem Differenzprofil (blau) der Rietveld-Verfeinerung und den möglichen Reflexpositionen von  $\alpha$ - $Mg_3N_2$  (obere Reihe) und *bcc*-Mg (untere Reihe). Bei  $2\theta \sim 12^\circ$  ist noch ein schwacher Reflex einer noch nicht identifizierten Phase zu sehen.

Die neuen Reflexe konnten auf der Basis einer kubisch innenzentrierten (*bcc*, **body centered cubic**) Zelle mit  $a = 3,33 \text{ \AA}$  indiziert werden (siehe Tabelle 6.6). Es konnten keine weiteren Auslöschungsregeln festgestellt werden. Realistische interatomare Abstände ergeben sich nur für zwei Atome in der Einheitszelle bei  $(0,0,0)$  und  $(1/2, 1/2, 1/2)$ . Dies entspricht der Wyckoff-Lage  $2a$  innerhalb der Raumgruppe  $Im\bar{3}m$  (Nr. 229) und ergibt die Struktur von kubisch innenzentrierten Metallen (sogenannter W-Typ). Die Rietveld-Verfeinerung [275, 276] bestätigte die Bildung von ca. 10 Gew. % *bcc*-Mg mit einem mittleren Kristallitdurchmesser (volumengewichtet) von 30 bis 35 nm.

Um die Signatur der *bcc*-Mg-Phase im Pulverdiffraktogramm zu verdeutlichen, wurde ein simuliertes Diffraktogramm, das nur den Beitrag von  $\alpha$ -Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub> berücksichtigt, mit dem beobachteten Diffraktogramm verglichen. Im Differenzprofil sind dann die Reflexe von *bcc*-Mg besonders deutlich zu erkennen (siehe Abbildung 6.21). Für kubisch innenzentrierte Strukturen werden nur Reflexe *hkl* beobachtet, die der Bedingung genügen, daß  $n = h^2 + k^2 + l^2$  eine gerade Zahl ergeben muß. Da der Reflex  $n = 14$  beobachtet wird (siehe Abbildung 6.21), ist eine kubisch primitive Struktur mit  $a_P = a_I/\sqrt{2}$  und  $n_P = n_I/2$  (P = primitiv, I = innenzentriert) auszuschließen. Für kubisch primitive Strukturen läßt sich nämlich für keine Kombination *hkl* aus ganzen Zahlen eine Summe der Quadratzahlen mit  $n = 7$  erreichen, Dieser Reflex kann deshalb nur auf Basis der vergrößerten innenzentrierten Zelle indiziert werden. In Tabelle 6.6 befinden sich die kristallographischen Daten und Details der Rietveld-Verfeinerung, in Tabelle 6.7 die verfeinerten Lageparameter und die isotropen Auslenkungsparameter.

**Tabelle 6.6:** Kristallographische Daten und Details der Rietveld-Verfeinerung von *bcc*-Mg, Standardabweichungen in Klammern sind gemäß Referenz [277] berechnet.

Summenformel	Mg
Molare Masse/g · mol <sup>-1</sup>	24,30
Kristallsystem	kubisch I
Raumgruppe	$Im\bar{3}m$ (Nr. 229)
Gitterparameter/Å	$a = 3,3381(2)$
Zellvolumen/Å <sup>3</sup>	37,1963(9)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Diffraktometer	STOE Stadi P
Strahlung/Å	Mo-K $\alpha_1$ ( $\lambda = 0,70926$ )
Monochromator	Ge (111)
Temperatur/K	293
Meßbereich ( $2\Theta$ )/°, Schrittgröße/°	$5 \leq 2\Theta \leq 56$ , 0,01
Strukturverfeinerung	Rietveld-Verfeinerung, Fullprof
Untergrundanpassung	17 feste Untergrundpunkte
Profilfunktion	Pseudo-Voigt (Nr. 7)
$R_{Bragg}$	2,84
GoF	1,7
$\chi^2$	3,05



**Abbildung 6.21:**  $\alpha$ - $Mg_3N_2$ : Gemessenes (rot) und simuliertes (schwarz) Pulverdiffraktogramm ( $\lambda = 0,70926 \text{ \AA}$ ) mit dem Differenzprofil (blau). Die möglichen Reflexpositionen von  $\alpha$ - $Mg_3N_2$  sind durch grüne vertikale Striche markiert. Der Beitrag von  $bcc$ -Mg wurde bei dem simulierten Diffraktogramm nicht berücksichtigt, so daß die zugehörigen Reflexe deutlich im Differenzprofil zu erkennen sind.

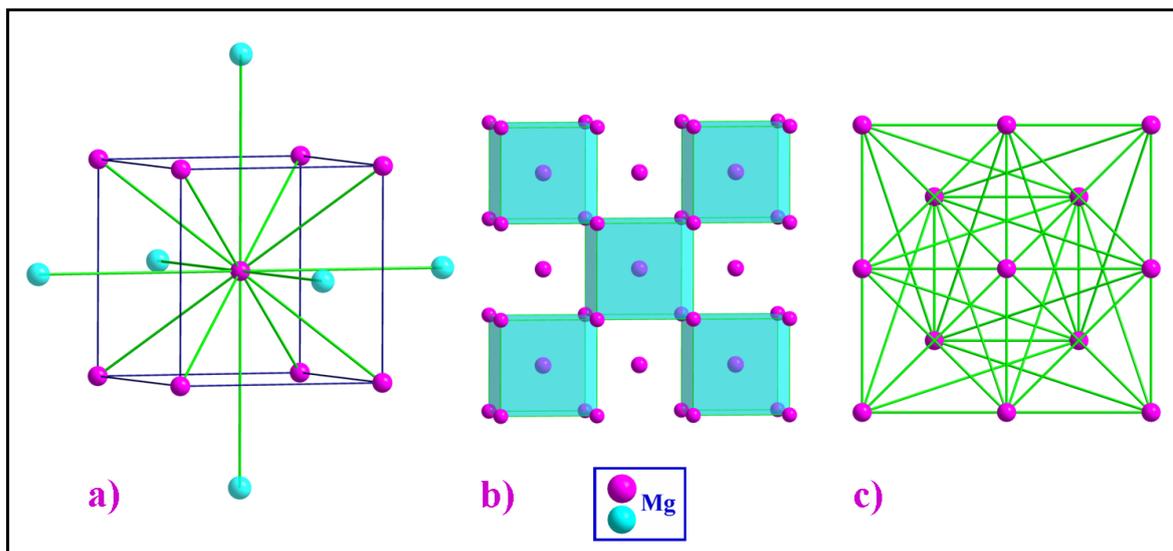
**Tabelle 6.7:** Atomkoordinaten und verfeinerte isotrope Auslenkungsparameter  $B_{iso}/\text{\AA}^2$  für Mg ( $hcp$ ) [474] und HP-Mg ( $bcc$ ), Standardabweichungen in Klammern.

Atom	Wyck.	$x$	$y$	$z$	s.o.f.	$B_{iso}$	
Mg ( $hcp$ )	Mg	$2c$	$1/3$	$2/3$	$1/4$	1	0,49(5)
HP-Mg ( $bcc$ )	Mg	$2a$	0	0	0	1	0,44(14)

### 6.2.3 Kristallstrukturbeschreibung

Die kubisch innenzentrierte ( $bcc$ , body centered cubic) Struktur (siehe Abbildung 6.22) wird auch W-Typ genannt, da diese Struktur zunächst für das Metall Wolfram bestimmt wurde. Basis der kubisch innenzentrierten Metallpackung sind quadratische Schichten, die in der Folge A-B-A gestapelt sind, was dazu führt, daß die Ecken und die Mitte der Elementarzelle mit Atomen besetzt sind. Hieraus ergibt sich für das Atom in der Mitte ( $1/2, 1/2, 1/2$ ) ein Würfel als Koordinationspolyeder, d.h. acht nächste Nachbarn (**K**oordinationszahl, KZ = 8). In der nächsten Koordinationskugel befinden sich weitere sechs Atome, die ein Oktaeder ergeben (KZ = 6) (siehe Abbildung 6.22a),

woraus die Koordinationszahl 8+6 folgt. Die Raumerfüllung einer solchen Anordnung beträgt 68,02%.



**Abbildung 6.22: HP-Mg:** a) Elementarzelle von *bcc*-Mg, die zweite Koordinationssphäre ist durch türkisfarbene Mg-Atome gekennzeichnet, b) und c) verschiedene Ansichten der *bcc*-Struktur.

### 6.2.4 Verhalten und Eigenheiten von Metallen unter hohem Druck im Allgemeinen und von Mg im Besonderen

Das Hochdruckverhalten von Elementen ist in der Literatur eingehend beschrieben worden [47, 475–478]. Phasenumwandlungen für die Übergangsmetalle scheinen der Abfolge *hcp*→*bcc*→*hcp*→*fcc* zu folgen, und für die Lanthanoide wurde die folgende Sequenz *hcp*→*Sm-Typ*→*dhcp*→*fcc* beobachtet. Eine wichtige Rolle bei diesen Phasentransformationen spielt der Einfluß der *d*-Elektronen, da bei der Kompression der Metalle die ursprünglich leeren *3d*-Bänder abgesenkt und teilweise aufgefüllt werden. Somit weitet sich unter genügend hohem Druck der Einfluß der *d*-Elektronen also auch auf Metalle aus [479].

Die Normaldruck-Modifikation von Mg [474, 480, 481] kristallisiert in der hexagonal dichten Kugelpackung (*hcp*) (siehe Tabelle 6.8). Für das mögliche Hochdruckverhalten von Mg können in der Literatur zahlreiche Arbeiten gefunden werden. Hochdruckuntersuchungen von *Olijnyk et al.* [482] berichten, daß bis 40 GPa für Mg keine Hochdruckphasenumwandlung beobachtet wird. *Moriarty et al.* [478, 479] sagen eine druckinduzierte Phasenumwandlung für Mg erst bei Drücken von ~ 57 GPa voraus und bestätigen das anomale Kompressionsverhalten von Mg bei einem Druck von 7 bis 10 GPa und Zimmertemperatur [483, 484]. *Perez-Alburene et al.* [485] erhalten in ihren Berechnungen ab 53 GPa eine Irregularität im  $V/V_0$ -Verhältnis, was sie einer Hochdruckumwandlung von einer *hcp*-Struktur in eine *dhcp*-Struktur zuordnen.

**Tabelle 6.8:** Vergleich der kristallographischen Daten von Mg (*hcp*) und HP-Mg (*bcc*).

	Mg ( <i>hcp</i> )	HP-Mg ( <i>bcc</i> )	
Kristallsystem	hexagonal [474]	kubisch	kubisch [486]
Raumgruppe	$P6_3/mmc$ (Nr. 194)	$Im\bar{3}m$ (Nr. 229)	$Im\bar{3}m$ (Nr. 229)
Gitterparameter/Å	$a = 3,20$ $c = 5,21$	$a = 3,33$	$a = 2,95$
Zellvolumen/Å <sup>3</sup>	46,48	37,19	25,75
Formeleinheiten (pro EZ)	2	2	2
Wyckoff-Lage	48 <i>e</i>	18 <i>e</i>	16 <i>c</i>
Dichte $\rho/g \cdot cm^{-3}$	1,73	2,17	3,14
Entstehungsdruck	Normaldruck	2 ( <i>in situ</i> )/ 12 ( <i>ex situ</i> ) GPa	58 – 48 GPa
Abstand Mg-Mg	3,19	2,89 (8x)	2,55 (8x)

Weitere Hochdruckstudien von *Olijnyk et al.* [486] ergeben die Bildung der Hochdruckphase von Mg (*bcc*) bei Drücken von 58 GPa und die Rückumwandlung bei Druckabbau bis 44 GPa. Bis zu 70 GPa konnten keine weiteren hochdruckbedingten Phasenumwandlungen von Mg ausgemacht werden [487]. Diese kubisch innenzentrierte HP-Modifikation [486] hat im Vergleich zu der bei 12 GPa gefundenen einen komprimierten Gitterparameter ( $a = 2,9539 \text{ \AA}$ ) und ein deutlich reduziertes Volumen ( $V = 25,77 \text{ \AA}^3$ ) (siehe Tabelle 6.8), was dem Aussetzen von sehr hohem Druck zugeschrieben werden kann. Eine grobe Abschätzung des Bulkmoduls  $B$ , ausgehend von den neu gewonnenen Daten und denen von *Olijnyk et al.* [486], ergibt mit einem gemittelten  $B \approx 160 \text{ GPa}$  eine vernünftige Größenordnung. Unsere  $V/V_0$ -Daten passen perfekt zu den von *Olijnyk et al.* [487] gemessenen und berechneten Zustandsgleichungen für Mg bis zu einem Druck von 70 GPa (siehe Abbildung 6.23). Phasenübergänge dieser Art unter Hochdruck im Zusammenhang mit anormal großen Kompressibilitäten wurden bereits für Y [488], Cs [489], Yb [490, 491] und Eu [491] festgestellt.

Diese druckinduzierte Eliminierung von Mg aus  $Mg_3N_2$  verursacht also die Bildung von Mg-Nanopartikeln aufgrund eines diffusionsbehinderten Kristallitwachstums.  $Mg_3N_2$  stellt somit über Ausscheidung nanoförmiger Mg-Partikel während der Zersetzung einen hervorragenden Precursor für die Darstellung der metastabilen Hochdruckphase bei relativ moderaten Drücken (*ex situ* 12 GPa und *in situ* 2 GPa) dar. Diese Ausscheidung von Mg aus  $Mg_3N_2$  stellt in der Literatur keinen Einzelfall dar. *Yen et al.* [492] berichten über  $Mg_3N_2$  als Mg-Lieferant und *Yamane et al.* [461] über die Möglichkeit des partiellen Ersatzes von Mg durch Li in  $Mg_3N_2$ , was in (Li/Mg)N-Verbindungen verschiedener Zusammensetzungen resultiert. Das Auftreten der Hochdruck- anstatt der Normaldruck-Modifikation von Mg bei relativ geringen Drücken kann mit Oberflächeneffekten der Nanopartikel [493] als auch dem schon weiter oben beschriebenen Einfluß der *d*-Elektronen erklärt werden. Der für Hochdruckphasen benötigte Umwandlungsdruck kann also für Nanopartikel signifikant niedriger liegen und unter Umständen sogar bis auf Normaldruck reduziert werden [493]. Ein Wiederauftreten von bereits bekannten Phasen z.B. durch Variation von Druck- und/oder Temperatur (sog. „*reentrant*“

phasetransitions“) ist nicht ungewöhnlich (La [494],Hg [495]). Die Stabilitätsbereiche von Phasen können so verlaufen, daß es entlang bestimmter Schnitte zunächst zu einer Umwandlung in eine andere Phase und anschließend wieder zu einer Rückumwandlung in die ursprüngliche Phase kommt. Die Tendenz von Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub> sich unter extremen Bedingungen zu zersetzen anstatt eine neue binäre Phase auszubilden, könnte einen neuen Zugang zur Herstellung nanoskaliger Materialien darstellen. Das Auftreten sämtlicher vorhergesagten Hochdruckphasen ist damit aber auch als sehr unwahrscheinlich zu beurteilen.

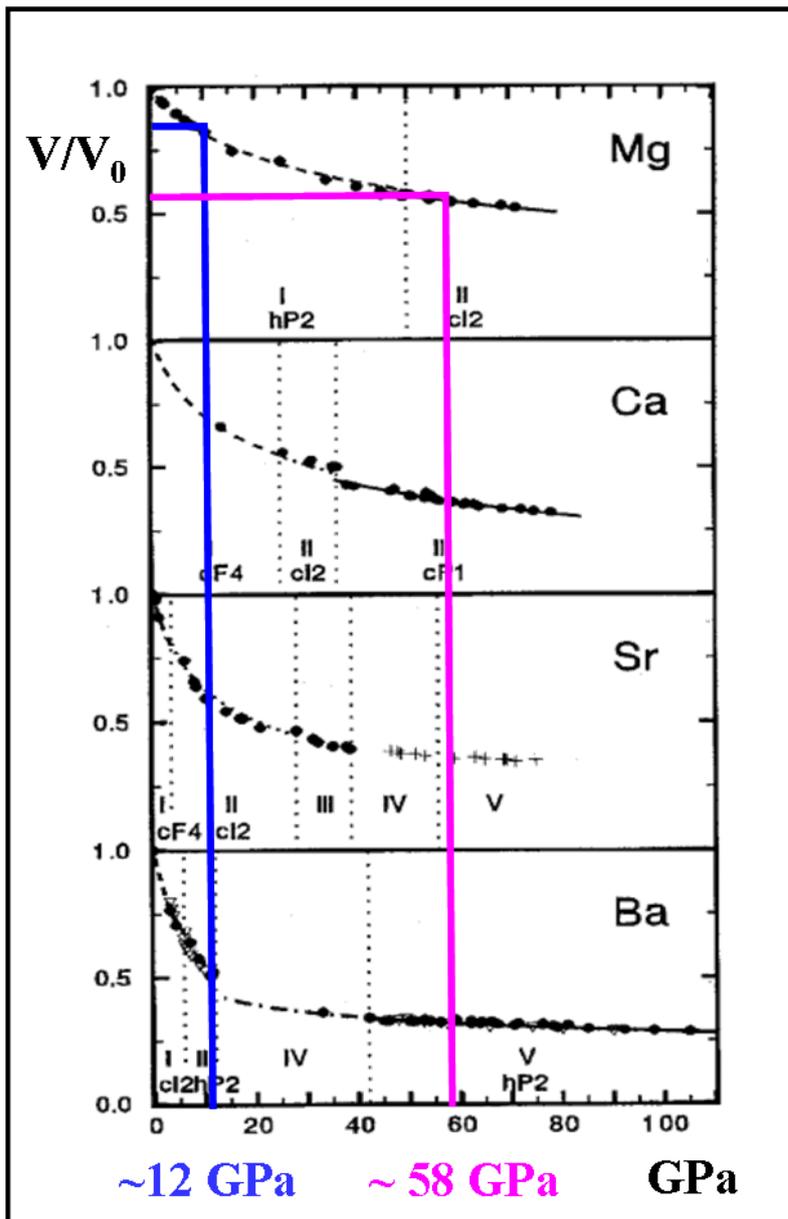


Abbildung 6.23: Zustandsgleichung für Mg:  $V/V_0$ -Daten von HP-Mg ( $V/V_0 = 0,80$ ) bei 12 GPa und 58 GPa ( $V/V_0 = 0,55$ ) [482, 487].



## 7 *Ex situ* und *in situ* Hochdruck- und Hochtemperaturverhalten der Nitrido-/Oxonitridosilicate und von $\text{Si}_3\text{N}_4$

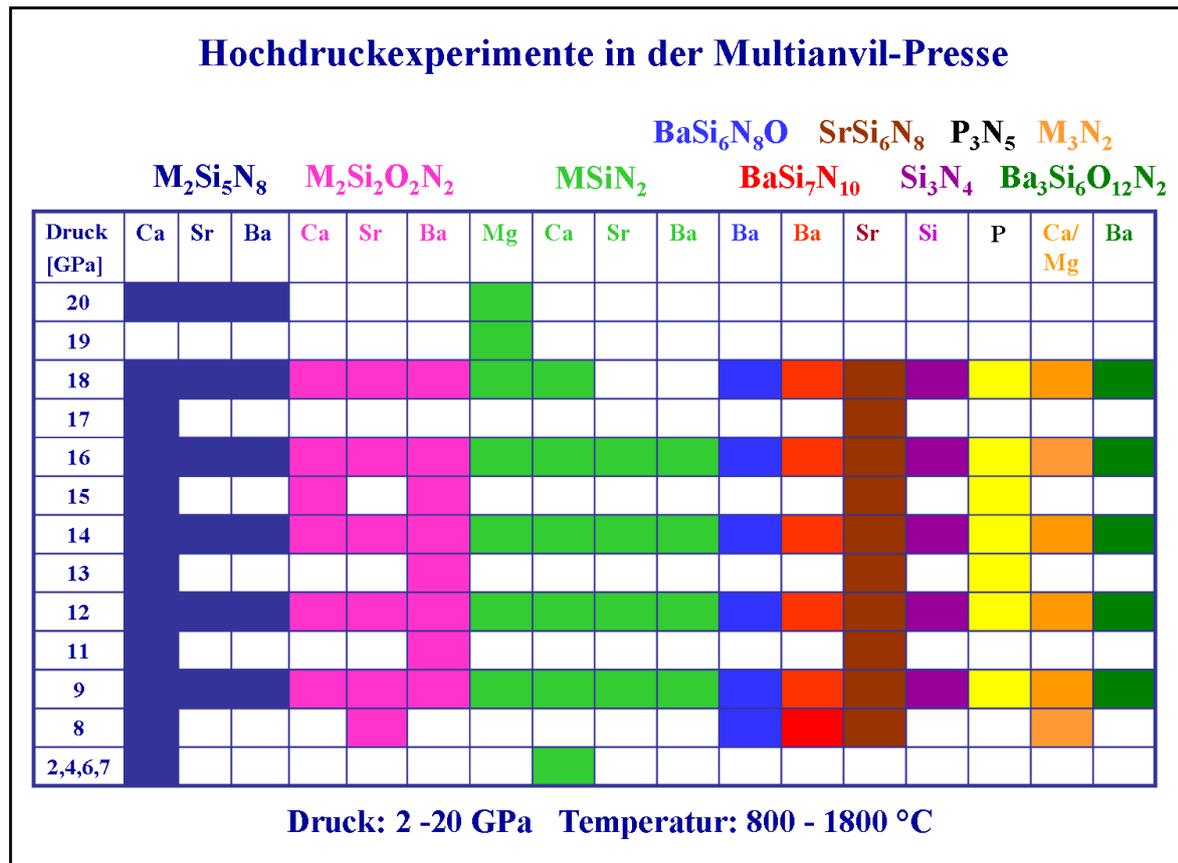
Neben der Suche nach neuen Hochdruckphasen der Nitrido- und Oxonitridosilicate wurden umfangreiche und detaillierte *ex situ* und *in situ* Untersuchungen der jeweiligen Verbindungen unter Hochdruck- und Hochtemperaturbedingungen durchgeführt, um einen genauen Einblick in den Stabilitätsbereich der entsprechenden Verbindungen zu erlangen. Beim Arbeiten mit der Multianvil-Pressen (siehe Abschnitt 2.3.1) wurden alle Verbindungen bei verschiedenen Druckbedingungen (2 – 20 GPa) untersucht, wobei die Druckschritte den Besonderheiten der einzelnen Systeme angepaßt und zusätzlich pro Druckschritt verschiedene Temperaturprogramme (800 – 1800 °C) angewendet wurden (siehe Abbildung 7.1).

Für das eingehende Verständnis des Phasenverhaltens einer bestimmten Verbindung sind *in situ* Untersuchungen unerlässlich. Vor allem für Nitrido- und Oxonitridosilicate, die aufgrund ihrer hervorragenden Leuchteigenschaften in der industriellen Phosphorherstellung eingesetzt werden, ist diese Kenntnis essentiell, um die Sinterprozesse möglichst optimal zu gestalten.

Die *in situ* Untersuchungen wurden sowohl an den Multianvil-Pressen Max 80 und Max 2000 (siehe Abschnitt 2.3.2) am DESY in Hamburg als auch in der Diamantstempelzelle (siehe Kapitel 2.4) an der ESRF Grenoble durchgeführt. Die Experimente mit der Diamantstempelzelle beinhalteten ebenfalls ausführliche Druckuntersuchungen im Bereich von 0 – 45 GPa, wobei das Heizen mit dem  $\text{CO}_2$ -Laser (ca. 2000 °C) nur bei ausgewählten Verbindungen und bestimmten Druckschritten durchgeführt wurde. Zur Vervollständigung der Charakterisierung unter Hochdruck wurden in Zusammenarbeit mit *Sekine* (Hochdrucklabor des NIMS in Tsukuba, Japan) einige Verbindungen zusätzlich mit Schockwellenexperimenten ( $\sim 50$  GPa,  $\sim 2000$  °C) untersucht.

Im Folgenden soll nun das Hochdruck-/Hochtemperaturverhalten der einzelnen Verbindungen vorgestellt werden.

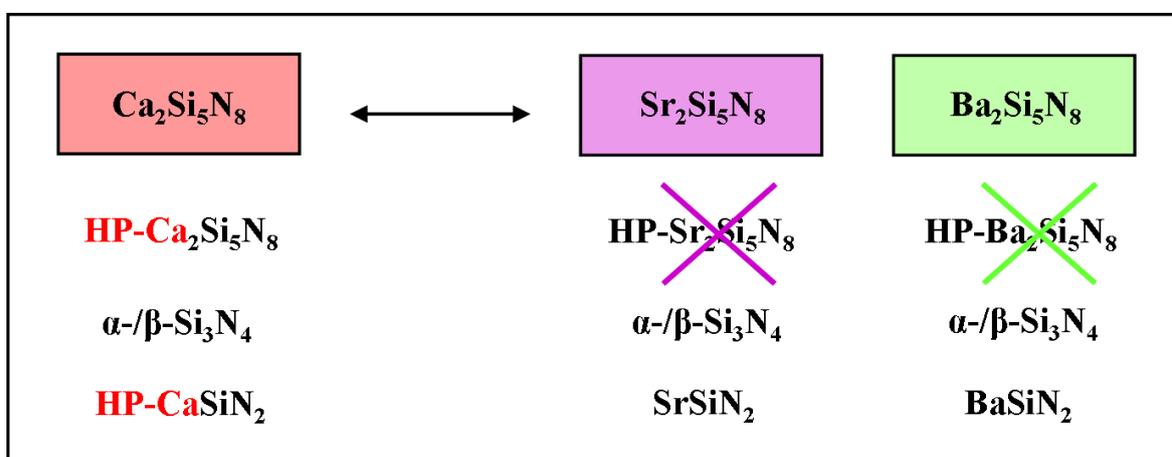
Die Verbindungen  $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8$  mit  $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$  (2-5-8-Verbindungen) [140, 141] zeigen deutlich unterschiedliches Verhalten bei hohen Drücken und Temperaturen. Während  $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$  eine Hochdruckphase bildet, ist dies für  $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8$  ( $\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$ ) bis jetzt nur theoretisch [90] vorausgesagt worden und konnte experimentell nicht bestätigt werden. *Ex situ* Untersuchungen zeigen, daß  $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$  und  $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8$  bei hohen Drücken und Temperaturen nur partiell umgewandelt werden, d.h.  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  tritt nur in geringen Mengen als Nebenphase auf.  $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$  zeigt dagegen schon ab 4 GPa erste Reflexe der



**Abbildung 7.1:** Übersicht über die Hochdruck-/Hochtemperaturrexperimente an der Multianvil-Press.

Hochdruckphase im Pulverdiffraktogramm und die volle Umwandlung in HP- $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$  und  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  bei 9 GPa. Zwischen 14 und 18 GPa (bei Temperaturen bis 1100 °C) wird das Reflexbild wieder deutlich von der Normaldruckphase dominiert, während HP- $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$  nur noch als Nebenprodukt vorhanden ist. Dies ändert sich signifikant bei Erhöhung der Versuchstemperatur auf 1800 °C. Die Hochdruckphase ist wieder existent und neben  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  entsteht ein weiteres Nebenprodukt: HP- $\text{CaSiN}_2$ . Da jedoch unter hohen Drücken das Reflexbild deutliche Anzeichen einer Amorphisierung bei allen drei  $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ -Verbindungen ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) zeigt, kann die Existenz von weiteren, nicht kristallinen Verbindungen nicht ausgeschlossen werden. *In situ* bestätigen sich die Zersetzungsreaktionen der 2-5-8-Verbindungen im wesentlichen. Bei  $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$  wird neben der Hochdruck-Modifikation HP- $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$  als Zersetzungsprodukt HP- $\text{CaSiN}_2$  gefunden. Erstaunlicherweise können keine Reflexe von  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  ausgemacht werden.  $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$  und  $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8$  zersetzen sich *in situ* unvollständig sofort in  $\alpha/\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  und  $\text{MSiN}_2$  ( $\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$ ).  $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8$  zeigt auch bei höheren Drücken einen deutlich größeren Reflexanteil im Pulverdiffraktogramm und erweist sich somit als wesentlich stabiler als  $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ . Je mehr der Druck erhöht wird, desto mehr Reflexe können  $\text{SrSiN}_2$  statt  $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$  zugeordnet werden. Bei beiden Verbindungen stellt  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  im Vergleich zu  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  die quantitativ größere Komponente dar. Von  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  können nur einzelne Reflexe identifiziert werden, während  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  bis zu hohen Drücken ( $\sim 32$  GPa) sta-

bil ist. Ab  $\sim 8$  GPa können *in situ* bei  $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$  und  $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8$  sehr wenige Reflexe  $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$  zugeordnet werden, die jedoch nicht stabil erhalten bleiben. Nach Ablassen des Drucks erhöht sich der Anteil von  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  signifikant, die Zersetzungsreaktionen sind aber bei keiner Verbindung reversibel. Das Phänomen, dass im Grunde  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  die unter Hochdruck dominierende Modifikation ist, wird sich auch bei anderen Experimenten und Verbindungen bestätigen und wird im letzten Teil dieses Abschnittes ausführlich behandelt werden. Schockwellenexperimente ( $\sim 50$  GPa,  $\sim 2000$  °C,  $\sim 1$   $\mu\text{s}$ ) der drei  $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ -Verbindungen ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ), die in Zusammenarbeit mit *Sekine* durchgeführt wurden, zeigen außer einer signifikanten Amorphisierung der Phasen keine Veränderung im Pulverdiffraktogramm. Dies dürfte auf die außerordentlich kurzen Reaktionszeiten der Schockwellensynthese zurückzuführen sein. Abbildung 7.2 zeigt eine Übersicht über die möglichen Zersetzungsprodukte der 2-5-8-Phasen.



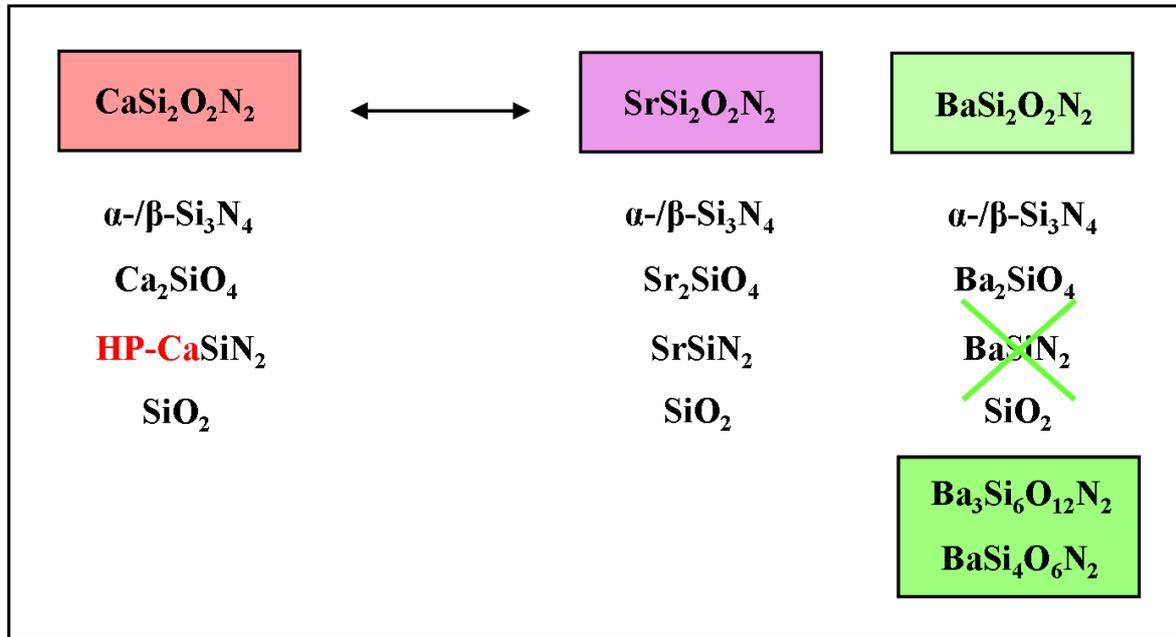
**Abbildung 7.2:** *Ex situ* und *in situ* Verhalten der  $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ -Phasen ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) und ihre möglichen Zersetzungsprodukte unter HP-/HT-Behandlung. Bei HP- $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8$  ( $\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$ ) handelt es sich um theoretisch vorausgesagte Phasen, die experimentell nicht bestätigt werden konnten.

Da die  $\text{MSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ -Verbindungen ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ , 2-2-2-Phasen) [137–139, 152–156, 496] hocheffiziente gelb-grüne Phosphore darstellen, wurde nicht nur nach neuen Hochdruckphasen gesucht, sondern auch deren Stabilitätsbereiche im Speziellen untersucht. Das *ex situ* beobachtete Zersetzungsverhalten der 2-2-2-Phasen beginnt bereits bei 8 GPa. Neben den Normaldruck-Modifikationen können folgende Nebenphasen gefunden werden:  $\alpha\text{-}/\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{M}_2\text{SiO}_4$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ), HP- $\text{CaSiN}_2$ ,  $\text{SrSiN}_2$  und  $\text{SiO}_2$ , je nach Druck in den Modifikationen Coesit oder Stishovit (siehe Abbildung 7.3). Wie auch bei den 2-5-8-Phasen scheint die jeweilige Ca-Hochdruckphase (HP- $\text{CaSiN}_2$ ) bevorzugt und nicht die Normaldruck-Modifikation.

Zwischen 12 und 15 GPa zeigt das Pulverdiffraktogramm von  $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  Zusatzreflexe, die keiner der oben angeführten Nebenphasen entsprechen. Aus diesen Messungen konnten die Verbindungen  $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2$  und  $\text{BaSi}_4\text{O}_6\text{N}_2$  gelöst und verfeinert werden (siehe Kapitel 5).

Da sich  $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2\text{:Eu}^{2+}$  als hervorragender Phosphor [366, 367] herausstellte, wurden sehr detaillierte Untersuchungen bezüglich seines HP-/HT-Verhaltens vorgenom-

men. Da dies jedoch schon in Kapitel 5.3 zusammen mit  $\text{BaSi}_4\text{O}_6\text{N}_2$  ausführlich diskutiert worden ist, soll hier nicht noch einmal darauf eingegangen werden.



**Abbildung 7.3:** *Ex situ* und *in situ* Verhalten der  $\text{MSi}_2\text{O}_2\text{N}_8$ -Phasen ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) und ihre möglichen Zersetzungsprodukte unter HP-/HT-Behandlung.  $\text{BaSiN}_2$  gehört bei  $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_8$  nicht zu den Zersetzungsprodukten.

Aufgrund des vielfältigen Einsatzes der  $\text{MSiN}_2$ -Verbindungen ( $\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) [334, 335, 337–340] in der Industrie als Sinterzusätze für  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Keramiken [341] oder als Eu-dotierte LED-Phosphore [342–344] und vielversprechenden DFT-Rechnungen bezüglich neuer Hochdruckphasen [90, 348, 497] wurde diese Verbindungsklasse eingehend untersucht. Da  $\text{MgSiN}_2$  und  $\text{CaSiN}_2$  aufgrund ihrer technischen Verwendungsmöglichkeiten aus dieser Gruppe deutlich herausragen, wurde auf sie besonderes eingegangen.

$\text{MgSiN}_2$  zeigt sich sehr viel druckstabiler als von *Fang et al.* [497] und *Römer et al.* [90, 348] vorausgesagt. Zwar wird schon ab 9 GPa eine Zersetzung in  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  sichtbar, jedoch nur in sehr geringen Mengen. Mit steigendem Druck kommen Reflexe von  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  hinzu und ab 18 GPa ist auch  $\gamma$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  zu finden.  $\text{MgSiN}_2$  bleibt jedoch klar als kristalline Hauptphase erhalten. Da von *Fang* und *Römer* ein Transformationsdruck von 16 GPa bzw. 24 GPa vorhergesagt wurde, wurden die entsprechenden Experimente in der Diamantstempelzelle wiederholt. Diese Untersuchungen bestätigen die bereits *ex situ* gefundenen Ergebnisse. Bis 31 GPa zeigt  $\text{MgSiN}_2$  keine Tendenzen einer Phasentransformation, sondern nur die bereits beobachtete Zersetzung in  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Erstaunlich ist hierbei, daß bei einem Druck von 21 GPa nur  $\gamma$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  als Nebenphase ausgemacht werden kann, während bei einer weiteren Druckerhöhung auf 31 GPa sich dies in  $\alpha$ - und  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  umwandelt. In der Referenz [86] wurde bis jetzt noch nicht über eine Rückumwandlung von  $\gamma$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  zur  $\alpha$ -/ $\beta$ -Phase berichtet, wie sie in  $\text{MgSiN}_2$  bei 32 GPa beobachtet werden konnte.

Da neben  $\text{MgSiN}_2$  und  $\text{Si}_3\text{N}_4$  keine weiteren kristallinen Phasen im Pulverdiffraktogramm identifiziert werden konnten, ist die Anwesenheit zumindest einer amorphen Phase zu vermuten, da sonst in der chemischen Bilanz Mg fehlen würde. Eine fest-fest Umwandlung in ausschließlich kristalline Phasen wurde für keines der untersuchten Nitrido- und Oxonitridosilicate gefunden. Vielmehr fehlen in den Stoffbilanzen Komponenten, die auf nicht-kristalline Bestandteile schließen lassen.

$\text{CaSiN}_2$  zersetzt sich neben der Umwandlung in seine Hochdruckphase (HP- $\text{CaSiN}_2$ ) unvollständig in  $\alpha$ -/ $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  und HP- $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ . Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, daß auch ein Anteil von amorphem  $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$  vorhanden ist. *In situ* Untersuchungen in der Diamantstempelzelle bestätigen diese Resultate. Ab 14 GPa wird HP- $\text{CaSiN}_2$  zur dominierenden Phase. Diese neue Verbindung konnte aus Röntgenpulverdaten gelöst und verfeinert werden (siehe Kapitel 6.1).

Für die Verbindungen  $\text{BaSi}_6\text{N}_8\text{O}$ ,  $\text{SrSi}_6\text{N}_8$  und  $\text{BaSi}_7\text{N}_{10}$  wurde folgendes HT-/HP-Verhalten gefunden:  $\text{SrSi}_6\text{N}_8$  und  $\text{BaSi}_7\text{N}_{10}$  zersetzen sich in  $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8$  ( $\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$ ),  $\alpha$ -/ $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  und  $\text{BaSiN}_2$ , wobei der Anteil von  $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$  in  $\text{SrSi}_6\text{N}_8$  dominiert und die Ba2-5-8-Phase in  $\text{BaSi}_7\text{N}_{10}$  eher gering vorhanden ist.

$\text{BaSi}_6\text{N}_8\text{O}$  zeigt schon ab 9 GPa Reflexe einer neuen Nebenphase, die bei Druckerhöhung immer intensiver werden, bis sich bei 18 GPa eine vollständige Umwandlung in  $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  und  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  eingestellt hat. Dies bestätigt, daß die bei 14 GPa in  $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  gefundene Umwandlung in  $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2$  und  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  keinen Einzelfall darstellt.

Initiiert wurde die Experimentreihe mit  $\text{Si}_3\text{N}_4$  von der Tatsache, daß als Zersetzungsprodukt der Nitrido- und Oxonitridosilicate  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  und nicht  $\gamma$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  gefunden wurde, obwohl bei den Drücken laut Literatur  $\gamma$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  (13–15 GPa) [66, 67, 86, 498] zu erwarten wäre. Als Hauptargument wurde die zu niedrige Temperatur ( $\leq 1200$  °C) [499] genannt, obwohl der benötigte kritische Druck erreicht war. Aus diesem Grund wurden für ein besseres Verständnis der einzelnen Reaktionen und Phasenübergänge ausführliche Experimente mit  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , sowohl *ex situ* als auch *in situ* durchgeführt. Bei den *ex situ* Untersuchungen der Nitrido- und Oxonitridosilicate wurde in einem Druckbereich bis 18 GPa hauptsächlich  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  und ab 14 GPa erste Spuren von  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  gefunden, die mit steigendem Druck zunehmen, jedoch kein  $\gamma$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Was anfänglich für eine Fehlinterpretation gehalten wurde, bestätigte sich in wiederholten Versuchsreihen. Hochdruckuntersuchungen von Schwarz [500] an  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  und Sialonen bestätigten inzwischen diese Beobachtung, die vermutlich auf eine kinetische oder mechanische Behinderung der  $\gamma$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Keimbildung zurückzuführen ist.

*In situ* Untersuchungen der Nitrido- und Oxonitridosilicate ergaben, daß im Grunde  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  die unter Hochdruck vorherrschende Modifikation ist [501] und nicht  $\gamma$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , während  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  sich als die *ex situ* stabile Phase darstellt, was sich dadurch äußert, daß der Gehalt an  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  nach Druckabbau signifikant steigt. Die Tatsache, daß  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  bis zu hohen Drücken metastabil erhalten bleibt, wurde auch schon von Zerr [66] beschrieben und mag darauf zurückzuführen sein, daß  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  im Vergleich zu den anderen  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Modifikationen die stärker sauerstoffverunreinigte Phase, bzw. weit empfänglicher für den Einbau von Sauerstoff ist. Eine Ausnahme scheint das Hochdruckverhalten von  $\text{MgSiN}_2$  darzustellen. Hier konnte bei *ex situ* Charakterisierung

(18 GPa) schon  $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$  identifiziert werden, was sich dann auch beim *in situ* Versuch (21 GPa) bestätigte. Allerdings zeigte sich bei 32 GPa eine Rückumwandlung von  $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$  in  $\alpha\text{-}/\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ , die bis jetzt weder vorhergesagt noch beobachtet worden ist [86].

Um den Einfluß der Nitrido- und Oxonitridosilicate als Precursoren für eine energetisch begünstigte Bildung von  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  auszuschließen, wurden die gleichen Versuchsreihen im Rahmen dieser Arbeit sowohl mit amorphem, als auch mit kristallinem  $\text{Si}_3\text{N}_4$  gestartet. Bei amorphem  $\text{Si}_3\text{N}_4$  war bis einschließlich 14 GPa nur  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  zu finden, ab 16 GPa waren sowohl  $\alpha\text{-}$  als auch  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  gleichwertig vertreten. Bei 18 GPa konnten dann zum ersten Mal, neben  $\alpha\text{-}$  und  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ , Reflexe von  $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$  identifiziert werden. Bei der Verwendung von kristallinem Ausgangsmaterial änderte sich das Erscheinungsbild. Auch bei 18 GPa entstand kein  $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$  mehr. Eine Erklärung für dieses Verhalten kann darin liegen, daß amorphes Material sehr viel reaktiver ist als kristallines, da es eine deutlich geringere Dichte aufweist und die vorhandenen Poren bei Druckeinwirkung kollabieren [502]. Ein weiterer entscheidender Faktor ist die Sauerstoff-Verunreinigung von  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ , da die Sauerstoffatome das Brechen der Si-N-Bindungen zu begünstigen scheinen [502]. Desweiteren entsteht in polykristallinem Material eine besondere Grenzflächendiffusion, die die Bildung der jeweiligen Phase fördern oder verhindern kann. Amorphes  $\text{Si}_3\text{N}_4$  kann somit als energiereiches Ausgangsprodukt [503] angesehen werden, da die  $\alpha \rightarrow \beta$ -Umwandlung aus kristallinem  $\text{Si}_3\text{N}_4$  nicht ohne Sinterzusätze zu realisieren ist. Obwohl das Phasensystem  $\text{Si}_3\text{N}_4$  schon vielfach untersucht wurde [504], ist es immer noch weitgehend unverstanden [503].

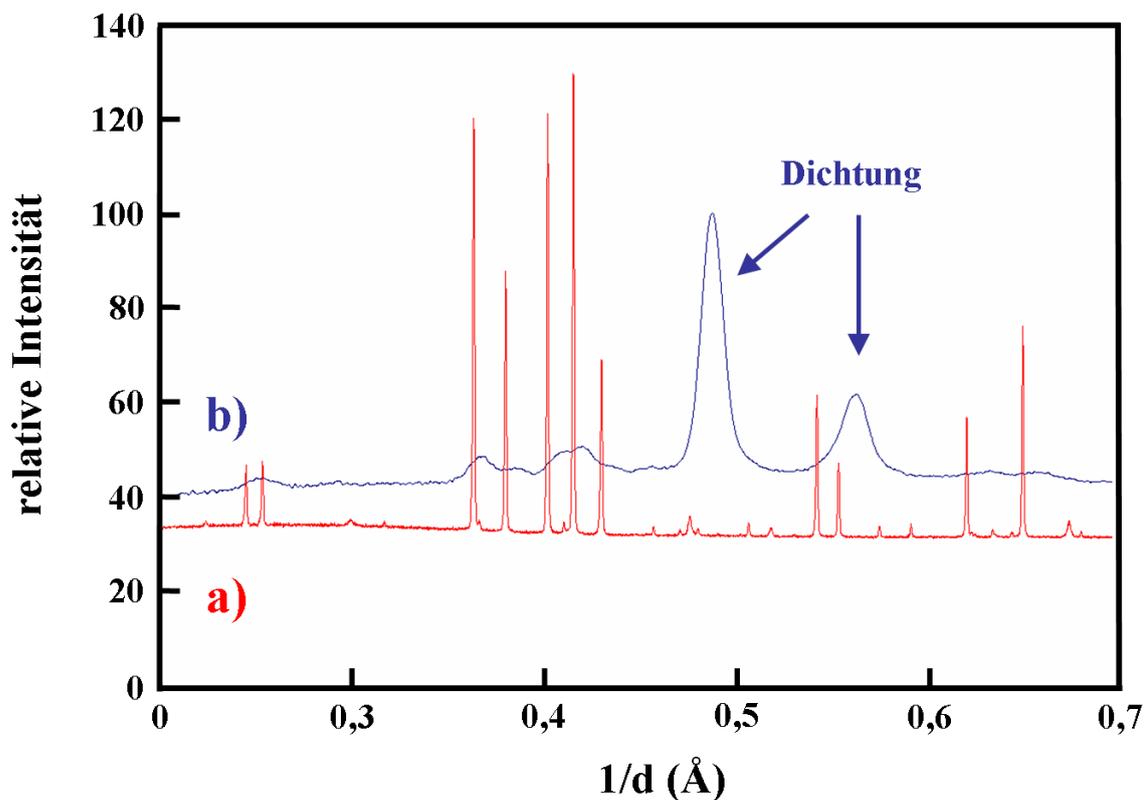
## 7.1 Experimentelle Besonderheiten beim Arbeiten mit Nitrido- und Oxonitridosilicaten

In diesem Abschnitt soll ein kurzer Überblick über die Besonderheiten beim Arbeiten mit Nitrido- und Oxonitridosilicaten unter HP-/HT-Bedingungen mit Synchrotronstrahlung gegeben werden.

Das Arbeiten mit den Multianvil-Pressen MAX 80 und MAX 2000 ermöglicht zwar die Analyse des *in situ* Verhaltens der jeweiligen Verbindung und die Detektion von möglichen Phasenübergängen, erlaubt jedoch aufgrund des Messens mit energiedispersiver Röntgenstrahlung nur eine Identifikation von bekannten Modifikation und nicht das Lösen von Strukturen.

Ein großer Vorteil der Diamantstempelzelle ist, neben dem Erreichen deutlich höherer Drücke und Temperaturen, daß aufgrund der Abmessungen der Zelle und der Transparenz der Diamanten mit winkeldispersiver Röntgenstrahlung gearbeitet werden kann. Für die Untersuchung der Diamantstempelzelle stehen normalerweise Röntgendiffraktometrie oder Ramanmessungen zur Verfügung. Bei den Experimenten mit den Nitrido- und Oxonitridosilicaten hat sich herausgestellt, daß beide Untersuchungsmethoden nur sehr begrenzte Aussagekraft besitzen. Auch durch eine Verlängerung der Meßzeit konnte die Qualität des Pulverdiffraktogramms nicht soweit verbessert werden, daß eine sinnvolle Aussage bezüglich einer möglichen Veränderung der Probe getroffen werden konnte (siehe Abbildung 7.4). Für ein aussagekräftiges Pulverdiffraktogramm ist eine Messung mit Synchrotronstrahlung unerlässlich, da der Strahl sehr viel kleiner ist und

auf die zu untersuchende Probe begrenzt werden kann. Für Synchrotronstrahlzeit muß jedoch schriftlich Meßzeit beantragt werden, was zeitaufwendig ist und aufgrund von überbuchten Strahllinien nicht immer bewilligt wird.

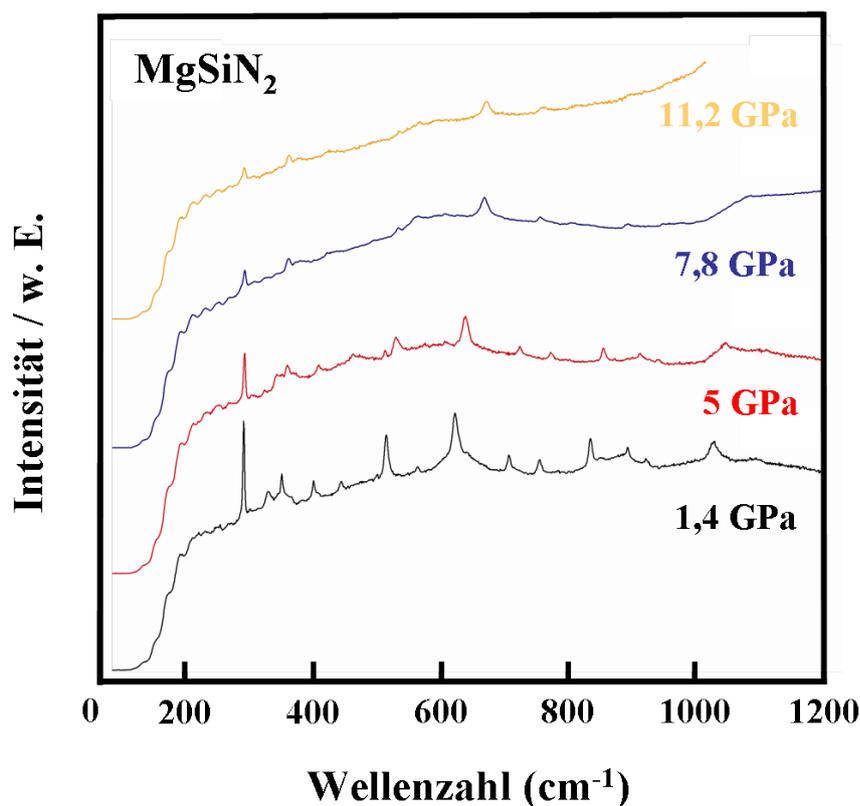


**Abbildung 7.4:** Pulverdiffraktogramm von MgSiN<sub>2</sub>: a) *ex situ* Röntgenaufnahme nach 18 GPa in der Multianvil-Pressen, b) *in situ* Röntgenaufnahme in der Diamantstempelzelle bei 9 GPa, die Reflexe des Dichtungsmaterials sind mit Pfeilen markiert.

Bei der Auswertung der Ramanmessungen fiel auf, daß die Peaks mit steigendem Druck immer kleiner werden, bis sie schließlich, schon bei sehr moderaten Drücken, komplett verschwinden (siehe Abbildung 7.5). Dieses Phänomen ist bis heute nicht verstanden [505], konnte aber auch von *Dzivenko* [506] beobachtet werden.

Reine Druckexperimente ohne Heizen führen bei den Nitrido- und Oxonitridosilicaten nur zu einer Amorphisierung der Probe. Eine Temperatureinwirkung ist für die Aktivierung einer Phasentransformation unerlässlich.

Das Heizen der Diamantstempelzelle erfolgt mittels Laser. Hier muß jedoch erwähnt werden, daß eine durch elektrischen Aufbau und Thermoelement eingestellte Temperatur sehr viel akkurater ist, als die durch Laserheizen mittels Quotientenpyrometer bestimmte. Für metallische, dunkle Proben steht der YAG-, YLF- oder der Faserlaser zur Verfügung. Da die Nitrido- und Oxonitridosilicate weiße, transparente Proben darstellen, können diese Laser nicht verwendet werden, sondern nur ein CO<sub>2</sub>-Laser. Während die ersteren am Synchrotron bestens für den Nutzerbetrieb etabliert sind, war der CO<sub>2</sub>-Laser bis zu den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten (ID 27, ESRF, Grenoble) nicht einsetzbar. Somit ist die *in situ* Beobachtung von Phasenreak-



**Abbildung 7.5:** Ramanspektren von  $\text{MgSiN}_2$  bei verschiedenen Drücken in der Diamantstempelzelle aufgenommen.

tionen mit gleichzeitigem Heizen nicht möglich und Heizen ( $\text{CO}_2$ -Laser der SPP 1236 Laserheating Facility der Goethe-Universität Frankfurt) und Röntgenanalyse müssen getrennt durchgeführt werden.

Für das Heizen mit dem  $\text{CO}_2$ -Laser ist eine spezielle Probenpräparation notwendig. Es muß eine Isolierschicht zwischen Diamant und Probe hergestellt werden. Hierfür verwendet man üblicherweise NaCl und KCl (siehe Tabelle 2.5), indem man das Dichtungsloch mit dem jeweiligen festen Druckmedium füllt und mit einer Präpariernadel eine Vertiefung für die Probe schafft. Dies erwies sich als nicht sinnvoll, da bei anschließender Diffraktion mit Synchrotronstrahlung nur noch das Druckmedium detektiert werden konnte und die Reflexe des Nitridosilicates aufgrund des geringen Streuvermögens nicht mehr sichtbar waren. Messungen an der ESRF (Grenoble, Frankreich) und an der ALS (Berkeley, USA) ergaben dasselbe Ergebnis. Eine Lösung brachte das Präparieren von KCl-Plättchen mit Dicken im  $\mu\text{m}$ -Bereich ( $\sim 5\mu\text{m}$ ), die unter die Probe gelegt wurden. Dies stellte jedoch einen enormen präparativen Mehraufwand dar.

Für Laserheizexperimente mit luftempfindlichen Substanzen sind besondere technische Voraussetzungen erforderlich. Um die für den  $\text{CO}_2$ -Laser nötige Isolierschicht zu präparieren, müssen die jeweiligen Alkalihalide in Argonatmosphäre ausgeheizt werden, was die entsprechende Vorrichtung in der Glovebox und luftdichte Behälter für den Transport zum Gaslader bedingt.

# 8 Diskussion und Ausblick

## 8.1 Hochdruckphasen der Nitridosilicate

Die Hochdruckarbeiten mit den Nitridosilicaten haben gezeigt, daß neben Zersetzungsreaktionen auch die Ausbildung von neuen, noch unbekanntem Hochdruckphasen möglich ist.

Wie sich herausgestellt hat, sind die Ca-Nitridosilicate hierfür besser geeignet als z.B. die verwandten Sr/Ba-Vertreter der  $M_2Si_5N_8$ -Phasen. Die Annahme, daß durch größere Kationen der innere Druck auf die Verbindung verstärkt und somit die Bildung von neuen Hochdruckphasen begünstigt wird, traf nicht zu. Stattdessen zeigen sich die  $(Sr,Ba)_2Si_5N_8$ -Verbindungen *ex situ* weitgehend stabil, während *in situ* Untersuchungen eine schnelle Zersetzung in die verwandten  $MSiN_2$ -Phasen ( $M = Sr, Ba$ ) und  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ - $Si_3N_4$  aufzeigen.

Mit der Charakterisierung der neuen Hochdruckphase HP- $Ca_2Si_5N_8$  konnte ein Beispiel für eine rekonstruktive Phasenumwandlung in ternären Nitridosilicaten gefunden werden. Die Anwendung von Hochdruck führte bei HP- $Ca_2Si_5N_8$  zum Auftreten eines Symmetriezentrums, womit HP- $Ca_2Si_5N_8$  als zentrosymmetrische Variante der nicht-zentrosymmetrischen Normaldruck-Modifikation angesehen werden kann. Wie für eine rekonstruktive Phasentransformation erwartet, äußert sich dies in einer anderen Topologie der Schichten und zieht eine Verdopplung der Elementarzelle nach sich.

Eine Dotierung der Hochdruckphase mit  $Eu^{2+}$  bestätigte, daß Hochdruck eine gute Möglichkeit darstellt, bestimmte Materialeigenschaften, in diesem Fall die der Lumineszenz, zu optimieren. HP- $Ca_2Si_5N_8$  zeigt eine signifikant schmalere Emissionsbande mit einer Halbwertsbreite von  $\sim 97$  nm ( $Ca_2Si_5N_8:Eu^{2+}$ , FWHM  $\sim 111$  nm), was es für die Anwendung als Phosphor in *pc-LEDs* sehr vielversprechend erscheinen lässt. Da mit Ansätzen in der Multianvil-Pressen nur sehr kleine Probenvolumina dargestellt werden können, müßte für eine industrielle Anwendung von HP- $Ca_2Si_5N_8$  eine Herstellung in größerem Maßstab erfolgen, was aber durch Synthesen in der Belt-Apperatur problemlos realisiert werden könnte.

Wie schon von *Kechele* [507] und *Zeuner* [165] beschrieben, spielt die Kristallform der  $(Sr/Ba)_2Si_5N_8$ -Verbindungen eine große Rolle für die Lumineszenzeigenschaften. Bei der Synthese im Hochfrequenzofen weisen die Kristalle von  $Ba_xSr_{2-x}Si_5N_8$  eine lattenförmige Morphologie auf, was sich aufgrund der stark anisotropen Kristallform nachteilig auf die Lumineszenzeigenschaften auswirkt. Hier bietet sich neben der Optimierung der Synthese durch die Wahl des Dotierungsmittels [324] auch der Einsatz geeigneter Edukte [165] an. Die nachträgliche Wärmebehandlung zur Beeinflussung der Kristallform, die von *Kechele* [507] eingehend untersucht wurde, ergab jedoch hier,

daß diese Methode zur Verbesserung der Kristallmorphologie ungeeignet ist. Hier soll auf den Hochdruck als Einflußmöglichkeit verwiesen werden, da hydrostatischer Druck Kristallwachstum in einer Vorzugsorientierung entgegenwirkt.

Eine Weiterführung für die Untersuchungen mittels Hochdruck stellt das Einsatzgebiet der Lithium-Nitridosilicate dar. Systematische Untersuchungen im System Li/Si/N haben bereits eine große Anzahl von ternären Lithium-Nitridosilicaten hervorgebracht, die sich alle durch interessante Materialeigenschaften, wie z.B. durch Lithium-Ionen-Leitfähigkeit auszeichnen [145–147]. Mit den quaternären Lithium-Nitridosilicaten wurde das Feld der Nitridosilicate um eine entscheidende Dimension erweitert [148–151]. Gerade die Gruppen- ( $\text{Li}_4\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{N}_6$  [148]) und Ketten-Lithium-Nitridosilicate ( $\text{LiCa}_3\text{Si}_2\text{N}_5$  [148]) sind durch ihren niedrigen Kondensationsgrad vielversprechende Kandidaten für Hochdruckexperimente und bergen durch ihre Lithium-Ionen-Leitfähigkeit ein weites Potential für die industrielle Anwendung. Gerade im Hinblick auf das deutlich stärker vernetzte  $\text{Li}_2\text{SiN}_2$  [147, 151], das als vielversprechender Ionenleiter angesehen wird, sind solche Hochdruckuntersuchungen sicher ein lohnender Ansatzpunkt.

Was sich schon bei den 2-5-8-Phasen andeutete, manifestierte sich dann bei den  $\text{MSiN}_2$ -Verbindungen ( $M = \text{Mg, Ca, Sr, Ba}$ ): Auch hier erwies sich die Ca-Modifikation als besonders vielversprechend im Bezug auf eine neue Hochdruckphase. Mit  $\text{HP-CaSiN}_2$  konnte eine neue Verbindung innerhalb der  $\text{MSiN}_2$ -Familie dargestellt werden. Die Struktur von  $\text{HP-CaSiN}_2$  besteht aus einem dreidimensionalen, hochkondensierten Netzwerk aus ausschließlich eckenverknüpften  $\text{SiN}_4$ -Tetraedern, das isotyp zu  $\text{KGaO}_2$  [352] aufgebaut ist und somit als verzerrte Ordnungsvariante des Cristobalit-Typs beschrieben werden kann [352–356]. Auch wenn  $\text{CaSiN}_2$ ,  $\text{HP-CaSiN}_2$  und  $\text{KGaO}_2$  die gleiche Topologie vorweisen, ist hochdruckbedingt in  $\text{HP-CaSiN}_2$  der Verkipfungswinkel der  $\text{SiN}_4$ -Tetraeder deutlich kleiner geworden und nimmt im Vergleich zur Normaldruck-Modifikation beidseitig gleiche Werte an.

Da in der Hochdrucksynthese nur sehr kleine Mengen von  $\text{HP-CaSiN}_2$  phasenrein präpariert werden konnten, wurde von einer Dotierung mit  $\text{Eu}^{2+}$  und einer Untersuchung der Lumineszenzeigenschaften abgesehen. Angesichts des vielfältigen Einsatzes der  $\text{MSiN}_2$ -Verbindungen ( $M = \text{Mg, Ca, Sr, Ba}$ ) [334, 335, 337–340] als Phosphore wäre dies jedoch lohnend, wobei sich sowohl der Einsatz einer Eu- als auch einer Ce-Dotierung [343] anbieten würde.  $\text{CaSiN}_2\text{:Ce}^{3+}$  [343] ist einer der wenigen Phosphore, die sowohl im roten als auch im gelb-grünen Bereich angeregt werden können, wobei besonders letzteres für die photosynthetischen Prozesse in der Pflanzenwelt von Bedeutung ist. Für die Verbesserung der Hochdrucksynthese mit dem Ziel einer größeren Ausbeute für Lumineszenzuntersuchungen könnte sich der Einsatz eines größeren Assemblys (18/11) oder der Belt-Apperatur, die mehr Probenvolumen bietet, positiv auswirken. Ebenso könnte eine Variation der Temperatur und des entsprechenden Temperprogramms im Hinblick auf die Ausbeute vielversprechend sein, wie auch eine andere Auswahl der Edukte.

$\text{MgSiN}_2$  hat sich *ex situ* als sehr stabil herausgestellt, und auch *in situ* ist trotz vielversprechender DFT-Rechnungen [90, 348, 497] nur eine partielle Zersetzung in  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  eingetreten und keine Umwandlung von  $\text{MgSiN}_2$  in eine mögliche Hochdruckphase zu erkennen.

Für  $\text{MgSiN}_2$  und  $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8$  ( $M = \text{Ca}, \text{Ba}$ ) wurden noch weitere *in situ* Experimente (36, 41, 40 GPa, jeweils  $\sim 2000$  °C) in der Diamantstempelzelle durchgeführt, die jedoch aufgrund von mangelnder Synchrotronstrahlzeit noch nicht abgeschlossen werden konnten. Da bei diesen, noch unter Hochdruck gelagerten, Proben optisch erkennbare Veränderungen eingetreten sind, wäre eine Untersuchung mittels Synchrotronstrahlung sehr interessant und relativ leicht möglich. Bei  $\text{MgSiN}_2$  hat sich durch die Hochdruck-/Hochtemperaturbehandlung nicht nur die Farbe von weiß nach dunkelgrau geändert, im Mikroskop sind auch schwarze Entmischungsbereiche zu erkennen, die eine Analogie zu den Erfahrungen von  $\text{Mg}_3\text{N}_2$  als Precursor für *bcc*-Mg vermuten lassen. Um dies zu überprüfen, bedarf es jedoch einer noch ausstehenden röntgenographischen Überprüfung. Wie in Kapitel 7.1 schon dargelegt, ist Synchrotronstrahlung für eine korrekte Analyse unerlässlich.

Für eine Weiterführung der umfangreichen Hochdruckuntersuchungen der  $\text{MSiN}_2$ -Phasen wären aufgrund der Si/Ge-Analogie die Verbindungen  $\text{MgGeN}_2$  [508],  $\text{CaGeN}_2$  [350],  $\text{MnSiN}_2$ ,  $\text{MnGeN}_2$  [509–511],  $\text{ZnSiN}_2$  und  $\text{ZnGeN}_2$  [512, 513] denkbare Kandidaten. Genauso sollte es mittels Hochdruck-/Hochtemperatur-Synthesen auch möglich sein, weitere neue Übergangsmetallnitridosilicate zu erhalten, die unter normalen Bedingungen nur schwer oder gar nicht zugänglich sind.

Ebenfalls noch unerschlossen bezüglich der Auswirkungen von hohen Drücken ist das wachsende Gebiet der Nitridogermanate [514–524], was sich ebenfalls als Anschlußprojekt anbieten würde.

Die Wahl einer neuen Syntheseroute, bei der nicht die im Hochfrequenzofen hergestellten Normaldruck-Modifikationen zum Einsatz kommen, sondern z.B. Metallnitride und/oder Metallazide, die mit Siliciumdiimid und/oder amorphem  $\text{Si}_3\text{N}_4$  direkt in der Presse zur Reaktion gebracht werden, hätte den Vorteil, daß keine bereits vorhandenen Raumnetzstrukturen aufgebrochen werden müßten und sich somit neue, bis jetzt noch nicht zugängliche Hochdruckphasen ausbilden könnten. Hierdurch könnte ebenso die Bildung von sechsfach koordiniertem Silicium ( $\text{Si}^{[6]}$ ) begünstigt werden.

Eine Ausweitung der Realisierung von Hochdruckverbindungen bietet die direkte *in situ* Synthese aus den Edukten in der Diamantstempelzelle mit dem passenden Druckmedium (z.B. Stickstoff), wobei die dann möglichen sehr viel höheren Drücke der Bildung von  $\text{Si}^{[6]}$  sicher zugute kämen.

## 8.2 Ba-Oxonitridosilicate

In dieser Arbeit wird die erste umfassende strukturelle Charakterisierung der Verbindung  $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2$  vorgestellt. Es gelang nicht nur einen neuen Syntheseweg einzuschlagen, sondern es stellte sich heraus, daß die Darstellung mittels Hochdruck zu einer deutlich verbesserten Kristallinität des Produkts führte.

$\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$  weist hervorragende Leuchteigenschaften (besonders schmaler *Stokes-Shift*, geringe Halbwertsbreite von  $\sim 65$  nm, hervorragendes *Thermal-Quenching*-Verhalten) auf, was es als vielversprechenden Phosphor darstellt. Um die Lumineszenzeigenschaften zu verstehen, ist ein detaillierter Einblick in die Kristallstruktur notwendig, aber auch eine Charakterisierung des Materials bezüglich seiner elektronischen

Eigenschaften. An  $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$  wurden umfassende Untersuchungen mit Röntgenabsorptionsspektroskopie in Kombination mit DFT-Rechnungen durchgeführt, für die auf die Referenz [369] verwiesen werden soll. Neben der Größe der Bandlücke ist für die Lumineszenz die nächste Umgebung der Kationen entscheidend. Die Koordinationspolyeder in  $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_9\text{N}_4$  [134] weisen zwar eine große Ähnlichkeit mit denen in  $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2$  auf, aber trotzdem zeigt nur  $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2$  exzellente Lumineszenzeigenschaften. Dies ist bei  $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_9\text{N}_4$  [134] auf die längeren Ba-N-Abstände sowie die kleinere Bandlücke und das somit tiefer liegenden Leitungsband zurückzuführen.

Neben einer umfassenden strukturellen und elektronischen Charakterisierung eines lumineszierenden Materials haben sich *in situ* Hochdruck- und Hochtemperaturuntersuchungen als sehr sinnvolle Methode erwiesen, um den Herstellungs- und Sinterprozeß von (Oxo-)Nitridosilicat-Phosphoren zu optimieren. Durch engmaschiges Abrastern eines für die industrielle Fertigung sinnvollen Druck- und Temperaturbereichs lassen sich die Stabilitätsbereiche der jeweiligen Verbindung klar erkennen.

Über die von *Seibald* synthetisierte Mischkristallreihe mit Strontium, die zu den Verbindungen  $\text{Ba}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2$  (mit  $x \sim 0,4$  und 1) führt, wird ebenso erstmals berichtet [369, 370]. Mischkristallreihen stellen ein sehr gutes Hilfsmittel für das „*Finetuning*“ der Lumineszenz dar, wie hinreichend von den 2-5-8-Phasen bekannt ist. In diesem Fall bewirkt die partielle Substitution von Ba durch Sr eine deutliche Rotverschiebung des Spektrums. Die reine Strontium-Verbindung, wie auch die entsprechende Calcium-Modifikation und die jeweiligen Mischkristallreihen sind in der Literatur noch nicht bekannt und könnten sich als durchaus erfolgversprechend bezüglich ihrer Lumineszenzeigenschaften darstellen.

Mit  $\text{BaSi}_4\text{O}_6\text{N}_2$  konnte ein für die Nitrido- und Oxonitridosilicate neuer Strukturtyp dargestellt werden, nämlich der des Hexacelsians. Nach *Liebau* [117] kann der Strukturtyp des Hexacelsians von den unverzweigten Doppelschichtsilicaten abgeleitet werden. Hexacelsian, ursprünglich nur die Bezeichnung für  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  [359–361], umfaßt inzwischen eine ganze Strukturfamilie [362–365].  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  zeichnet sich durch sehr gute Materialeigenschaften (hohe Oxidationsbeständigkeit, hoher Schmelzpunkt, geringe lineare Dielektrizitätskonstante, geringer thermischer Ausdehnungskoeffizient) aus, was diese Verbindung zu einem wichtigen Bestandteil in keramischen Materialien und optischen Gläsern macht. Dotiert mit Seltenerden läßt Ba-Hexacelsian sehr gute Tribolumineszenz-Eigenschaften erkennen, die bereits industrielle Anwendung finden. Die Materialeigenschaften dieses Strukturtyps sind sehr vielversprechend und somit ist die Notwendigkeit einer umfassenden Charakterisierung von  $\text{BaSi}_4\text{O}_6\text{N}_2$  gegeben. Die elektronischen Eigenschaften von  $\text{BaSi}_4\text{O}_6\text{N}_2$  werden zur Zeit an der Universität Saskatchewan (Kanada) in Kooperation mit Prof. Moewes untersucht. Im Rahmen dieser Zusammenarbeit werden sowohl Röntgenabsorptionsspektroskopie (XANES) als auch Messungen der Röntgenfluoreszenz (XES) in Kombination mit DFT-Rechnungen durchgeführt.

Da sich die Nitrido- und Oxonitridosilicate aufgrund ihrer Lumineszenzeigenschaften als hervorragende Phosphore herausgestellt haben [167–171] und der Strukturtyp des Hexacelsians sehr gute Tribolumineszenz-Eigenschaften aufweist, wurde versucht,  $\text{BaSi}_4\text{O}_6\text{N}_2$  mit  $\text{Eu}^{2+}$  zu dotieren. Hierfür wurden, in Analogie zu HP- $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ ,

Hochdruckversuche mit  $Eu^{2+}$ -dotiertem Edukt ( $BaSi_2O_2N_2:Eu^{2+}$ ) durchgeführt. Jedoch konnte bei dem aus der Presse erhaltenen Produkt bei Bestrahlung mit UV-Licht keine Lumineszenz beobachtet werden. Die Auswertung der XANES/XES-Messungen soll nun Klarheit darüber bringen, ob der Einbau von  $Eu^{2+}$  in die Struktur von  $BaSi_4O_6N_2$  erfolgreich war und die Ursache für die fehlende Lumineszenz klären. Da die Dotierung mit  $Eu^{2+}$  nicht zum gewünschten Ergebnisse führte, sind nach Auswertung der röntgenabsorptionsspektroskopischen Untersuchungen Dotierungsexperimente mit z.B.  $Ce^{3+}$  oder anderen Seltenerden durchaus denkbar.

$BaAl_2Si_2O_8$  existiert nicht nur in der Hexacelsian-Struktur, sondern kann durch Druckeinwirkung auch in die Hollandit-Struktur [525], die sechsfach koordiniertes Silicium ( $Si^{[6]}$ ) in Form von ecken- und kantenverknüpften  $SiO_6$ -Oktaedern enthält, umgewandelt werden. Laut Referenz [525] wandeln sich alle gesteinsbildenden Silicate im Erdmantel ab 25 GPa in eine Struktur um, in der nur noch sechsfach koordiniertes Silicium ( $Si^{[6]}$ ) zu finden ist. Somit wäre es durchaus denkbar, daß auch  $BaSi_4O_6N_2$  durch weitere Druckerhöhung einen Strukturwechsel vollzieht.

Ein weiterführendes Gebiet könnte auch die Herstellung der analogen Ca-/Sr-Hexacelsiane ( $CaSi_4O_6N_2$ /  $SrSi_4O_6N_2$ ) sein, jedoch nicht mit  $CaSi_2O_2N_2$  und  $SrSi_2O_2N_2$  als Edukt, da diese bei Hochdruckeinwirkung Zersetzungsreaktionen zeigen, sondern eine Synthese mit neuen Startmaterialien wie z.B. den entsprechenden Ca-/Sr-Silicaten,  $SiO_2$  und  $Si_3N_4$ .

Das von *Sedlmaier et al.* [116] synthetisierte  $Sr_3P_6O_6N_8$  ist isotyp zu  $Ba_3Si_6O_{12}N_2$ . Eine Ausweitung der Thematik auf die Phosphoroxonitride erschließt ein neues Aufgabengebiet und die Möglichkeit der Realisierung von sechsfach koordiniertem Phosphor ( $P^{[6]}$ ). Vielversprechende Hinweise auf eine Koordinationszahlerhöhung am Phosphor geben bereits die Synthese von  $\gamma$ - $P_3N_5$  [114, 115] und die Berechnungen von *Kroll et al.* [84], die für  $\delta'$ - $P_3N_5$   $PN_6$ -Oktaeder voraussagen.

Da es mit den durchgeführten Experimenten noch nicht realisiert werden konnte, bei schichtartig aufgebauten Oxonitridosilicaten die Kationen zwischen den Schichten in neu entstandene Hohlräume eines dreidimensionalen Netzwerkes wandern zu lassen, dürfte eine Erhöhung des Drucks und der Temperatur oder eine *in situ* Synthese in der Diamantstempelzelle als notwendig angesehen werden.

### 8.3 Binäre Nitride $M_3N_2$ (M = Ca, Mg)

Anlaß für die detaillierten Untersuchungen des Hochdruckverhaltens von  $Ca_3N_2$  und  $Mg_3N_2$  waren die theoretische Berechnungen von *Römer et al.* [88–90], die mehrere, bis jetzt noch unbekannte Hochdruckphasen von  $M_3N_2$  (M = Mg, Ca) voraussagten. Als Strukturmodell für die DFT-Rechnungen war das Hochdruckverhalten von Korund zugrunde gelegt worden.

Wegen der großen anwendungstechnischen Bedeutung der Siliciumnitrid-Keramiken  $\alpha$ - und  $\beta$ - $Si_3N_4$  [314, 315] in der Industrie stehen binäre Nitride schon lange im Fokus des

materialwissenschaftlichen Interesses. Weiterführend hierfür war die Entdeckung der Nitride mit Spinellstruktur ( $\gamma$ - $M_3N_4$ ,  $M = Si, Ge, Sn$ ) [66, 67, 73–76], die sich nicht nur durch eine deutliche Zunahme der Koordinationszahl am Silicium ( $Si^{[6]}$ ) auszeichnen, sondern auch durch eine außergewöhnlichen Härte des Materials. Fortgesetzt wird die Reihe der Nitride mit vielversprechenden Materialeigenschaften durch die Verbindungen  $M_3N_4$  ( $M = Hf, Zr$ ) [77], die sich ebenfalls als verschleißfeste Werkstoffe [77–79] eignen.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte mit der neuen Hochdruck-Modifikation  $\gamma$ - $Ca_3N_2$  das erste binäre Nitrid im **Anti**- $Th_3P_4$ -Typ dargestellt werden. Die **Anti**- $Th_3P_4$ -Familie zeichnet sich durch vielfältige Zusammensetzungen [426–428] und eine ganze Bandbreite von Eigenschaften [410, 411] aus. Eine umfassende strukturelle Charakterisierung des **Anti**-/ $Th_3P_4$ -Typs im Allgemeinen und von  $\gamma$ - $Ca_3N_2$  im Besonderen, wie auch ein ausführlicher Vergleich mit  $\alpha$ - $Ca_3N_2$  wird vorgestellt. Sowohl die Betrachtungsweise von *Heim et al.* [410] als auch von *O’Keeffe et al.* [439–441] haben sich zur Beschreibung dieses sehr komplexen Strukturtyps bewährt.

Aus Stöchiometriegründen ist  $\gamma$ - $Ca_3N_2$  eine Defektvariante ( $[Ca^{2+}]_4[N^{3-}]_{2,67}[\square]_{0,33}$ ) des **Anti**- $Th_3P_4$ -Typs. Dieses Modell der Defektvariante mit N-Leerstellen konnte sowohl durch DFT-Rechnungen als auch durch röntgenspektroskopische Untersuchungen bestätigt werden [434]. Hochdruckbedingt ist in  $\gamma$ - $Ca_3N_2$ , im Vergleich zur Normaldruck-Modifikation, ein deutlicher Anstieg der Koordinationszahlen sowohl für das Calcium ( $CN^{[4 \rightarrow 5, 33]}$ ) als auch für den Stickstoff ( $CN^{[6 \rightarrow 8]}$ ) zu beobachten, was in Übereinstimmung mit der Druck-Koordinations-Regel [435] steht. Was die Materialeigenschaften von  $\gamma$ - $Ca_3N_2$  angeht, so wurden die röntgenspektroskopischen Untersuchungen [434] nicht nur zur Bestätigung der Defektstruktur, sondern auch zur umfassenden Charakterisierung der elektronischen Eigenschaften verwendet. Hierbei wurde festgestellt, daß  $\gamma$ - $Ca_3N_2$  halbleitende Eigenschaften aufweist. Ebenfalls ist eine erhebliche Zunahme der Dichte zu beobachten, was sich z.B. im Bezug auf Härtemessungen bemerkbar machen sollte. Weitere Analysen bezüglich der Materialeigenschaften wie z.B. Leitfähigkeits- oder magnetische Suszeptibilitätsmessungen im Hinblick auf Supraleitung in  $\gamma$ - $Ca_3N_2$  werden Gegenstand von zukünftigen Untersuchungen sein.

Eine besondere Herausforderung stellte die Präparation der Hochdrucksynthesen von  $\gamma$ - $Ca_3N_2$  dar. Aufgrund der extremen Luftempfindlichkeit sowohl des Edukts als auch des Produkts mußte die komplette Handhabung in Argon-Atmosphäre durchgeführt werden. Eine weitere experimentelle Erschwernis stellte die Wirkung von  $\alpha$ - $Ca_3N_2$  als Katalysator für die Kristallisation von c-BN [18–20] dar. Dies äußerte sich in einer Reaktion mit dem BN-Tiegel, was zu immer wiederkehrenden „Blowouts“ führte und nur durch Separation der beiden Reaktanden behoben werden konnte. Ein Auskleiden der BN-Tiegel mit Metallfolie (z.B. Au, Ta, Cu) verhinderte schließlich diese Nebenreaktionen. Weitere Komplikationen ergaben sich durch die Tatsache, daß  $\gamma$ - $Ca_3N_2$  schon beim Mörsern in Argon-Atmosphäre amorph wurde und somit einer quantitativen Analyse mittels Röntgenpulverdiffraktometrie nur nach einer vorsichtigen mechanischen Zerkleinerung in große Partikel zugänglich war.

Zur Herstellung von  $\gamma$ - $Ca_3N_2$  wurde in dieser Arbeit nur die Synthese mit der Multianvil-Pressen gewählt. Als Startmaterialien wurden die binären Nitride  $\alpha$ - und  $\beta$ - $Ca_3N_2$

eingesetzt. Zur Variation der Edukte wurden auch Versuche mit Calciumazid durchgeführt, die sich aber als nicht erfolgversprechend heraus stellten. Für eine Weiterführung bietet sich die *in situ* Synthese in einer Diamantstempelzelle an, wobei sowohl Metallplättchen mit Stickstoff als Reaktionsgas und somit gleichzeitig als Druckmedium eingesetzt werden können, aber auch Metallnitride alleine. Für ternäre Verbindungen ist auch der Einsatz von Metallnitriden in Kombination mit  $Si_3N_4$  denkbar.

Experimente mit binären Nitriden sind stets durch vielfältige DFT-Rechnungen unterstützt worden, wie folgende Literatur [82–99] bestätigt. Erst kürzlich zeigten Berechnungen von *Wessel et al.* [87] nicht nur, daß die Synthese eines neuen Lanthanpernitrids der Zusammensetzung  $LaN_2$  (ThC<sub>2</sub>-Typ) bei sehr geringen Drücken (2 GPa, 300 K) möglich sein sollte, sondern auch, daß diese neue Hochdruckphase  $N_2^{2-}$ - und  $N_2^{4-}$ -Pernitrid-Einheiten enthalten soll.

Das Hochdruck-/Hochtemperaturverhalten der Übergangsmetallnitride wird zwar bereits eingehend untersucht [63, 81, 405–409, 526], eine weitere Bearbeitung erscheint aber aufgrund der besonderen Materialeigenschaften (extreme Härte, Anwendung als Halbleiter, Oberflächenbeschichtungen) als durchaus lohnenswert. Das Hochdruckverhalten der binären Nitride ist sehr vielfältig und bringt oft für die jeweiligen Verbindungsklassen neue Strukturtypen hervor.

Durch Hochdruck konnten für  $Mg_3N_2$  entgegen aller Voraussagen und Berechnungen [89–92, 471–473] keine neuen Hochdruck-Modifikationen erreicht werden. Stattdessen zersetzt sich  $Mg_3N_2$  und fungiert somit als Precursor für die Bildung der kubischen Hochdruck-Modifikation von Mg. Diese druckinduzierte Eliminierung von Mg aus  $Mg_3N_2$  verursacht die Bildung von Mg-Nanopartikeln aufgrund eines diffusionsbehinderten Kristallitwachstums. Mit Hilfe der Rietveldmethode mittels Fullprof [275, 276] bestätigte sich die Bildung von *bcc*-Mg mit einem mittleren Kristallitdurchmesser von 30 bis 35 nm. Hier stellt sich natürlich die Frage, ob sich auch andere Metallnitride über die Ausscheidung nanoförmiger Partikel zersetzen und somit als Precursoren eingesetzt werden können. Dies kann allerdings nur durch weiterführende Experimente geklärt werden. Auch wenn in der Literatur [493] bekannt ist, daß der Entstehungsdruck für Nanopartikel deutlich gesenkt werden kann, so ist es doch sehr erstaunlich, daß sich *bcc*-Mg bei relativ moderaten Drücken (2 (*in situ*)/12 (*ex situ*) GPa) bildet und vor allem nach Entlastung noch metastabil erhalten bleibt. Es stellt sich hier die Frage, ob diese Zersetzung auch bei einem hohen Stickstoffgedruck stattfinden würde. Da die Bildung von *bcc*-Mg auch in der Diamantstempelzelle mit Stickstoff als Druckmedium beobachtet wurde, ist dies zu bejahen.

Wie auch schon bei  $\gamma$ - $Ca_3N_2$  erwies sich aufgrund der starken Luftempfindlichkeit sowohl des Edukts als auch des Produkts ein Arbeiten in Argon-Atmosphäre als unbedingt erforderlich, was die schon beschriebenen präparativen Besonderheiten nach sich zog.

## 8.4 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

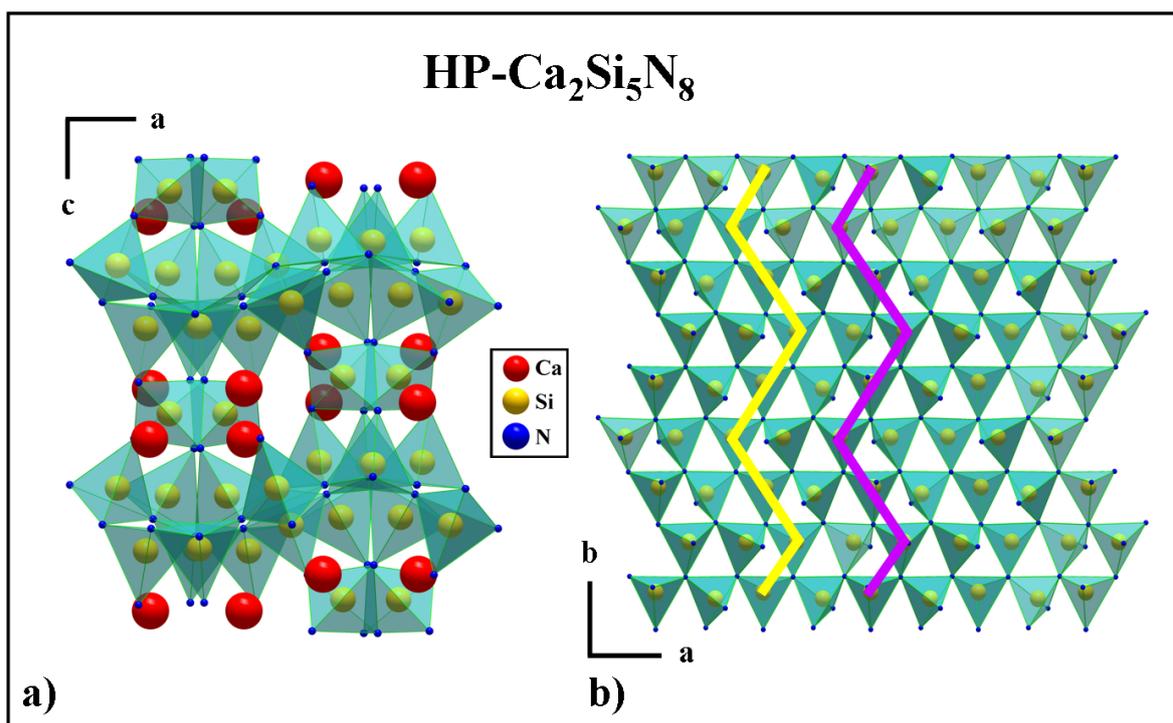
Da die Siliciumnitrid-Keramiken  $\alpha$ - und  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [314, 315] industriell eingesetzt werden, sind weitere grundlegende Erkenntnisse über diese Verbindungen besonders relevant. Seit der Entdeckung von  $\gamma$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [66, 67] hat sich das Verhalten von binären Nitriden unter extremen Bedingungen [7] als ein eigenes und bedeutendes Forschungsgebiet formiert. DFT-Rechnungen beschäftigen sich seit dieser Zeit ausgiebig mit der Vorhersage von möglichen neuen, kubischen Spinellnitriden und ihren Eigenschaften [98, 99]. Dabei wurde das Augenmerk neben binären Spinellnitriden auch auf ternäre Verbindungen gelegt [98, 99]. Für all diese Verbindungen (M<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, AM<sub>2</sub>N<sub>4</sub>, A, M = Elemente der Gruppen IVB und IVA) werden halbleitende Eigenschaften vorhergesagt. Untersuchungen von *Soignard et al.* [527, 528] bezüglich Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> und Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ergaben eine komplette Mischkristallreihe mit Spinellstruktur zwischen den beiden Endgliedern, die sich als Halbleiter mit großer Bandlücke herausstellten. Zusätzliche Mischkristallreihen zwischen Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> und weiteren binären Nitriden würden sich als Gegenstand zukünftiger Studien anbieten.

Berechnungen von *Kroll et al.* [85] sagen für Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> eine weitere Hochdruck-Modifikation,  $\delta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, im Postspinell-Typ bei 160 GPa voraus. Untersuchungen von *Zerr et al.* [529] konnten dies insofern bestätigen, als daß sie bei 30 GPa und Zimmertemperatur eine Veränderung im Pulverdiffraktogramm von  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> beobachteten und diese neue, jedoch noch nicht eindeutig identifizierte Phase,  $\delta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nannten. Im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Experimente mit  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> in der Diamantstempelzelle untermauern die These einer möglichen neuen Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Modifikation. Bei 13,6 GPa wurden im Pulverdiffraktogramm zusätzliche neue Reflexe gefunden, die jedoch nicht zu  $\alpha$ -/ $\beta$ - oder  $\delta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, sondern möglicherweise zu wII-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [83] gehören. *Kroll* [83] berechnete für den Übergang von  $\gamma$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> zu wII-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (Willemit-II-Struktur, abgeleitet von Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) einen Druck von 7 GPa, was somit gut im vorausgesagten Bereich liegen würde. Aufgrund der ungenügenden Qualität des Pulverdiffraktogramms läßt sich hierüber jedoch keine eindeutige Aussage treffen, so daß zur Überprüfung dieser Annahme erneute *in situ* Untersuchungen unbedingt notwendig sind.

Eindeutige Aussagen bezüglich der Stabilitätsbereiche der drei Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Modifikationen lassen sich nur durch sehr detaillierte *ex situ* und *in situ* Studien, sowohl mit kristallinem als auch amorphem Ausgangsmaterial treffen. Nur durch Experimente, bei denen sowohl bei gehaltener Temperatur bestimmte Druckschritte angefahren werden als auch umgekehrt, läßt sich ein umfassender Einblick in das Phasenverhalten gewinnen. Die Untersuchungen der Nitrido- und Oxonitridosilicate haben ja bereits gezeigt, daß die für die Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Modifikationen erwarteten Umwandlungsdrücke hier nur bedingt gültig sind.

# 9 Zusammenfassung

## 9.1 HP-Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>



**Abbildung 9.1:** a) Elementarzelle von HP-Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>, b) *Dreier*-Ring-Schichten mit farblich markierten Zick-Zack-Linien. Die lila Linie bezeichnet die Tetraederketten mit den Spitzen nach oben, die gelbe die mit den Spitzen nach unten.

Ausgehend von der Normaldruck-Modifikation wurde die Hochdruckphase HP-Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub> in der Multianvil-Pressen bei Drücken zwischen 6 und 14 GPa und Temperaturen zwischen 900 und 1200 °C synthetisiert.

Die Strukturlösung und Verfeinerung von HP-Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub> war in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* (Nr. 61) mit  $a = 10,584(2)$  Å,  $b = 9,652(2)$  Å,  $c = 13,663(3)$  Å,  $V = 1395,7$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 8$  und  $R1 = 0,1191$  erfolgreich.

Die Struktur von HP-Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub> ist aus einem dreidimensionalen, hochkondensierten (Si:N = 5:8,  $\kappa = 0,62$ ) Netzwerk mit zweifach (N<sup>[2]</sup>) und dreifach (N<sup>[3]</sup>) verbrückenden Stickstoffatomen aufgebaut. Gewellte Schichten aus eckenverknüpften SiN<sub>4</sub>-Tetraedern sind über weitere SiN<sub>4</sub>-Einheiten verbunden. Das für Nitridosilicate typische Muster aus *Dreier*-Ring-Schichten besteht in HP-Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub> aus Zick-Zack-Linien aus Tetraederketten, die jeweils mit den Spitzen nach oben oder nach unten zeigen, im Wech-

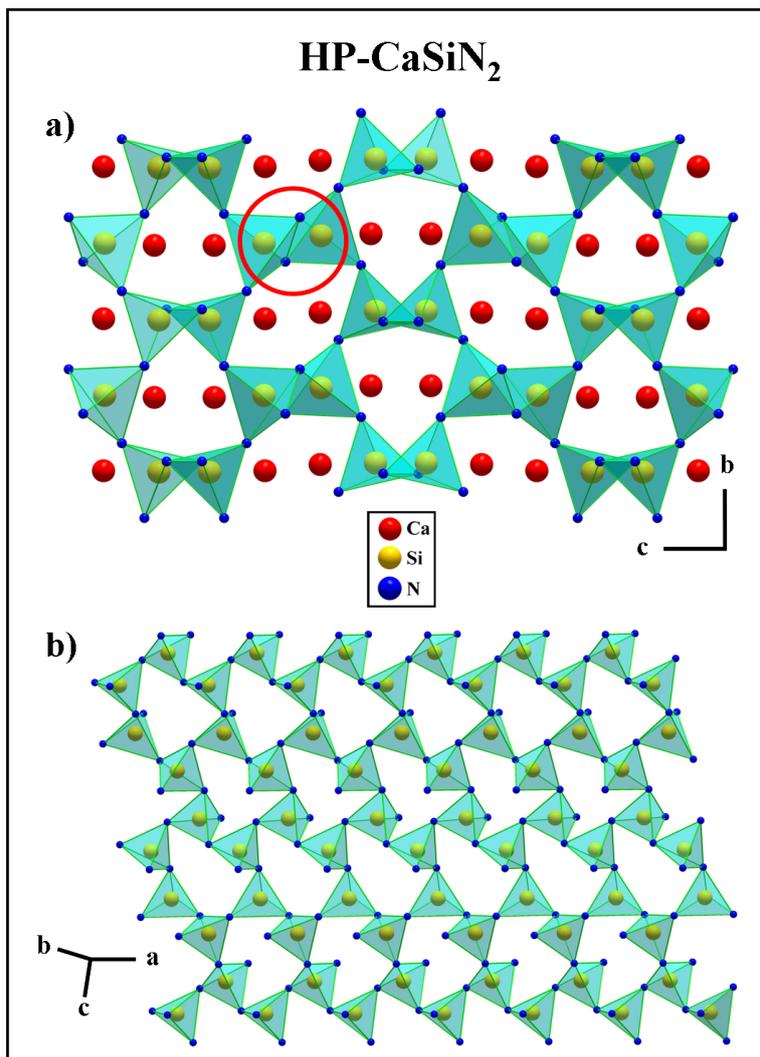
sel mit Ketten aus verdrehten Tetraedern mit einer paarweisen *up-down*-Folge. Senkrecht zur *a*-Achse bilden die eckenverknüpften Tetraeder *Sechser*-Ringe aus, in denen sich die  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen mit einer Koordinationszahl von 7 (6+1) und 8 (7+1) befinden. HP- $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$  kann als die zentrosymmetrische Variante der nicht-zentrosymmetrischen Normaldruck-Modifikation angesehen werden. Durch Druckeinfluß werden zwei Elementarzellen von  $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$  zu einer in der Hochdruck-Modifikation verbunden, was sich in deutlich gewellteren Schichten aus eckenverknüpften  $\text{SiN}_4$ -Tetraedern bei HP- $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$  äußert. Diese rekonstruktive Phasentransformation spiegelt sich sowohl in der durch die Verdopplung der Elementarzelle veränderten Topologie als auch im Muster der *Dreier*-Ring-Schichten wider.

Zur Untersuchung der Lumineszenzeigenschaften wurden Proben der Normaldruck-Modifikation von  $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$  mit 1 mol %  $\text{Eu}^{2+}$  dotiert. Die Lumineszenzspektren (Anregung bei 365 nm) weisen eine breite Emissionsbande mit einem Maximum bei 627 nm auf, die typisch für  $\text{Eu}^{2+}$  in Nitridosilicat-Netzwerken ist. Ein Vergleich der Emissionsspektren von  $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$  und HP- $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$  macht deutlich, daß die Hochdruckphase eine signifikant schmalere Emissionsbande mit einer Halbwertsbreite von  $\sim 97$  nm aufweist ( $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ , FWHM  $\sim 111$  nm). In beiden Phasen kann ein vergleichbarer *Stokes-Shift* beobachtet werden, wobei die Unterschiede in der Emissionsbandbreite auf die unterschiedlichen kristallographischen Lagen der Kationen in der Normaldruck-Modifikation und der Hochdruckphase zurückzuführen sind. Die spektroskopischen Eigenschaften von HP- $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$  zeigen, daß es für die Anwendung als Phosphor in *pc-LEDs* sehr vielversprechend ist und daß mittels Hochdruck die Optimierung von Materialeigenschaften möglich ist.

## 9.2 HP- $\text{CaSiN}_2$

HP- $\text{CaSiN}_2$  wurde mittels Hochdruck-/Hochtemperatursynthese (4,5 – 18 GPa, 900 – 1200 °C) dargestellt. Die Strukturlösung und Verfeinerung von HP- $\text{CaSiN}_2$  wurde ausgehend von den Gitterparametern der Hochdruckphase (bestimmt mittels elektronenmikroskopischer Feinbereichsbeugung) und den Atomparametern der Normaldruck-Modifikation gestartet und konvergierte problemlos in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* (Nr. 61) mit  $a = 5,1296(2)$  Å,  $b = 10,2993(2)$  Å,  $c = 14,5442(3)$  Å,  $V = 768,39$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 16$  und  $R_{\text{Bragg}} = 4,84$  %.

Die Struktur von HP- $\text{CaSiN}_2$  ist aus einem dreidimensionalen, hochkondensierten (Si : N = 1 : 2,  $\kappa = 0,5$ ) Netzwerk aus ausschließlich eckenverknüpften  $\text{SiN}_4$ -Tetraedern aufgebaut. Die Anordnung der eckenverknüpften  $\text{SiN}_4$ -Tetraeder in HP- $\text{CaSiN}_2$ , das isotyp zu  $\text{KGaO}_2$  aufgebaut ist, kann auch als verzerrte Ordnungsvariante des Cristobalit-Typs beschrieben werden und bildet somit kondensierte *Sechser*-Ringe aus. Durch den Einfluß des Hochdrucks ist der Verkipfungswinkel der  $\text{SiN}_4$ -Tetraeder so klein geworden, daß die Tetraeder in *a*-Richtung so aussehen, als wären sie kantenverknüpft. Das für Nitridosilicate typische Muster aus *Dreier*-Ring-Schichten mit einer charakteristischen *up-down*-Abfolge der Tetraederspitzen ist hier nicht ausgebildet, stattdessen findet man *Sechser*-Ringe in verschiedenen Dreiecks-Formationen, die reihenweise angeordnet sind. In den röhrenartigen Hohlräumen entlang der *a*-Achse befinden sich die  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen, die sechs- bzw. siebenfach koordiniert sind.

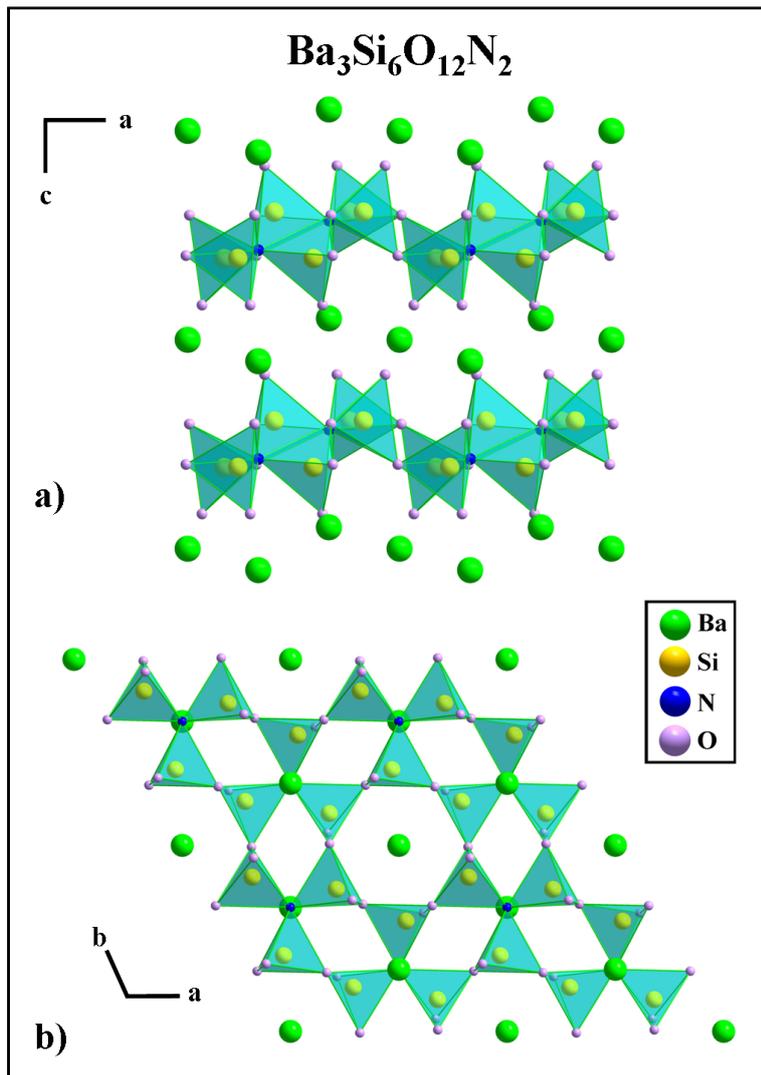


**Abbildung 9.2:** a) Struktur von HP-CaSiN<sub>2</sub> mit Blickrichtung entlang [100], der rote Kreis markiert die scheinbar kantenverknüpften Tetraederpaare, b) *Sechser*-Ring-Schichten in HP-CaSiN<sub>2</sub>.

Auch wenn HP-CaSiN<sub>2</sub> große Ähnlichkeit mit der Normaldruck-Modifikation CaSiN<sub>2</sub> aufweist, unterscheiden sich die beiden Verbindungen jedoch deutlich in der Verkippung der Tetraeder und der Formation der *Sechser*-Ringe.

### 9.3 Ba<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>12</sub>N<sub>2</sub>

Für die Herstellung von Ba<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>12</sub>N<sub>2</sub> wurden zwei Synthesewege eingeschlagen. Die ursprüngliche Synthese in der Hochdruckpresse (14 GPa, 1200 °C), ausgehend von BaSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> [139], führte zu einem sehr kristallinen Produkt, enthielt aber keine für eine Röntgenstrukturanalyse ausreichend großen Einkristalle. Die HF-Ofensynthese (1425 °C, Stickstoffatmosphäre) ergab ein sehr inhomogenes Reaktionsprodukt, jedoch



**Abbildung 9.3:** a) Kristallstruktur von  $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2$ , b) Tetraederschichten in  $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2$  mit *Sechser-* und *Vierer-* Ringen als Strukturmotiv.

gingen aus ihr schöne Einkristalle von  $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2$  hervor. Die Kristallstruktur von  $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2$  ( $P\bar{3}$  (Nr. 147),  $a = 7,5218(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 6,4684(1) \text{ \AA}$ ,  $V = 316,93 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 1$ ,  $R1 = 0,0406$ ) wurde auf Basis der Röntgenpulver- und Einkristalldaten gelöst und verfeinert. Energiedispersive Röntgenspektroskopie bestätigte das molare Verhältnis  $\text{M}:\text{Si}:\text{O}:\text{N} = 3:6:12:2$  von  $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2$ .

Das Oxonitridosilicat  $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2$  ist schichtartig aufgebaut, wobei sich die gewellten Silicatschichten aus eckenverknüpften  $\text{SiO}_3\text{N}$ -Tetraedern ( $\text{Q}^3$ -Typ) zusammensetzen. Als fundamentale Baueinheit (FBU) werden *Sechser-* und *Vierer-* Ringe ausgebildet. Der Sauerstoff tritt sowohl zweifach verbrückend ( $\text{O}^{[2]}$ ) als auch terminal ( $\text{O}^{[1]}$ ) auf, während der Stickstoff ausschließlich dreifach verbrückend ( $\text{N}^{[3]}$ ) vorliegt.

Die beiden kristallographisch unterschiedlichen Ba-Positionen befinden sich zwischen den Schichten und sind 6- bzw. 7-fach von Sauerstoff und Stickstoff koordiniert. Die

Sauerstoffatome um Ba1 bilden ein trigonales Antiprisma, das ebenso als verzerrtes Oktaeder mit sechs gleichen Abständen, jedoch mit nicht allen Winkeln gleich 90°, beschrieben werden kann. Die Koordinationssphäre um Ba2 kann als gekapptes, verzerrtes Oktaeder bezeichnet werden. Lumineszenzuntersuchungen an mit 2 mol % Eu<sup>2+</sup> dotierten Proben ergaben, daß Ba<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>12</sub>N<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup> herausragende Leuchteigenschaften (Emissionsmaximum bei ~ 527 nm, Halbwertsbreite von ~ 65 nm, besonders schmaler *Stokes-Shift*, sehr gutes *Thermal-Quenching*-Verhalten) aufweist, was es als vielversprechenden Phosphor für die Anwendung in industriell genutzten Leuchtdioden (*pc-LEDs*) qualifiziert.

Eine weitere Voraussetzung für vielversprechende Phosphore ist deren Stabilität während der industriellen Verarbeitung. Da jedoch diese lumineszierenden Verbindungen Phasenumwandlungen oder Zersetzungsreaktionen bei hohen Temperaturen und/oder Drücken aufweisen können, tragen *in situ* Untersuchungen wesentlich zum besseren Verständnis des Phasenverhaltens und der Optimierung von Fertigungsprozessen bei. Systematische Untersuchungen des Hochdruck-/Hochtemperaturverhaltens von Nitrido- und Oxonitridosilicaten führen nicht nur zu einem detaillierten Phasenverständnis, sondern eröffnen auch das Feld neuer, bis jetzt noch unbekannter Verbindungen mit potentiell herausragenden lumineszierenden Eigenschaften. Aus diesem Grund wurden nicht nur umfassende *ex situ* Experimente, sondern auch detaillierte *in situ* Untersuchungen mit Synchrotronstrahlung durchgeführt (0,15 – 18 GPa, 100 – 1500 °C). Diese ergaben allerdings, daß Ba<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>12</sub>N<sub>2</sub> unter diesen Bedingungen nicht stabil ist.

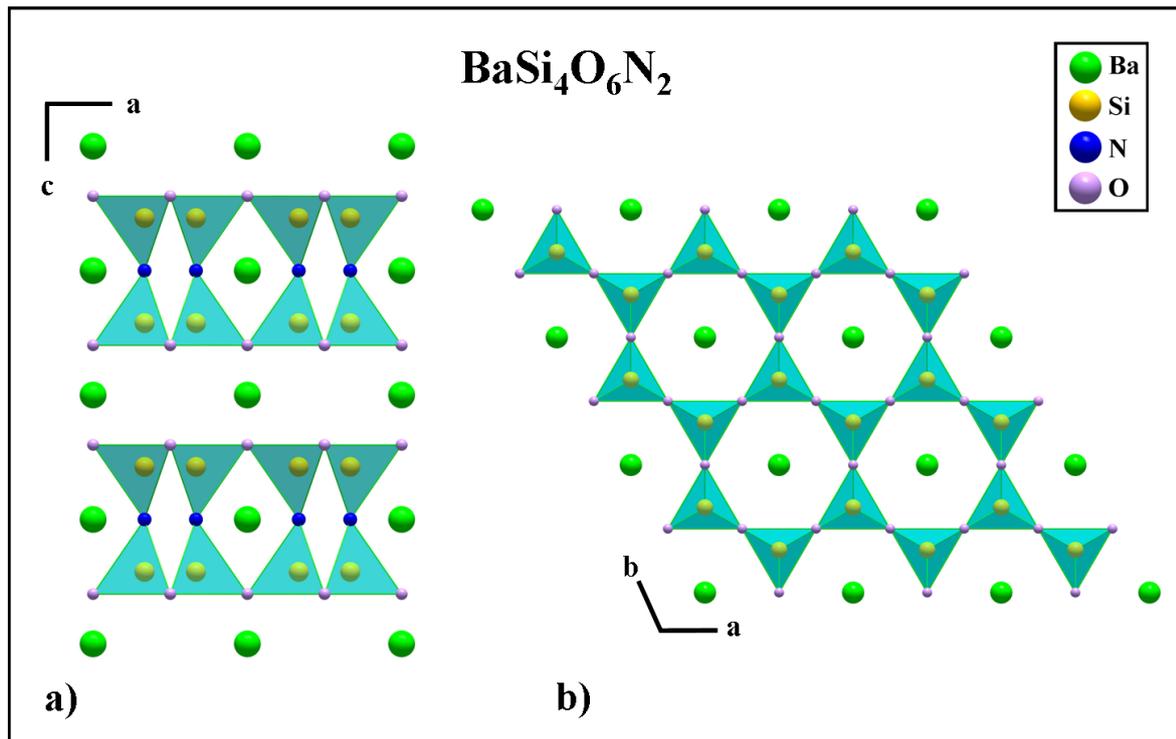
## 9.4 BaSi<sub>4</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>

Bei BaSi<sub>4</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub> ermöglichte Hochdruck den Zugang zu einem neuen, in der Literatur zwar schon für Silicate (Feldspate) bekannten, jedoch für Oxonitridosilicate bis jetzt noch nicht gefundenen Strukturtyp, den des Hexacelsians.

Für die Hochdrucksynthese in der Multianvil-Pressen (12 – 15 GPa und 900 – 1200 °C) wurde BaSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> als Startmaterial eingesetzt. Die Struktur von BaSi<sub>4</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub> wurde auf der Basis von Röntgenpulverdaten gelöst, wobei aufgrund der sehr ähnlichen Elementarzellen die Kristallstruktur von α-Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> als Startmodell verwendet wurde. Hieraus konnte ein vernünftiges Strukturmodell mittels Rietveld-Verfeinerung und Differenzfourieranalyse mit den Gitterparametern  $a = 5,3512(2)$  Å und  $c = 7,5236(4)$  Å (*P6/mmm* (Nr. 191),  $V = 186,57$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 1$ ,  $R_{Bragg} = 6,26\%$ ) abgeleitet werden.

Das hochkondensierte Ba-Oxonitridosilicat BaSi<sub>4</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub> stellt einen für Nitrido-/Oxonitridosilicate neuen Strukturtyp dar. Nach *Liebau* kann der Strukturtyp des Hexacelsians von den unverzweigten Doppelschichtsilicaten abgeleitet werden. Hexacelsian, ursprünglich nur die Bezeichnung für BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, umfaßt inzwischen eine ganze Strukturfamilie, wie z.B. die Hochtemperaturphasen der Feldspatverbindungen MAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (M = Ca, Sr, Ba).

Aufgebaut ist die Struktur des Hexacelsians aus eckenverknüpften SiO<sub>3</sub>N-Tetraedern, die Doppelschichten ausbilden. Die Tetraeder sind über drei Ecken verknüpft und bilden so eine hexagonale Schicht, in der alle Tetraederspitzen in dieselbe Richtung zeigen. Über die apikalen Atome der Einzelschichten, bei BaSi<sub>4</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub> die Stickstoffatome,



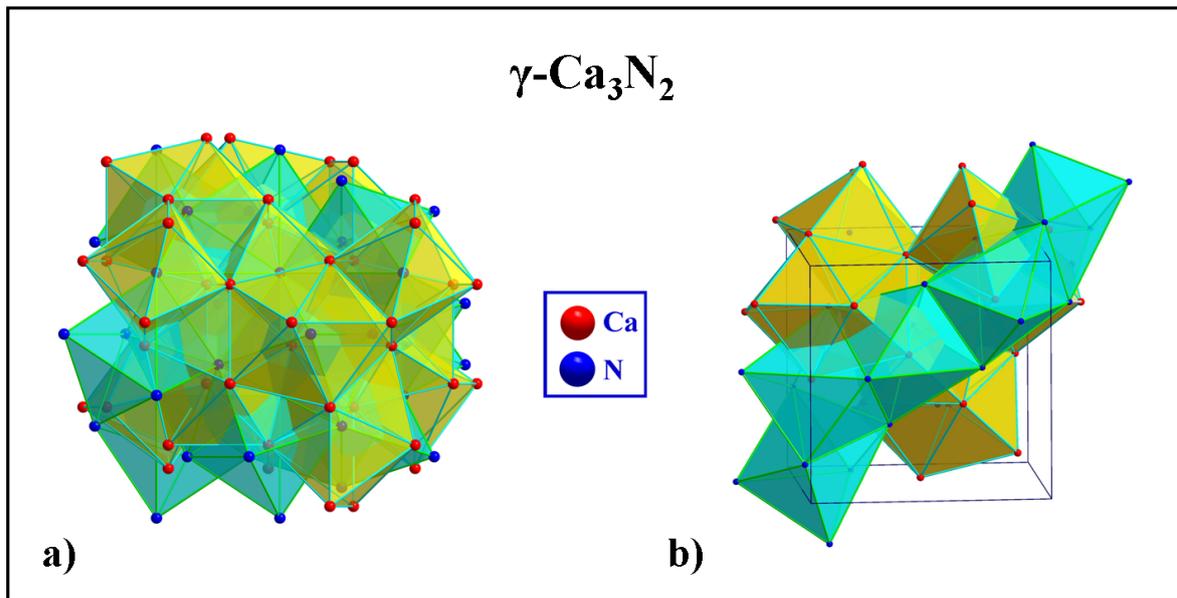
**Abbildung 9.4:** a) Kristallstruktur von BaSi<sub>4</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, b) Tetraederschichten in BaSi<sub>4</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub> mit *Sechser*-Ringen als Strukturmotiv.

werden diese Lagen zu Doppelschichten verknüpft. Entlang [001] bestimmen *Sechser*-Ringe aus eckenverknüpften Si(O/N)<sub>4</sub>-Tetraedern als fundamentale Baueinheit (FBU) das Erscheinungsbild, was zu einem Kondensationsgrad  $\kappa = n(\text{Si}):n(\text{O},\text{N}) = 0,5$  für die [Si<sub>4</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>-Substruktur führt. Sowohl der Sauerstoff (O<sup>[2]</sup>) als auch der Stickstoff (N<sup>[2]</sup>) liegen hier nur zweifach verbrückend vor, im Gegensatz zu den meisten Nitrido-/Oxonitridosilicaten, bei denen der Stickstoff N<sup>[3]</sup> auch dreifach verbrückend vorkommt. Die Ba<sup>2+</sup>-Ionen befinden sich in den Kanälen der *Sechser*-Ringe entlang [001] und sind fehlgeordnet auf zwei Lagen verteilt. Die hauptsächlich besetzte Lage (Wyckoff 1a) befindet sich zwischen den Doppelschichten und bildet eine *Zwölfer*-Koordinations ausschließlich mit Sauerstoffatomen. Die geringfügig besetzte (Wyckoff-Lage 1b) hingegen ist innerhalb der Doppelschichten gelegen und durch eine *Sechser*-Koordinations mit Stickstoffatomen gekennzeichnet.

## 9.5 $\gamma$ -Ca<sub>3</sub>N<sub>2</sub>

Die neue Hochdruck-Modifikation  $\gamma$ -Ca<sub>3</sub>N<sub>2</sub> ist das erste binäre Nitrid, das der vielfältigen **Anti**-Th<sub>3</sub>P<sub>4</sub>-Familie mit ihren vielen unterschiedlichen Zusammensetzungen angehört.

Ausgehend von den Normaldruck-Modifikationen  $\alpha$ -Ca<sub>3</sub>N<sub>2</sub> und  $\beta$ -Ca<sub>3</sub>N<sub>2</sub> wurde die dunkelrote neue Hochdruckphase  $\gamma$ -Ca<sub>3</sub>N<sub>2</sub> in der Multianvil-Pressen bei Drücken zwischen 8 und 18 GPa und Temperaturen bis 1200 °C synthetisiert. Aufgrund der extre-



**Abbildung 9.5:**  $\gamma$ -Ca<sub>3</sub>N<sub>2</sub>: a) Netzwerk aus sich durchdringenden Oktaedern und Dodekaedern, b) Strang aus ecken-, kanten- und flächenverknüpften Oktaedern entlang der Raumdiagonale der Elementarzelle.

men Luftempfindlichkeit sowohl des Edukts als auch des Produkts mußte die komplette Präparation in Argon-Atmosphäre durchgeführt werden.

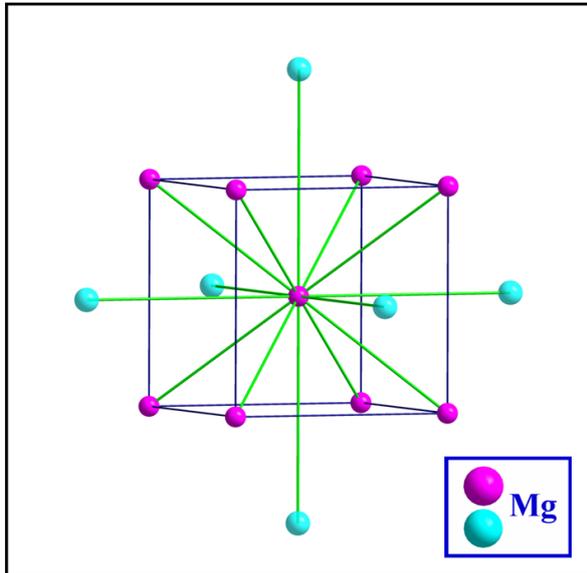
$\gamma$ -Ca<sub>3</sub>N<sub>2</sub> ( $[\text{Ca}^{2+}]_4[\text{N}^{3-}]_{2,67}[\square]_{0,33}$ ) stellt eine fehlgeordnete Defektvariante des **Anti**-Th<sub>3</sub>P<sub>4</sub>-Typs dar. Die Rietveld-Verfeinerung ergab folgende Strukturdaten:  $I\bar{4}3d$  (Nr. 220),  $a = 7,7212(3)$  Å,  $V = 460,32$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 5 \frac{1}{3}$  und  $R_{\text{Bragg}} = 7,89\%$ .

Die **Anti**-/Th<sub>3</sub>P<sub>4</sub>-Struktur fällt durch ein sehr dichtes Netzwerk aus sich durchdringenden ecken-, kanten- und flächenverknüpften Oktaedern und Dodekaedern auf. Das Ergebnis sind oktaedrische und dodekaedrische Polyeder, die in Säulenform entlang der Raumdiagonalen  $\langle 111 \rangle$  durch die Elementarzelle laufen.

Hochdruckbedingt ist in  $\gamma$ -Ca<sub>3</sub>N<sub>2</sub> ein deutlicher Anstieg der Koordinationszahlen sowohl für Calcium als auch Stickstoff zu beobachten, was in Übereinstimmung mit der Druck-Koordinations-Regel steht. In  $\alpha$ -Ca<sub>3</sub>N<sub>2</sub> ist Ca<sup>2+</sup> vierfach (CN<sup>[4]</sup>) in tetraedrischer Koordination mit N-Atomen und der Stickstoff ist sechsfach (CN<sup>[6]</sup>) von Ca-Atomen umgeben. In  $\gamma$ -Ca<sub>3</sub>N<sub>2</sub> ist das Ca<sup>2+</sup>-Ion nun topologisch sechsfach (CN<sup>[6]</sup>) koordiniert, und aufgrund der Defektvariante ergibt sich somit für Calcium eine mittlere Koordinationszahl von 5,33. Der Stickstoff bildet mit acht Calciumatomen ein verzerrtes Dodekaeder (CN<sup>[8]</sup>).

Zwei unterschiedliche Ansätze ermöglichen anschauliche Interpretationen dieses komplizierten Strukturtyps. Der eine von *O'Keeffe et al.* greift auf das Konzept sogenannter Stabpackungen als Baueinheit der Kristallstruktur zurück, während *Heim et al.* sich bei der Beschreibung des **Anti**-/Th<sub>3</sub>P<sub>4</sub>-Strukturtyps auf die Betrachtung der Anionenteilstruktur konzentrieren und hierbei den Begriff des enantiomeren 10,3-Raumnetzwerks einführen.

## 9.6 HP-Mg



**Abbildung 9.6:** Elementarzelle von *bcc*-Mg, die zweite Koordinationssphäre ist durch türkisfarbene Mg-Atome gekennzeichnet.

Hochdruck-/Hochtemperaturuntersuchungen an  $\text{Mg}_3\text{N}_2$  wurden im Bereich bis 18 GPa und Temperaturen bis 1200 °C mit  $\alpha\text{-Mg}_3\text{N}_2$  als Startmaterial (99,5 %, Aldrich Chemical Co., Milwaukee) durchgeführt. Aufgrund der extremen Luftempfindlichkeit sowohl des Edukts als auch des Produkts mußte die komplette Präparation in Argon-Atmosphäre stattfinden.

Bei der 9 GPa Synthese zeigte  $\text{Mg}_3\text{N}_2$  keine wesentlichen Änderungen im Pulverdiffraktogramm. Lediglich die etwas schmalere Reflexprofile deuten einen höheren Kristallinitätsgrad an. Bei 12 GPa konnten jedoch neben  $\alpha\text{-Mg}_3\text{N}_2$  neue Reflexe im Pulverdiffraktogramm beobachtet werden. Die neu gefundene Phase blieb bei Zimmertemperatur und Normaldruck einige Stunden metastabil erhalten.

Der erste Versuch einer Strukturlösung wurde in Anlehnung an die Hochdruckphase von  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  gestartet. Die Rietveld-Verfeinerung ergab jedoch keine befriedigende Übereinstimmung zwischen den beobachteten und simulierten Diffraktogrammen, so daß ein potentiell HP- $\text{Mg}_3\text{N}_2$  mit **Anti**- $\text{Th}_3\text{P}_4$ -Struktur ausgeschlossen werden konnte. Die neuen Reflexe konnten auf der Basis einer kubisch innenzentrierten ( $I\bar{m}\bar{3}m$  (Nr. 229)) Zelle mit  $a = 3,33 \text{ \AA}$  und  $V = 37,19 \text{ \AA}^3$  ( $Z = 2$ ,  $R_{\text{Bragg}} = 2,84 \%$ ) indiziert werden. Es konnten keine weiteren Auslöschungsregeln festgestellt werden. Realistische interatomare Abstände ergeben sich nur für zwei Atome in der Einheitszelle bei  $(0,0,0)$  und  $(1/2, 1/2, 1/2)$  (Wyckoff-Lage  $2a$ ), was die Struktur von kubisch innenzentrierten Metallen (*bcc*) ergibt. Die Rietveld-Verfeinerung bestätigte die Bildung von ca. 10 Gew. % *bcc*-Mg mit einem mittleren Kristallitdurchmesser (volumengewichtet) von 30 bis 35 nm. Der für Hochdruckphasen benötigte Umwandlungsdruck kann für Nanopartikel signifikant niedriger liegen und unter Umständen sogar bis auf Normaldruck reduziert werden.

Diese druckinduzierte Eliminierung von Mg aus  $\text{Mg}_3\text{N}_2$  verursacht also die Bildung von Mg-Nanopartikeln aufgrund eines diffusionsbehinderten Kristallitwachstums.  $\text{Mg}_3\text{N}_2$  stellt somit über Ausscheidung nanoförmiger Mg-Partikel während der Zersetzung einen hervorragenden Precursor für die Darstellung der metastabilen Hochdruckphase bei relativ moderaten Drücken (*ex situ* 12 GPa und *in situ* 2 GPa) dar.

Hochdruckstudien von *Olijnyk et al.* ergeben die Bildung der Hochdruckphase von Mg (*bcc*) bei Drücken von 58 GPa und die Rückumwandlung bei Druckabbau bis 44 GPa. Diese kubisch innenzentrierte HP-Modifikation hat im Vergleich zu der bei 12 GPa gefundenen einen komprimierten Gitterparameter ( $a = 2,9539 \text{ \AA}$ ) und ein deutlich reduziertes Volumen ( $V = 25,77 \text{ \AA}^3$ ), was dem Aussetzen von sehr hohem Druck zugeschrieben werden kann. Das Auftreten der Hochdruck- anstatt der Normaldruck-Modifikation von Mg bei relativ geringen Drücken kann sowohl mit Oberflächeneffekten der Nanopartikel als auch dem Einfluß der *d*-Elektronen erklärt werden, da bei der Kompression der Metalle die ursprünglich leeren *3d*-Bänder abgesenkt und teilweise aufgefüllt werden. Die Tendenz von  $\text{Mg}_3\text{N}_2$ , sich unter extremen Bedingungen zu zersetzen anstatt eine neue binäre Phase auszubilden, könnte einen neuen Zugang zur Herstellung nanoskaliger Materialien darstellen. Das Auftreten sämtlicher vorhergesagten  $\text{Mg}_3\text{N}_2$ -Hochdruckphasen ist damit aber auch als sehr unwahrscheinlich zu beurteilen.

## 9.7 *Ex situ* und *in situ* Hochdruck- und Hochtemperaturverhalten der Nitrido-/Oxonitridosilicate und von $\text{Si}_3\text{N}_4$

Neben der Suche nach neuen Hochdruckphasen der Nitrido- und Oxonitridosilicate wurden umfangreiche und detaillierte Untersuchungen der jeweiligen Verbindungen unter Hochdruck- und Hochtemperaturbedingungen durchgeführt, um einen genauen Einblick in das entsprechende Phasenverhalten zu erlangen. Die Untersuchungen wurden sowohl *ex situ* (Multianvil-Pressen) als auch *in situ* (Multianvil-Pressen Max 80 und Max 2000, am DESY in Hamburg; Diamantstempelzelle an der ESRF in Grenoble) durchgeführt. Die Druckbedingungen lagen zwischen 2 und 20 GPa bei Temperaturen bis 2000 °C.

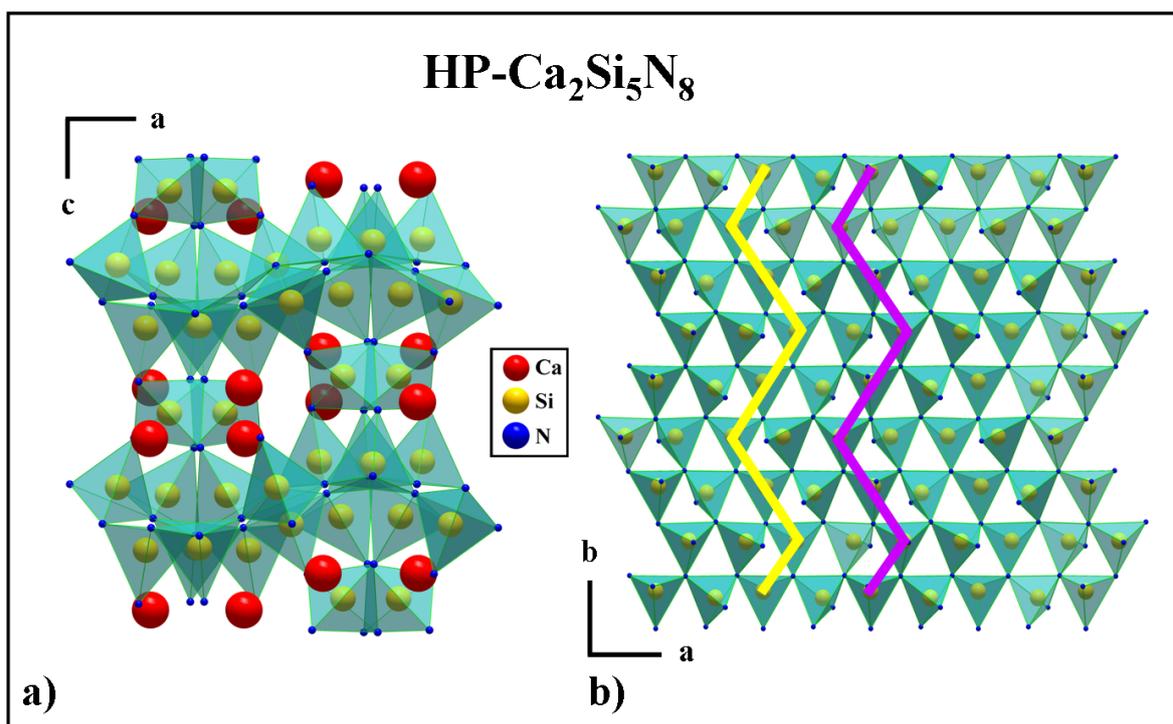
Gegenstand der Untersuchungen waren die Verbindungsklassen  $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8$  (M = Ca, Sr, Ba, 2-5-8-Phasen),  $\text{MSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  (M = Ca, Sr, Ba, 2-2-2-Phasen) und  $\text{MSiN}_2$  (M = Mg, Ca, Sr, Ba). Bei allen untersuchten Verbindungen kann eine mehr oder weniger vollständige Zersetzung in  $\alpha$ -/ $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , die jeweilige Hochdruckphase, Metalloxide, Silicate und  $\text{SiO}_2$ , je nach Druck in der entsprechenden Modifikation, beobachtet werden. Je nach Druck- und Temperaturbedingungen wird das ein oder andere Zersetzungsprodukt bevorzugt.

*In situ* Untersuchungen der Nitrido- und Oxonitridosilicate ergaben, daß im Grunde  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  die unter Hochdruck vorherrschende Modifikation ist und nicht  $\gamma$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , während  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  sich als die *ex situ* stabile Phase darstellt. Dies äußert sich darin, daß der Gehalt an  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  nach Druckabbau signifikant steigt.

Bei den Untersuchungen der Nitrido- und Oxonitridosilicate wurde in einem Druckbereich bis 18 GPa hauptsächlich  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  und ab 14 GPa erste Spuren von  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  gefunden, die mit steigendem Druck zunehmen, jedoch kein  $\gamma$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Nur bei Verwendung von amorphem  $\text{Si}_3\text{N}_4$  als Ausgangssubstanz konnten ab 18 GPa zum ersten Mal, neben  $\alpha$ - und  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , auch Reflexe von  $\gamma$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  identifiziert werden.

# 10 Summary

## 10.1 HP-Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>



**Figure 10.1:** HP-Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>: a) unit cell, b) layers of *Dreier*-rings with up (lilac) and down (yellow) pattern of zig-zag lines.

HP-Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub> was obtained by means of high-pressure/high-temperature synthesis utilizing the multianvil technique (6 to 14 GPa, 900 to 1200 °C) starting from the ambient pressure phase Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>. HP-Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub> crystallizes in the orthorhombic crystal system (*Pbca* (no. 61),  $a = 10.584(2)$  Å,  $b = 9.652(2)$  Å,  $c = 13.663(3)$  Å,  $V = 1395.7$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ,  $R1 = 0, 1191$ ).

The HP-Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub> structure is built up by a three-dimensional highly condensed nitridosilicate framework with N<sup>[2]</sup> as well as N<sup>[3]</sup> bridging. Corrugated layers of corner-sharing SiN<sub>4</sub>-tetrahedra are interconnected by further SiN<sub>4</sub>-units. Nitridosilicates exhibit characteristic patterns of condensed *Dreier*-rings built up of corner-sharing tetrahedra. In HP-Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub> there are zigzag lines (along [010]) of corner-sharing tetrahedra with the vertices either pointing up or down. Between these lines, zigzag lines of mixed tetrahedra are inserted, pointing the vertices alternately up and down. The Ca<sup>2+</sup>-ions

are situated between these layers with coordination numbers 7 (6+1) and 8 (7+1), respectively.

HP-Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub> can be described as a centrosymmetric variant of the non-centrosymmetric ambient pressure modification. The pressure application formally shifts two single unit cells of Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub> against each other, resulting in much more corrugated layers in HP-Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub> and introducing a center of inversion. Despite the similarity between monoclinic Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub> and HP-Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>, the phase transformation is reconstructive, as required for transforming the differently patterned layers.

To study photoluminescence samples of HP-Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub> were doped with 1 mol % Eu<sup>2+</sup>. Luminescence investigations (excitation at 365 nm) of HP-Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:Eu<sup>2+</sup> revealed a broadband emission peaking at 627 nm similar to the ambient pressure phase Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:Eu<sup>2+</sup>. A comparison of the emission spectra of Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:Eu<sup>2+</sup> and HP-Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:Eu<sup>2+</sup> shows that the high-pressure phase has a narrower emission band (FWHM ~ 97 nm) compared to the monoclinic ambient pressure phase (FWHM ~ 111 nm). In both phases, HP-Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:Eu<sup>2+</sup> and ambient-pressure Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:Eu<sup>2+</sup>, comparable Stokes shifts are observed, thus differences in emission band widths can be explained by different chemical differentiation of the cation sites in the ambient and HP-phase, respectively. Its spectroscopic properties render HP-Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:Eu<sup>2+</sup> a promising phosphor for warm white-light LED-applications.

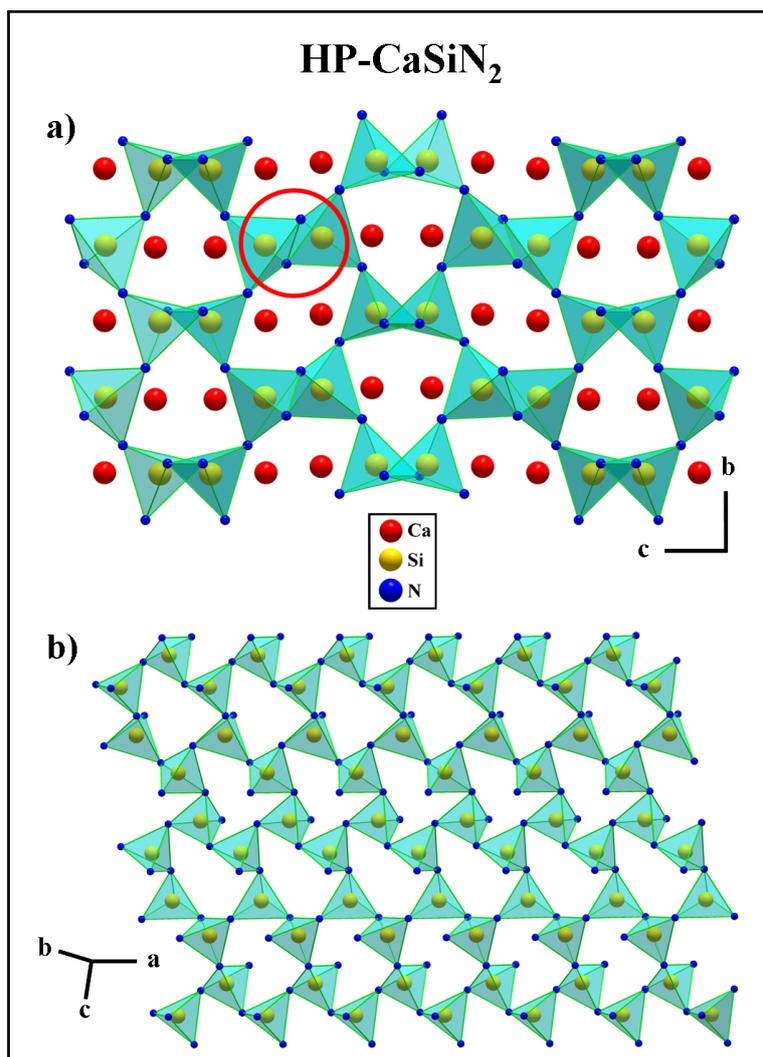
## 10.2 HP-CaSiN<sub>2</sub>

HP-CaSiN<sub>2</sub> was obtained by HP-/HT-synthesis utilizing the multianvil technique (4.5 to 18 GPa, 900 to 1200 °C) starting from the ambient pressure phase CaSiN<sub>2</sub>. Structure solution and Rietveld refinement, starting with the cell parameters of HP-CaSiN<sub>2</sub>, determined by selected area electron diffraction (SAED), and the atom coordinates of the ambient pressure phase was achieved in space group *Pbca* (no. 61) ( $a = 5.1296(2)$  Å,  $b = 10.2993(2)$  Å,  $c = 14.5442(3)$  Å,  $V = 768.39$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 16$ ,  $R_{Bragg} = 4.84\%$ ).

HP-CaSiN<sub>2</sub> is built up by a three-dimensional nitridosilicate framework of vertex-sharing SiN<sub>4</sub>-tetrahedra with N<sup>[2]</sup> bridging. The arrangement of the vertex linked tetrahedra in HP-CaSiN<sub>2</sub>, being isostructural with KGaO<sub>2</sub>, is a tilting distortion of the stuffed β-cristobalite framework. Effected by high-pressure the tilting angle of the SiN<sub>4</sub>-tetrahedra has become much smaller so that they appear edge-sharing viewed along [100].

The SiN<sub>4</sub>-tetrahedra, sharing all their vertices, build condensed *Sechser*-rings with various formations. These *Sechser*-ring formations resemble distorted triangles and are different to the characteristic pattern of zig-zag lines of tetrahedra vertices showing up and down as nitridosilicates usually exhibit.

The Ca-atoms are located within these *Sechser*-ring channels and coordinated with 6 and 7 N-atoms, respectively. HP-CaSiN<sub>2</sub> is very similar to CaSiN<sub>2</sub>, but differs clearly in the rotation of the SiN<sub>4</sub>-tetrahedra and in the formation of the *Sechser*-rings.

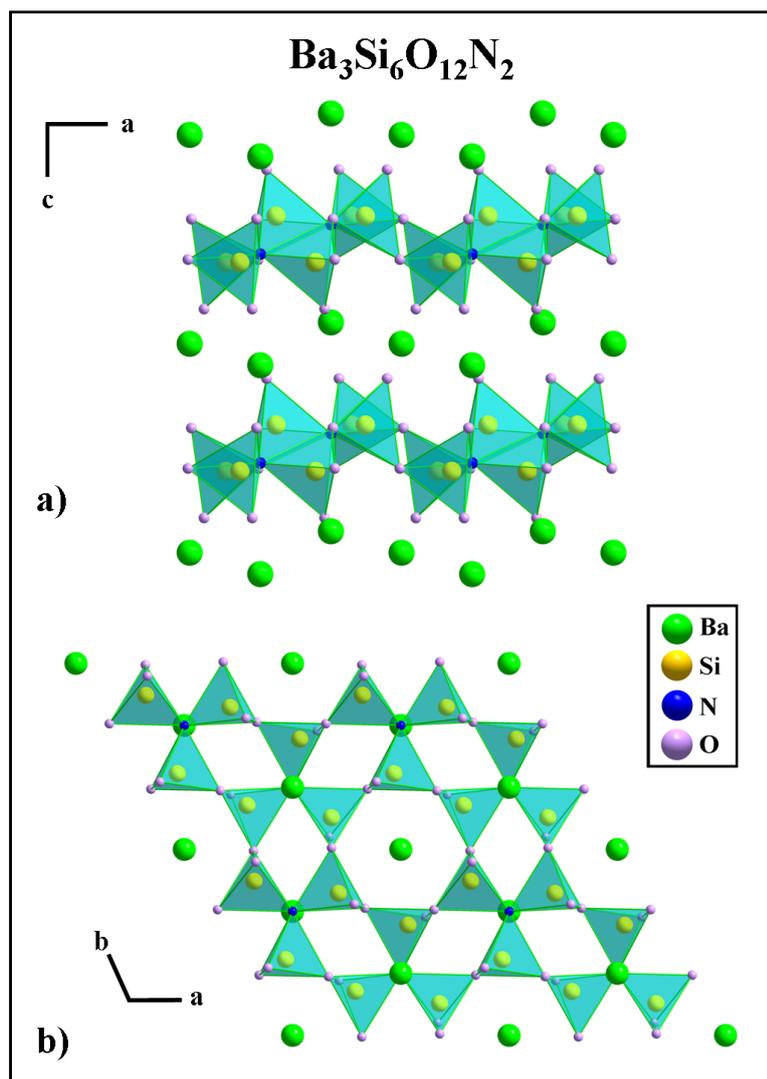


**Figure 10.2:** HP-CaSiN<sub>2</sub>: **a)** view along [100], red circle marks the tetrahedra pretending to be edge-sharing, **b)** layers of *Sechser*-rings.

### 10.3 Ba<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>12</sub>N<sub>2</sub>

Ba<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>12</sub>N<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup> was obtained from BaSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> by means of a high-pressure/high-temperature synthesis employing the multianvil technique (14 GPa, 1200 °C). It was synthesized in a radio-frequency furnace under nitrogen atmosphere at temperatures up to 1425 °C, as well. The crystal structure ( $P\bar{3}$  (no. 147),  $a = 7.5218(1)$  Å,  $c = 6.4684(1)$  Å,  $V = 316.93$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 1$ ,  $R1 = 0.0406$ ) has been solved and refined on the basis of both single-crystal and powder X-ray diffraction data. The atomic ratio M:Si:O:N = 3:6:12:2 of Ba<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>12</sub>N<sub>2</sub> was confirmed by EDX measurements.

Ba<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>12</sub>N<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup> is a layered oxonitridosilicate and consists of vertex-sharing SiO<sub>3</sub>N-tetrahedra forming *Sechser*- and *Vierer*-rings as fundamental building units (FBU). The nitrogen atoms are connected to three silicon atoms (N<sup>[3]</sup>), while the oxygen atoms are either terminally bound (O<sup>[1]</sup>) or bridge two silicon atoms (O<sup>[2]</sup>). Two



**Figure 10.3: BaSi<sub>4</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>:** a) view along [010] b) layers of vertex-sharing SiO<sub>3</sub>N-terahedra building *Vierer*- and *Sechser*-rings.

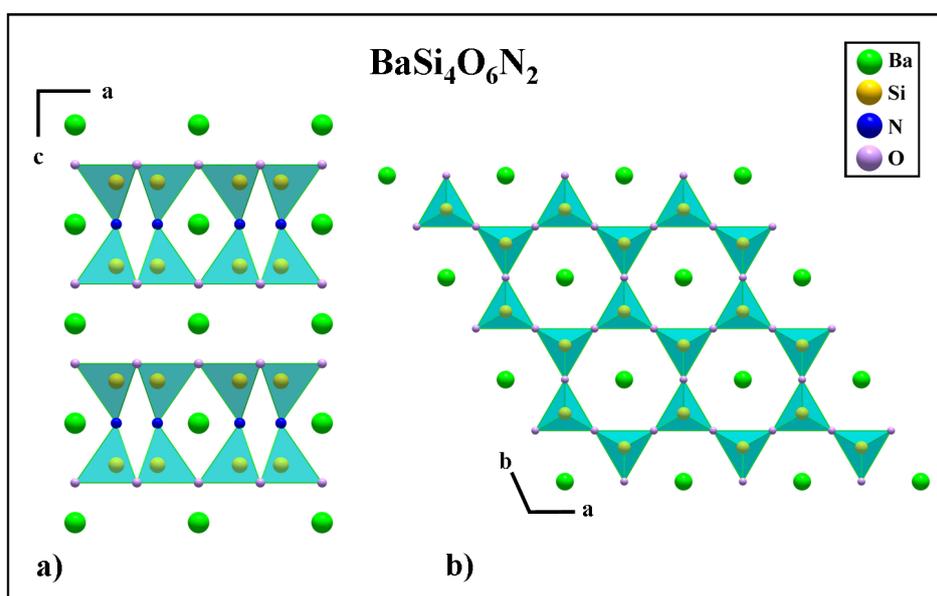
crystallographically independent Ba<sup>2+</sup>-sites are situated between the silicate layers, which are 6- or 7-fold coordinated by (O,N)-atoms, respectively. The oxygen atoms in the coordination sphere of Ba1 form a trigonal antiprism, which can be described as well as a distorted octahedron with six equal distances but some angles deviating from 90°. The coordination polyhedron around Ba2 can be described as a capped distorted octahedron.

Luminescence investigations (2 mol% Eu<sup>2+</sup>) have shown that Ba<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>12</sub>N<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup> exhibits excellent luminescence properties (emission maximum ~ 527 nm, FWHM ~ 65 nm, very small Stokes shift, low thermal quenching) which provides potential for industrial application in phosphor-converted light-emitting diodes (pc-LEDs).

As phosphor materials may show phase transitions at elevated temperatures and/or pressures, *in situ* investigations of these solids can decisively contribute to a better un-

derstanding and optimization of their manufacturing process. In addition, from a more fundamental point of view, new modifications with different luminescence properties (e.g. due to higher symmetry or a lower number of cation sites) may be revealed by applying non-ambient reaction conditions. Systematic *ex situ* and *in situ* investigations of Ba<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>12</sub>N<sub>2</sub>, which have been performed from 0.15 to 18 GPa and temperatures ranging from 100 to 1500 °C in order to evaluate the stability, indicate the decomposition of Ba<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>12</sub>N<sub>2</sub> under these conditions.

## 10.4 BaSi<sub>4</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>



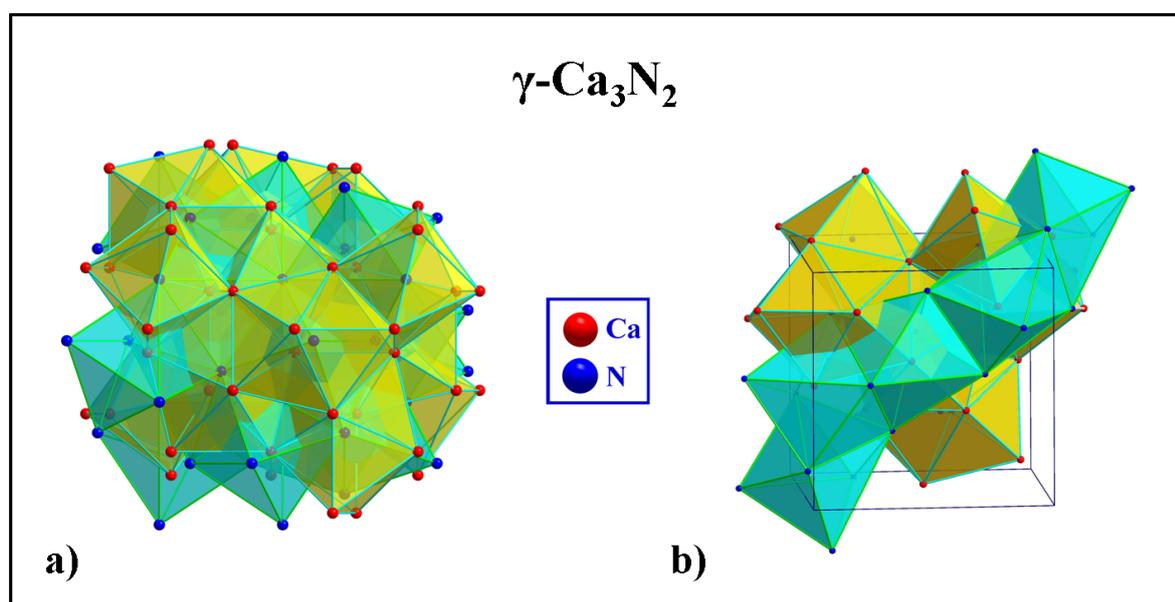
**Figure 10.4:** BaSi<sub>4</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>: a) view along [010], b) layers of vertex-sharing SiO<sub>3</sub>N-tetrahedra building *Sechser*-rings.

With BaSi<sub>4</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub> it was possible to synthesize a new structure type (Hexacelsian) which has not been detected for nitrido- and oxonitridosilicates as yet.

BaSi<sub>4</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub> was synthesized employing the multianvil technique at pressures around 12–15 GPa and temperatures between 900–1200 °C, starting from BaSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. The crystal structure of BaSi<sub>4</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub> was solved on the basis of powder X-ray diffraction data using the crystal structure of  $\alpha$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> as a start model, because of the very similar unit cells. The structure (*P6/mmm* (no. 191),  $a = 5.3512(2)$  Å,  $c = 7.5236(4)$  Å,  $V = 186.57$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 1$ ,  $R_{Bragg} = 6.26\%$ ) was improved iteratively by Rietveld refinements and Difference Fourier Analysis. The highly condensed oxonitridosilicate BaSi<sub>4</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub> can be derived from the unbranched double layer silicates after Liebau, especially from the hexacelsian-type. Hexacelsian, originally denoting only the hexagonal polymorph of BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, includes now a complete structure family, e.g. the HT-phases of the feldspars MAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (M = Ca, Sr, Ba). The layers of BaSi<sub>4</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub> consist of vertex-sharing SiO<sub>3</sub>N-tetrahedra, building hexagonal double layers. The apical atoms of one single layer, in this case the N-atoms, point exclusively to the same side of the layer

and therefore the two layers are connected via the vertices of all tetrahedra. The layers consist of vertex-sharing tetrahedra having *Sechser*-rings as fundamental building units (FBU), which leads to a degree of condensation of  $\kappa = n(\text{Si}) : n(\text{O}, \text{N}) = 0.5$  for the  $[\text{Si}_4\text{O}_6\text{N}_2]^{2-}$  substructure. In contrast to the majority of normal nitrido- and oxonitridosilicates no  $\text{N}^{[3]}$  can be found, but solely double bridging  $\text{N}^{[2]}$ -atoms. All oxygen atoms ( $\text{O}^{[2]}$ ) are connecting two Si. Viewed along  $[001]$  the  $\text{Ba}^{2+}$ -ions are located in the channels of the *Sechser*-rings. They are coordinated by twelve O- and six N-atoms, respectively and are situated between and within the double layers.

## 10.5 $\gamma\text{-Ca}_3\text{N}_2$



**Figure 10.5:**  $\gamma\text{-Ca}_3\text{N}_2$ : a) Octahedra and dodecahedra forming the dense **anti**- $\text{Th}_3\text{P}_4$  structure-type, b) corner-, edge- and face-sharing octahedra and dodecahedra running along the body diagonals  $\langle 111 \rangle$ .

The new high-pressure phase  $\gamma\text{-Ca}_3\text{N}_2$  phase is the first binary nitride derived from the multifaceted **anti**- $\text{Th}_3\text{P}_4$  structure type family which exhibits a broad spectrum of compositions. The new dark red high-pressure phase  $\gamma\text{-Ca}_3\text{N}_2$  was obtained by applying pressures between 8 and 18 GPa and temperatures below 1200 °C starting from ambient pressure  $\alpha\text{-Ca}_3\text{N}_2$  or  $\beta\text{-Ca}_3\text{N}_2$ . All handling had to be done in argon atmosphere as  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  is extremely air sensitive. Furthermore, the high-pressure experiments and the investigations described below also required oxygen and moisture free conditions.

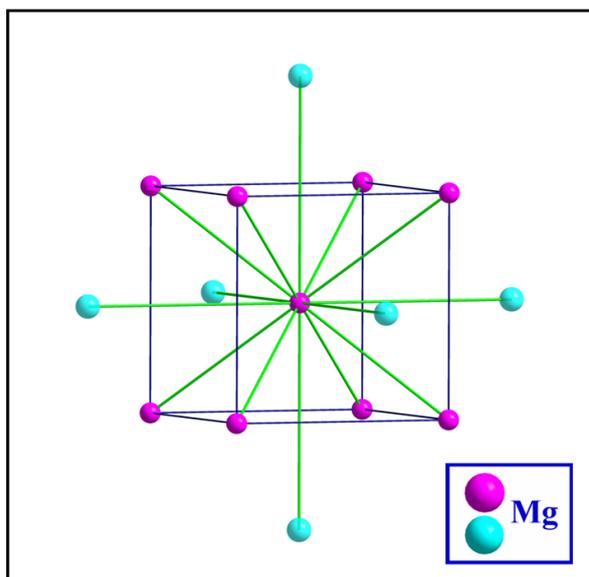
$\gamma\text{-Ca}_3\text{N}_2$  ( $[\text{Ca}^{2+}]_4([\text{N}^{3-}]_{2.67}[\square]_{0.33})$ ) constitutes a disordered defect variant of the **anti**- $\text{Th}_3\text{P}_4$  type ( $I\bar{4}3d$  (Nr. 220),  $a = 7,7212(3)$  Å,  $V = 460,32$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 5 \frac{1}{3}$ ,  $R_{\text{Bragg}} = 7,89\%$ ).

The **anti**-/ $\text{Th}_3\text{P}_4$  structure is characterized by a very dense network of penetrating corner-, edge- and face-sharing octahedra and dodecahedra. Subsequently, octahedral and dodecahedral polyhedra form columns running along the body diagonals  $\langle 111 \rangle$  of

the cubic unit cell. The significant increase in CN from  $\alpha$ -Ca<sub>3</sub>N<sub>2</sub> to  $\gamma$ -Ca<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, facilitated by high-pressure synthesis, is in agreement with the pressure-coordination rule. The Ca<sup>2+</sup>-ions in  $\gamma$ -Ca<sub>3</sub>N<sub>2</sub> are topologically sixfold coordinated ( $\alpha$ -Ca<sub>3</sub>N<sub>2</sub>: Ca<sup>[4]</sup>), and the effective number of neighbours is 5.33 due to the defect-structure, while for N<sup>3-</sup> the CN increases from 6 in  $\alpha$ -Ca<sub>3</sub>N<sub>2</sub> to 8 in  $\gamma$ -Ca<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. The Ca<sup>2+</sup>-octahedra as well as the N<sup>3-</sup>-dodecahedra are condensed through common faces, which are additionally interlinked through corners and edges.

There are two approaches to characterize the complex crystal structure of the **anti**-Th<sub>3</sub>P<sub>4</sub> structure-type family. One by *O'Keeffe et al.*, who introduced rod packings or columns as a unifying principle to simplify the characterization of intricate crystal structures and the other one by *Bärnighausen et al.*, who described the Th<sub>3</sub>P<sub>4</sub> structure by analyzing the enantiomeric 10,3-networks formed by the anion lattice.

## 10.6 HP-Mg



**Figure 10.6:** Unit cell of bcc-Mg, the second coordination sphere of Mg is depicted turquoise.

High-pressure/high-temperature investigations of Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub> were carried out at pressures up to 18 GPa and temperatures up to 1200 °C, starting from ambient pressure  $\alpha$ -Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub> (99.5%, Aldrich Chemical Co., Milwaukee). All handling had to be done in argon atmosphere as Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub> is extremely air sensitive.

Concerning the high-pressure behaviour of Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, the experiment at 9 GPa showed no changes in the powder diffraction pattern of  $\alpha$ -Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, apart from further crystallization. However at 12 GPa new reflections appeared in the powder pattern. The newly formed phase remains metastable after quenching for several hours at room temperature and ambient pressure. At first, an interpretation of the new phase was attempted corresponding to the crystal structure of  $\gamma$ -Ca<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. This structure model did not match

with the observed pattern, so that a HP-Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub> phase with **anti**-Th<sub>3</sub>P<sub>4</sub> structure can be excluded.

The new reflections could be indexed based on a body-centred cubic (bcc) unit cell with  $a = 3.3381(2)$  Å and  $V = 37.19$  Å<sup>3</sup> ( $Z = 2$ ,  $R_{Bragg} = 2.84\%$ ) and without additional extinction rules. The structure has  $Im\bar{3}m$  (No. 229) symmetry. Only atoms on the  $2a$ -site (0, 0, 0) within the space group  $Im\bar{3}m$  give reasonable interatomic distances, which results in the structure of bcc-metals. Rietveld refinement confirmed the formation of about 10 % (w/w) bcc-Mg with a volume-weighted averaged crystallite diameter between 30 and 35 nm. The required pressure for the formation of HP-phases can significantly be reduced for nano-sized particles, even down to ambient conditions. The pressure-induced elimination of nitrogen from Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub> causes the formation of nano-sized Mg-crystallites because of diffusion-limited crystallite growth. Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub> is therefore a suitable precursor for the preparation of a metastable high-pressure bcc-Mg phase at very moderate pressures (*ex situ* 12 GPa and *in situ* 2 GPa) working via precipitation of nano-sized Mg metal during decomposition.

In high-pressure studies *Olijnyk et al.* observed the formation of bcc-Mg from hcp-Mg at 58 GPa and the transition back to the hcp-phase during pressure release at 44 GPa. The bcc-modification found by *Holzapfel et al.* at 58 GPa (and measured at that pressure) has a compressed lattice parameter ( $a = 2.9539$  Å) and a considerably decreased volume ( $V = 25.77$  Å<sup>3</sup>) compared to our values, which is due to the extremely high pressure. The formation of the high-pressure bcc-phase instead of the hcp-phase of Mg can be explained with surface curvature effects of the nanoparticles as well as  $d$ -electron effects resulting from the lowering and partial filling of the initially unoccupied  $3d$ -band with sufficiently high pressure. The tendency of Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub> to decompose under extreme conditions might constitute a new access to nanoscale materials, but means that the existence of any of the predicted HP-Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub>-phases is very improbable.

## 10.7 *Ex situ* und *in situ* high-pressure/high-temperature behaviour of the nitrido-/oxo-nitridosilicates and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

In addition to the search of novel high-pressure phases of the nitrido- and oxonitridosilicates comprehensive high-pressure/high-temperature investigations have been conducted to gain a detailed insight into the stability ranges of the respective systems. The investigations have been carried out *ex situ* (Multianvil-Press) as well as *in situ* (Multianvil-Presses Max 80 and Max 2000, at DESY in Hamburg; Diamond Anvil Cell, at the ESRF in Grenoble) with pressures ranging from 2 – 20 GPa and temperatures up to 2000 °C. In this research project the phases M<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub> (M = Ca, Sr, Ba, 2-5-8-phases), MSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (M = Ca, Sr, Ba, 2-2-2-phases) and MSiN<sub>2</sub> (M = Mg, Ca, Sr, Ba) were examined.

A more or less complete decomposition of the respective compounds into  $\alpha$ -/ $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, corresponding high-pressure phases, metal oxides, silicates and SiO<sub>2</sub> (modification depending on the specific pressure) could be detected. Pressure and temperature con-

ditions affect the range of the decomposition reactions. *In situ* investigations of the nitrido- and oxonitridosilicates revealed  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  and not  $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$  to be the stable modification under high pressures, whereas  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  seems to be the phase being stable at ambient conditions.

*Ex situ* investigations at ambient conditions on HP/HT treated samples with pressures up to 18 GPa yielded mainly  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  and traces of  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  starting from 14 GPa, but no  $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$ . Only for amorphous  $\text{Si}_3\text{N}_4$  as an educt, reflections of  $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$  could be identified at 18 GPa, beside  $\alpha$ - and  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ .



# 11 Anhang

## 11.1 Abkürzungsverzeichnis

°	Grad	K	Kelvin
Å	Angström	k	Kilo
Abb.	Abbildung	Kap.	Kapitel
bzw.	beziehungsweise	KZ	<b>K</b> oordinationszahl
<i>bcc</i>	Kubisch innenzentriert, <b>body</b> centered cubic	l	Liter
C	Konzentration	$\lambda$	Wellenlänge
°C	Grad Celsius	$\mu$	Präzessionswinkel, Einheit
CCD	ladungsgekoppeltes Bauteil, <b>C</b> harge- <b>c</b> oupled <b>D</b> evice	MAPLE	Madelunganteil der Gitterenergie, <b>M</b> adelung <b>P</b> art of <b>L</b> attice <b>E</b> nergy
ca.	zirka	mbar	Millibar
CN	<b>c</b> oordination <b>n</b> umber	mg	Milligramm
cm	Zentimeter	max.	Maximum
d	Tag, Netzebenenabstand	min.	Minimum
$\rho$	Dichte	min	Minute
$\Delta$	Differenz	mmol	millimol
DIA	<b>D</b> iamant	mm	Millimeter
<i>dhcp</i>	hexagonal dichte Kugelpackung mit der Schichtabfolge: ABACABAC, <b>d</b> ouble <b>h</b> exagonal <b>c</b> losed <b>p</b> ackage	nm	Nanometer
DAC	Diamantstempelzelle, <b>D</b> iamond <b>A</b> nvil <b>C</b> ell	Nr.	Nummer
DFT	Dichtefunktionaltheorie, <b>D</b> ensity <b>F</b> unctional <b>T</b> heory	no.	number
E	Energie	OEL	<b>o</b> ctahedral <b>e</b> dge <b>l</b> ength
EDX	Energiedisperive Röntgenanalyse, <b>E</b> nergy <b>D</b> ispersive <b>X</b> -ray <b>A</b> nalysis	Pa	Pascal

et al.	et alii	PSL	photo-stimulierte Lumineszenz
eV	<b>E</b> lektronenvolt	ppm	<b>p</b> arts <b>p</b> er <b>m</b> illion
Fa.	Firma	REM	<b>R</b> asterelektronen <b>m</b> ikroskop
fcc	Kubisch raumzentriert, <b>f</b> ace <b>c</b> entered <b>c</b> ubic	S.	Seite
FEL	<b>F</b> reier <b>E</b> lektronen <b>l</b> aser	Sm-Typ	Samarium-Typ
FOM	<b>F</b> igure of <b>M</b> erit	sin	Sinus
FWHM	Halbwertsbreite, <b>F</b> ull <b>W</b> idth at <b>H</b> alf <b>M</b> aximum	s.o.f.	Besetzungsfaktor, <b>s</b> ide <b>o</b> ccupancy <b>f</b> actor
FBU	fundamentale Baueinheit, <b>F</b> undamental <b>B</b> uilding <b>U</b> nit	T	Temperatur
g	Gramm	t	Zeit, Tonne
gem.	gemittelt	TEL	<b>t</b> runcation <b>e</b> dge <b>l</b> ength
Gew.-%	Gewichtsprozent	$\theta$	Glanzwinkel
Gl.	Gleichung	Tab.	Tabelle
GOF	<b>G</b> oodness of <b>F</b> it	TEM	<b>T</b> ransmissionselektronen- <b>m</b> ikroskop
GPa	<b>G</b> iga <b>P</b> ascal	U	Spannung
h	Stunde	UV	<b>U</b> ltraviolett
<i>dhcp</i>	hexagonal dichte Kugelpackung mit der Schichtabfolge ABABA, <b>h</b> exagonal <b>c</b> losed <b>p</b> ackage	V	Volumen
hkl	Millersche Indizes	vgl.	vergleiche
HF-Ofen	<b>H</b> ochfrequenzofen	W	Watt
HT	Hochtemperatur, <b>H</b> igh <b>T</b> emperature	Wyck.	Wyckoff-Lage
HP	Hochdruck, <b>H</b> igh <b>P</b> ressure	x	mal
Hz	Hertz	XAS	Röntgen-Absorptions- Spektroskopie, <b>X</b> -ray <b>a</b> bsorption <b>s</b> pectroscopy
I	Stromstärke	XES	Fluoreszenz-Röntgen- Absorptions-Spektroskopie, <b>X</b> -ray <b>e</b> mission <b>s</b> pectroscopy
IP	<b>I</b> maging <b>P</b> late	XANES	Röntgen-Nahkanten- Absorptions-Spektroskopie, <b>X</b> -ray <b>a</b> bsorption <b>n</b> ear <b>e</b> dge <b>s</b> pectroscopy

---

IPDS	<b>I</b> maging <b>P</b> late <b>D</b> iffraction <b>S</b> ystem	YAG	<b>Y</b> ttrium- <b>A</b> luminium- <b>G</b> ranat
int.	<b>I</b> ntern	YLF	<b>Y</b> ttrium- <b>L</b> ithium- <b>F</b> luorid
IR	<b>I</b> nfrarot	>	größer
J	<b>J</b> oule	<	kleiner

## 11.2 Synthesevorschriften HF-Ofen und Multianvil- Presse

### 11.2.1 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$

Für die Synthese von  $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$  wurden in einer Glovebox (Unilab, Fa. MBraun, Garching,  $\text{O}_2 < 1$  ppm,  $\text{H}_2\text{O} < 1$  ppm) unter reiner Argonatmosphäre 74,9 mg (1,86 mmol) Ca (99,99 %, Aldrich, Milwaukee, USA) und 175,2 mg (3,02 mmol) Siliciumdiimid (synthetisiert nach Referenz [324]) in einem Achatmörser vermengt und in einen Wolfram-Tiegel überführt. Für die Lumineszenzuntersuchungen wurde zusätzlich 1 mol % Eu (99,9 %, A.B.C.R. GmbH und Co KG, Karlsruhe) hinzugefügt. Die Umsetzung erfolgte im Hochfrequenzofen unter reiner Stickstoffatmosphäre (siehe Kapitel 2.2). Die Probe wurde in 4 h auf 1650 °C erwärmt und 1 h bei dieser Temperatur gehalten. Dann wurde langsam innerhalb von 10 h auf 1200 °C abgekühlt und innerhalb von 30 min. auf Raumtemperatur abgeschreckt. Bei der Umsetzung erhält man  $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$  als weißes, feinkörnig kristallines Produkt.

### 11.2.2 HP- $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$

Die Hochdruckphase HP- $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$  wurde bei Drücken zwischen 6 und 14 GPa und Temperaturen zwischen 900 und 1200 °C synthetisiert.

Die Synthese bei 9 GPa wurde in einem 14/8 Assembly durchgeführt und einer Temperatur von 1000 °C. Der Synthesedruck wurde innerhalb von 2,5 h aufgebaut, und die Synthese anschließend mit einer Aufheizrampe von 12 min., 12 min. Halte- und 30 min. Abkühlphase durchgeführt. Anschließend wurde das System über einen Zeitraum von 7,5 h dekomprimiert. Nach der Dekompressionsphase wurde das verwendete Oktaeder aus dem Assembly herausgelöst und die erhaltene Probe vorsichtig aus dem BN-Tiegel präpariert.

HP- $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$  wurde als mikrokristallines, dunkelgrau glänzendes Produkt erhalten, welches luft- und wasserunempfindlich ist. Als Nebenphase wurde  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  [315] im Pulverdiffraktogramm festgestellt. Durch mechanisches Zerkleinern der Probe konnten sehr kleine Einkristalle von HP- $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$  gewonnen werden.

### 11.2.3 $\text{CaSiN}_2$

Für die Synthese von  $\text{CaSiN}_2$  wurden in einer Glovebox (Unilab, Fa. MBraun, Garching,  $\text{O}_2 < 1$  ppm,  $\text{H}_2\text{O} < 1$  ppm) unter reiner Argonatmosphäre 74,9 mg (1,86 mmol) Ca (99,99 %, Aldrich, Milwaukee, USA) und 175,2 mg (3,02 mmol) Siliciumdiimid (synthetisiert nach Referenz [324]) in einem Achatmörser vermengt und in einen Wolfram-Tiegel überführt, bevor die Umsetzung im Hochfrequenzofen unter reiner Stickstoffatmosphäre stattfand. Binnen 1 h wurde auf 900 °C hochgeheizt, eine weitere Rampe bis 1500 °C erfolgte innerhalb von 3 h und diese Temperatur wurde für 3 h gehalten. In 1 h wurde die Temperatur ein weiteres Mal erhöht (1600 °C) und dann in 10 h auf 1200 °C abgekühlt, bevor innerhalb von 30 min. auf Zimmertemperatur abgeschreckt wurde. Bei der Umsetzung erhält man  $\text{CaSiN}_2$  als weißes, feinkörniges Produkt.

### 11.2.4 HP-CaSiN<sub>2</sub>

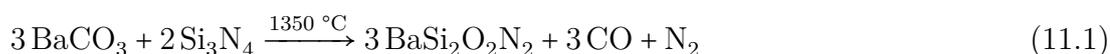
Die Synthese von HP-CaSiN<sub>2</sub> wurde ausgehend von der Normaldruck-Modifikation bei Drücken zwischen 4,5 und 18 GPa und Temperaturen zwischen 900 und 1200 °C durchgeführt. Die Synthese bei 14 GPa wurde in einem 10/5 Assembly durchgeführt, bei einer Temperatur von 1200 °C. Innerhalb von 3 h wurde der Druck auf 14 GPa aufgebaut und während der kompletten Heizphase gehalten. Für die Heizphase wurde die Temperatur in 12 min. auf 1200 °C erhöht, dann für 12 min. gehalten und innerhalb von 30 min. auf 600 °C abgekühlt. Der Druckabbau geschah in einem Zeitraum von 9,5 h. HP-CaSiN<sub>2</sub> wurde als grau glänzendes, phasenreines Produkt erhalten.

### 11.2.5 Hochdrucksynthese von Ba<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>12</sub>N<sub>2</sub>

Die Hochdrucksynthese von Ba<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>12</sub>N<sub>2</sub>, ausgehend von BaSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> [139] (siehe Anhang 11.2.6), wurde in einem 10/5 Assembly bei 14 GPa und einer Temperatur von 1200 °C durchgeführt. Der Synthesedruck wurde innerhalb von 3,5 h aufgebaut, und die Synthese anschließend mit einer Aufheizrampe von 12 min., einer Haltephase von 12 min. und einer Abkühlphase von 30 min. durchgeführt. Nach einer Dekompressionsphase von 9,5 h wurde das verwendete Oktaeder geöffnet und das mikrokristalline, schwarz glänzende Ba<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>12</sub>N<sub>2</sub> vorsichtig präpariert. Das Pulverdiffraktogramm ergab ein sehr kristallines Produkt, das β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [315] als Nebenphase enthielt.

### 11.2.6 BaSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>

BaSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> [139] wurde gemäß Gleichung 11.1 ausgehend von 98,7 mg (0,5 mmol) BaCO<sub>3</sub> und 47,8 mg (0,33 mmol) Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (98 %, kristallin, UBE Industries, Tokio, Japan) hergestellt.



Die Edukte wurden hierfür in einer Glovebox (Unilab, Fa. MBraun, Garching, O<sub>2</sub> < 1 ppm, H<sub>2</sub>O < 1 ppm) unter reiner Argonatmosphäre in einem Achatmörser innig vermengt und in einen Wolfram-Tiegel überführt, bevor die Umsetzung im Hochfrequenzofen unter reiner Stickstoffatmosphäre stattfand.

Die Probe wurde in 1 h auf 1150 °C erwärmt und die Temperatur innerhalb von 5 h auf 1350 °C erhöht, die für 1 h gehalten wurde. Hierauf wurde innerhalb von 10 h auf 650 °C abgekühlt und anschließend in 30 min. auf Raumtemperatur abgeschreckt.

Man erhielt dabei ein hellgraues Pulver, das außer BaSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> [139] verschiedene Barium-Oxosilicate und α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [314] als Nebenphasen enthielt. Diese Verbindungen entstehen einerseits als Zwischenstufen bei der Synthese, aber auch als Zersetzungsprodukte von BaSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Die Barium-Oxosilicate konnten durch Behandlung des Produktgemenges mit 12 % HCl fast vollständig entfernt werden, während α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [314] als Nebenprodukt erhalten blieb.

### 11.2.7 HF-Ofensynthese von $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2$

Für die Synthese von  $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$  wurden in einer Glovebox (Unilab, Fa. MBraun, Garching,  $\text{O}_2 < 1$  ppm,  $\text{H}_2\text{O} < 1$  ppm) unter reiner Argonatmosphäre 94,7 mg (0,49 mmol)  $\text{BaCO}_3$ , 45,06 mg (0,75 mmol)  $\text{SiO}_2$  ( $\geq 99,8\%$ , Aerosil® A380 Nanopulver, Degussa), 35,06 mg (0,25 mmol)  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  (98 %, kristallin, UBE Industries, Tokio, Japan) und 2,08 mg (0,01 mmol)  $\text{EuF}_3$  (99,99 %, Aldrich Chemicals) in einem Achatmörser vermengt und in einen Wolfram-Tiegel überführt. Die Umsetzung erfolgte im Hochfrequenzofen unter reiner Stickstoffatmosphäre.

Die Probe wurde in 1 h auf 1150 °C erwärmt. Dann wurde die Temperatur langsam innerhalb von 9 h auf 1350 °C erhöht und diese für 1 h gehalten. Hierauf wurde innerhalb von 20 h auf 1400 °C geheizt und nach einer weiteren Erhöhung auf 1425 °C (innerhalb 1 h) wurde schließlich in 40 h auf 650 °C abgekühlt, um optimale Bedingungen für die Kristallinität des Produkts zu erhalten. Anschließend wurde auf Raumtemperatur abgeschreckt. Bei der Umsetzung erhält man unter UV-Licht grün leuchtende Kristalle von  $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$  in einer glasigen Matrix aus  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  [314].

### 11.2.8 $\text{BaSi}_4\text{O}_6\text{N}_2$

Die Hochdrucksynthese von  $\text{BaSi}_4\text{O}_6\text{N}_2$ , ausgehend von  $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  [139], erfolgte bei Drücken zwischen 12 und 15 GPa und Temperaturen zwischen 900 und 1200 °C.

Das Experiment bei 14 GPa (10/5 Assembly) und einer Temperatur von 1200 °C hatte einen Druckaufbau innerhalb von 3,5 h. Die Aufheizrampe betrug 12 min., die anschließende Haltephase 12 min., dann wurde innerhalb von 45 min. auf 1200 °C abgekühlt und im Anschluß die Probe abgeschreckt. Nach einer Dekompressionsphase von 9,5 h wurde das verwendete Oktaeder aus dem Assembly herausgelöst, und durch Präparation konnte ein grau-schwarz glänzendes Produkt erhalten werden. Das Pulverdiffraktogramm zeigte  $\text{BaSi}_4\text{O}_6\text{N}_2$  in einem Produktgemenge aus  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  [315] und  $\text{SiO}_2$  (Modifikation Stishovit) [397–399]. Sehr geringe Mengen von WC dürften von der Präparationsnadel herrühren.

### 11.2.9 Synthese von $\alpha$ - und $\beta$ - $\text{Ca}_3\text{N}_2$

$\alpha\text{-Ca}_3\text{N}_2$  und  $\beta\text{-Ca}_3\text{N}_2$  wurden von Höhn hergestellt. Für die Synthesevorschriften soll auf die Referenz [424] verwiesen werden.

### 11.2.10 $\gamma\text{-Ca}_3\text{N}_2$

Für die Hochdrucksynthese von  $\gamma\text{-Ca}_3\text{N}_2$  wurde als Startmaterial  $\alpha$ - und  $\beta\text{-Ca}_3\text{N}_2$  [424] (siehe Abschnitt 11.2.9) eingesetzt. Der Druckbereich lag zwischen 8 und 18 GPa, die Temperaturen zwischen 900 und 1200 °C.

Die Synthese bei 9 GPa (14/8 Assembly) und einer Temperatur von 800 °C hatte einen Druckaufbau innerhalb von 3,5 h. Die Aufheizrampe betrug 12 min, die anschließende Haltephase 12 min, dann wurde innerhalb von 30 min. auf 500 °C abgekühlt und im Anschluß die Probe abgeschreckt. Nach einer Dekompressionsphase von 9 h

wurde das verwendete Oktaeder aus dem Assembly herausgelöst und in die Glovebox eingeschleust. Die komplette Probenpräparation erfolgte unter Argonatmosphäre. Man erhielt ein sehr glänzendes, dunkelrotes Produkt, das sich durch große Luftempfindlichkeit auszeichnete. Das Pulverdiffraktogramm ergab phasenreines  $\gamma$ - $\text{Ca}_3\text{N}_2$ .

### 11.2.11 Synthese von HP-Mg

Die Hochdruckexperimente mit  $\alpha$ - $\text{Mg}_3\text{N}_2$  (99.5 %, Aldrich Chemical Co., Milwaukee) wurden bei Drücken von 9 und 18 GPa und Temperaturen zwischen 900 und 1200 °C durchgeführt.

Die Synthese bei 9 GPa (14/8 Assembly) und einer Temperatur von 1100 °C hatte einen Druckaufbau innerhalb von 4 h. Die Aufheizrampe betrug 12 min, die anschließende Haltephase 12 min, dann wurde innerhalb von 30 min. auf 600 °C abgekühlt und im Anschluß die Probe abgeschreckt. Die Dekompressionsphase betrug 12 h.

Die komplette Probenpräparation erfolgte wiederum unter Argonatmosphäre. Man erhielt ein sehr glänzendes, gelbes Produkt, das vereinzelt grau-gelbe Bereiche aufwies. Das aufgenommene Pulverdiffraktogramm zeigte Reflexe von  $\alpha$ - $\text{Mg}_3\text{N}_2$  und HP-Mg.

## 11.3 Justageanleitung der Boehler-Almax-Diamantstempelzelle

Anleitung zur Justage der Boehler-Almax-Diamantstempelzelle nach Referenz [226].

### “A. Mounting conical Boehler-Almax diamond anvils into carbide seats

1. Remove old diamond by tapping with steel pin.
2. Clean seat and diamond thoroughly. No dust grains should be visible on the conical surfaces under the binocular.
3. Insert diamond in the cone of the carbide seat and put the assembly under a glueing fixture.
4. Put glue between the rims of the diamond and the seat. The conical seat should be free of glue. We advice the following glues, depending on your application: a) Normal and laserheating experiments: Hysol 9514 of Loctite (cures in 30 minutes at 130 °C) b) External heating experiments: Resbond 908 of Cotronics (cures in 30 minutes at 120 °C).
5. Make sure to put +10 kg of weight on the anvils during curing.

### B. Mount carbide seats into plate DAC

1. Press the upper seat into the upper plate using a press. Push only on the seat and not the diamond (for example with a thick-walled brass tube). Make sure that carbide seat is fully inserted.
2. Insert lower seat using the three little set-screws. No alignment or centering necessary yet.

### C. Cell alignment

1. Measure both plate heights including diamond with calipers to  $\pm 0.01$  mm.
2. Remove lower seat.
3. Bring both plates together (line up arrows) and adjust the total height of the DAC with the outer M6 screws. This height is obtained by adding up the two plate heights including the diamonds and the initial gasket thickness. The plates should be parallel to within  $\pm 0.01$ - $0.02$  mm. The precision in the total height should be within  $-0.03$  to  $+0.1$  mm.
4. Insert lower seat and roughly center it using the three inner small set-screws.
5. Clean both diamond culets with isopropanol until no dust grains are visible under the binocular.
6. Bring plates together and insert fine-threaded pressure screws (these should be coated with some Molykote grease).
7. Tighten screws with torque wrench (supplied). Go around 2 times.

8. Turn screws with the gearbox until diamonds nearly touch each other. This should be done under binoculars using bottom illumination and by holding the plates vertically.
9. Align culets with the cell in the horizontal position using the three small inner set-screws (this is not the final horizontal alignment).
10. Bring diamonds into contact using gear box (cell in vertical position). If you are not experienced, use small steps as pressure builds up fast after diamond contact!
11. Check for interference fringes in the horizontal plate position. Use suitable illumination in your binoculars for best fringe contrast. Polarized light from above is best.
12. Mark position where diamonds touch first.
13. Untighten pressure screws using gearbox.
14. Increase plate distance at the mark with one of the three outer M6 screws (for example with 1/10 of a turn) and repeat no. 7 to no. 14 until the amount of fringes is minimal (preferably zero). During this process you should finalize the horizontal alignment of the culets using the three small inner set-screws. This alignment is most accurate when the diamond touch each other.

**D. Hints for gasket preindentation (the plate DAC has a unique precision gasket holder)**

1. Mount gasket on the bottom side of the gasket holder off-center to allow multiple use.

Use rapid glue or epoxy with heat.

2. Mount gasket holder making sure that it is parallel to the plate. This guarantees reproducibility upon remounting.
3. Mark gearbox to provide a reproducible relationship between the number of turns and final gasket thickness.“

## 11.4 Laserlochbohrung

### **Probe zentrieren:**

1. Lampe und CCD Kamera einschalten.
2. Die Dichtung inklusive Halterung einsetzen und den Fokus scharf stellen ( $x$ -Translation).
3. Motor einschalten.
4. Die Drehachse wird mit Hilfe des XYZ-Tisches im Zentrum des Bildschirms justiert (siehe Abbildung 11.1j).
5. Der Dichtungsmittelpunkt wird mit Hilfe der Achsen der XY-Halterung über die motorisierte Steuerung im Zentrum der Drehachse eingestellt.  $x$ - und  $y$ -Achse werden so lange justiert, bis die Dichtung um einen Punkt zentrisch dreht und sich ein ruhiges Bewegungsbild ergibt.

### **Laser einschalten:**

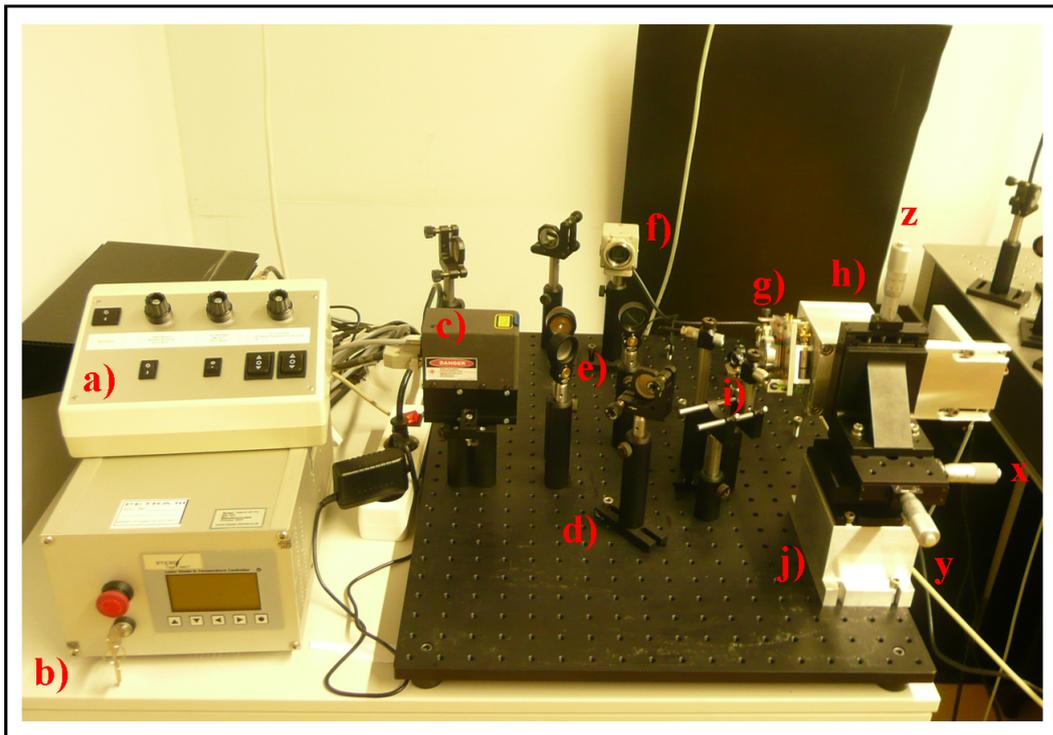
6. Den PC einschalten. Das Programm "Ostechmonitor" starten (siehe Abbildung 11.2).
7. Schutzbrille tragen! (YAG Laser 1064 nm)
8. Den Laser mit dem Schlüssel einschalten (siehe Abbildung 11.1b).
9. Ungefähr 3 Minuten warten, bis sich die Temperatur stabilisiert hat, dann „Crystal-on“ drücken (siehe Abbildung 11.2).
10. „Laser-on“ drücken (siehe Abbildung 11.2).

### **Lochbohren:**

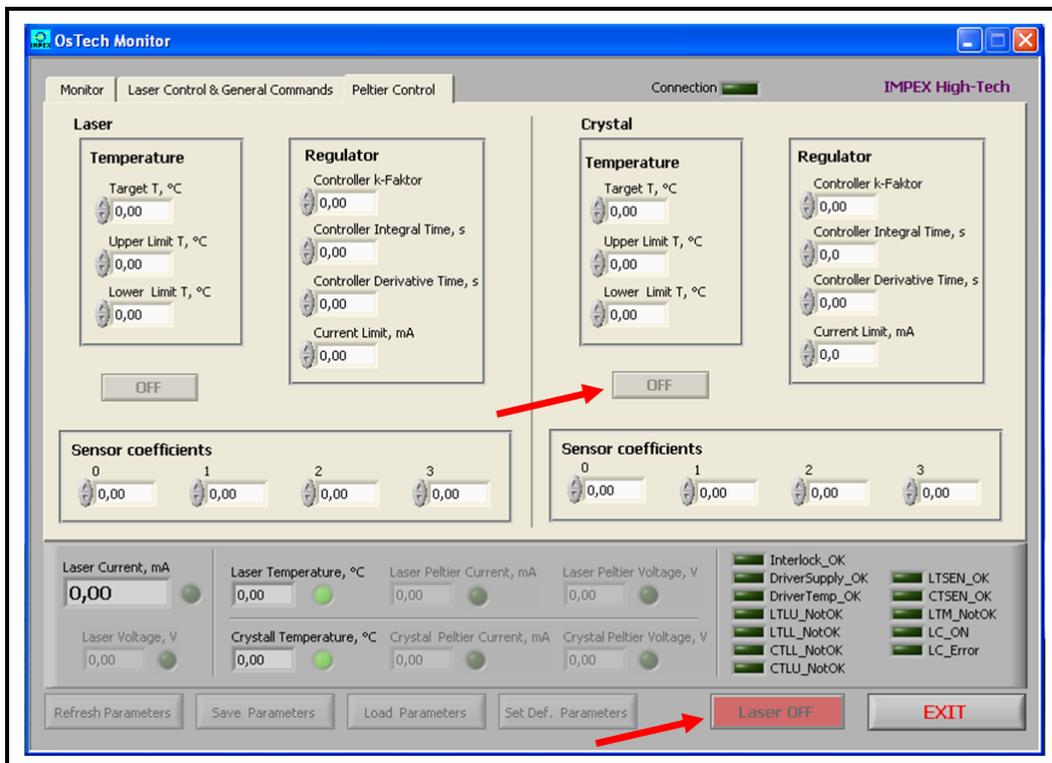
11. Den XYZ-Tisch in einen Punkt außerhalb des Abdrucks bewegen und den Fokus nachstellen.
12. Den Shutter öffnen und ein Testloch außerhalb der vorgedrückten Dichtung bohren, um den Laserspot mittig optisch einzustellen.
13. Shutter schließen.
14. Den XYZ-Tisch wieder in den Mittelpunkt des Abdrucks zurückstellen und gegebenenfalls nochmal nachjustieren.
15. Shutter öffnen.
16. Zum Lochbohren wird nur die  $x$ -Achse des XYZ-Tisches gedreht. 1 Strich = 10  $\mu\text{m}$  (siehe auch Markierungen auf dem Bildschirm)
17. Den Shutter schließen.
18. Die Dichtung inklusive der Halterung wird gedreht und das Loch von der anderen Seite nochmal nachgebohrt, um einen gleichmäßigen Durchmesser zu gewährleisten.

### **Ausschalten:**

19. „Laser-off“ drücken (siehe Abbildung 11.2).
20. Programm "Ostechmonitor" ausschalten (siehe Abbildung 11.2).
21. Den Laser mit dem Schlüssel abschalten.
22. Lampe und CCD Kamera ausmachen.



**Abbildung 11.1: Aufbau zum Laserlochbohren:** a) Geschwindigkeitsregler für Motor und XY-Steuerung, b) Netzschalter für Laser, c) YAG-Laser, d) Spiegel zum Justieren der Kameraoptik, e) Shutter Spiegel, f) CCD-Kamera, g) XY-Halter für die Dichtung, h) Motor, i) Linse zum Fokussieren des Lasers, j) XYZ-Tisch.



**Abbildung 11.2: Das Programm "Ostechmonitor".**

## 11.5 Anleitung für den Gaslader

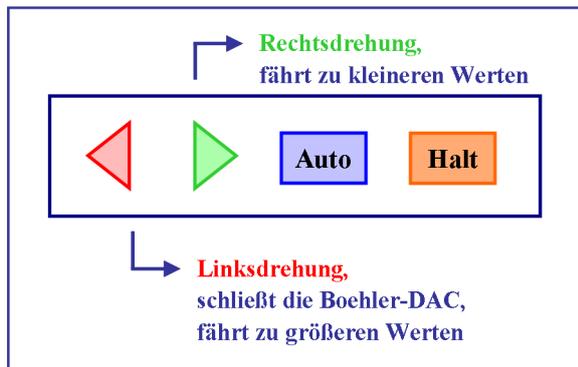
Anleitung für den Gaslader nach Referenz [530].

### Autoklav:

1. DAC-Behälter entsprechend einsetzen in das Gasladevolumen (die verbogene Welle sollte in Richtung Fenster weisen). Behälter mit DAC ganz nach unten drücken.
2. Zudrehen des Autoklavs.
3. Aufsetzen der Kopplung, Einschwenken und Befestigen des Motors.
4. Anschließen der Motorsteuerung (Netzkabel).

### Motorsteuerung:

5. „F4“ ↔ drücken, fahre im Automode zu einer Position mit kleinem Wert, z.B. 400 (für linksdrehende Schließung). Dies geschieht nach Eingabe des Winkelzahlenwertes (rechtes Terminal: „Enter“ ↔, horizontale Pfeile um auf die richtige Position zu kommen, vertikale Pfeile um die Zahlenwerte zu ändern durch Drücken der Pfeiltaste für Rechtsdrehung ▷).  
Endpositionen: 325 und 1408, insgesamt bis zu 3 Umdrehungen.



6. „manuell“ ↔ drücken → Steuerung des Motors manuell durch Drücken der roten und grünen Knöpfe am Motor möglich. Damit werden die Löcher so übereinander gebracht, dass die beiden Messingstifte gegenüber eingesetzt werden können.
7. „auto“ ↔ drücken → Automode wieder.  
Eingabe des gewünschten Winkelzahlenwertes für die spätere Schließung der Zelle und Bestätigung mit „Enter“ ↔

### Kompressoreinheit:

8. „Entlüften“ zudrehen (im Uhrzeigersinn).
9. „Autoklav“ zudrehen (im Uhrzeigersinn).
10. „Gasflasche“ aufdrehen (gegen Uhrzeigersinn).
11. Gasflasche langsam aufdrehen unter Beobachtung der Druckanzeige.
12. „Autoklav“ langsam aufdrehen (gegen Uhrzeigersinn) unter Beobachtung der Druckanzeige.

13. Roten Knopf entriegeln und Kompressor durch Drücken des schwarzen Knopfes einschalten, Druckanzeige genau beobachten.
14. Bei 1800 bar (1.8 kbar) durch Drücken des roten Knopfes Kompressor ausschalten.  
Achtung: Limit bei 2000 bar (TÜV und Berstscheibe).
15. Gasflasche zudrehen.

**Motorsteuerung:**

16.  drücken zum Schließen der Zelle und warten bis Endposition erreicht.

**Kompressoreinheit:**

17. Gehörschutz aufsetzen und „Entlüften“ langsam öffnen bis kontinuierlicher langsamer Druckabfall, draußen warten, eventuell nachregeln.

**Autoklav:**

18. Motor entriegeln und Wegschwenken, Abnahme der Kopplung.
19. Aufdrehen des Autoklavs und vorsichtige Entnahme des DAC-Behälters mit Hilfe des Werkzeugs.

## 11.6 Tagungsbeiträge

### VORTRÄGE

„Synthesen, Eigenschaften und theoretische Untersuchungen von Hochdruck-Modifikationen der Nitrido- und Oxonitridosilicate“

C. Braun, S. R. Römer, P. Kroll, W. Schnick, DFG-Tagung, Hünfeld, Oktober 2006.

„HP-Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub> - A New High-Pressure Nitridosilicate“

C. Braun, S. R. Römer, P. Kroll, W. Schnick, DFG-Tagung, Hünfeld, Oktober 2007.

„Synthesis, Properties and Theoretical Investigations of High-Pressure Nitrido- and Oxonitridosilicates“

C. Braun, S. R. Römer, P. Kroll, W. Schnick, DFG-Tagung, Freiberg, Juni 2008.

„HP-Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub> - A New High-Pressure Nitridosilicate: Synthesis, Structure and Luminescence“

C. Braun, O. Oeckler, P. J. Schmidt, W. Schnick, 4th International Workshop on Spinel-Nitrides and Related Materials, Rüdesheim, September 2008.

„Technical Principles of Multianvil Apparatuses“

C. Braun, Large Volume Press Workshop, Bayreuth, März 2009.

„Novel High-Pressure Phases of Nitrido- and Oxonitridosilicates, Nitridophosphates and Related Binary Nitrides: MAP, DAC and DFT-Calculations“

C. Braun, W. Schnick, DFG-Antragskolloquium, Bad Münster am Stein, März 2009.

„Synthesis, Properties and Investigations of Novel High-Pressure Phases of Nitrido-, Oxonitridosilicates and Related Binary Nitrides“

C. Braun, W. Schnick, Philips Lumileds, San Jose, CA, USA, Mai 2009.

„Synthesis, Properties and Investigations of Novel High-Pressure Phases of Nitrido-, Oxonitridosilicates and Related Binary Nitrides“

C. Braun, W. Schnick, Mitsubishi, Tokio, Japan, August 2009.

„Synthesis, Properties and Investigations of Novel High-Pressure Phases of Nitrido-, Oxonitridosilicates and Related Binary Nitrides“

C. Braun, W. Schnick, DFG-Tagung, Oberursel, März 2010.

### POSTERBEITRÄGE

„HP-Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub> - A New High-Pressure Phase – Experiments“

C. Braun, S. R. Römer, W. Schnick, DFG-Tagung, Hünfeld, Oktober 2007.

„HP-Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>- A New High Pressure Phase - DFT calculations“

S. R. Römer, C. Braun, W. Schnick, DFG-Tagung, Hünfeld, Oktober 2007.

„HP-Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub> - A New High-Pressure Nitridosilicate: Synthesis, Structure and Luminescence“

C. Braun, O. Oeckler, P. J. Schmidt, W. Schnick, DFG-Tagung, Freiberg, Juni 2008.

„Structural Chemistry of (Oxo-)Nitridosilicate Host Lattices for Rare-Earth Doped Phosphors“

O. Oeckler, J. A. Kechele, C. Hecht, C. Braun, W. Schnick, 21th Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography, Osaka, Japan, August 2008.

„HP-Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub> - A New High-Pressure Nitridosilicate: Synthesis, Structure and Luminescence“

C. Braun, O. Oeckler, P. J. Schmidt, W. Schnick, 4th International Workshop on Spinel-Nitrides and Related Materials, Rüdesheim, September 2008.

„HP-Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub> - A New High-Pressure Nitridosilicate: Synthesis, Structure, Luminescence and DFT-Calculations“

C. Braun, S. R. Römer, O. Oeckler, P. J. Schmidt, P. Kroll, W. Schnick, The 46th European High Pressure Research Group Conference, Valencia, Spanien, September 2008.

„HP-Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub> - A New High-Pressure Nitridosilicate: Synthesis, Structure and Luminescence“

C. Braun, O. Oeckler, P. J. Schmidt, W. Schnick, 14. Vortragstagung der Fachgruppe Festkörperchemie und Materialforschung der Gesellschaft Deutscher Chemiker, Bayreuth, September 2008.

„Renewal Proposal for a Research Grant within the DFG-Priority Program SPP 1236-Structure and Properties of Crystals at Extremely High Pressures and Temperatures“

C. Braun, W. Schnick, DFG-Antragskolloquium, Bad Münster am Stein, März 2009.

„ $\gamma$ -Ca<sub>3</sub>N<sub>2</sub> - A New High-Pressure Modification having **Anti**-Th<sub>3</sub>P<sub>4</sub>-Structure“

C. Braun, S. L. Börger, G. Miehe, P. Höhn, W. Schnick, DFG-Antragskolloquium, Bad Münster am Stein, März 2009.

„ $\gamma$ -Ca<sub>3</sub>N<sub>2</sub> - A New High-Pressure Modification having **Anti**-Th<sub>3</sub>P<sub>4</sub>-Structure“

C. Braun, S. L. Börger, G. Miehe, P. Höhn, W. Schnick, Joint AIRAPT-22 & HPCJ-50, Tokio, Japan, August 2009.

„ $\gamma$ -Ca<sub>3</sub>N<sub>2</sub> - A New High-Pressure Modification having **Anti**-Th<sub>3</sub>P<sub>4</sub>-Structure“

C. Braun, S. L. Börger, G. Miehe, P. Höhn, W. Schnick, DFG-Tagung, Oberursel, März 2010.

## EINGELADENE VORTRÄGE

„Synthesis, Properties and Investigations of Novel High-Pressure Phases of Nitrido-, Oxonitridosilicates and Related Binary Nitrides“

C. Braun, W. Schnick, Philips Lumileds, San Jose, CA, Mai 2009.

„Synthesis, Properties and Investigations of Novel High-Pressure Phases of Nitrido-, Oxonitridosilicates and Related Binary Nitrides“

C. Braun, W. Schnick, Mitsubishi, Tokio, Japan, August 2009.

### **WORKSHOPS**

Diamond Anvil Cell Workshop, BGI Bayreuth, März 2007.

Laser Heating Workshop, Universität Frankfurt, März 2008.

Large Volume Press Workshop, BGI Bayreuth, März 2009.

1<sup>st</sup> Workshop for the Extreme Conditions Beamline at Petra III, Hamburg, Mai 2009.

### **ORGANISIERTE WORKSHOPS**

Large Volume Press Workshop, Bayreuth, März 2009.

## 11.7 Publikationsliste

1. **HP-Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub> - A New High-Pressure Nitridosilicate: Synthesis, Structure, Luminescence and DFT-Calculations.**  
S. R. Römer, C. Braun, O. Oeckler, P. J. Schmidt, P. Kroll, W. Schnick  
*Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 7892.
2. **HP-Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub> - A new High-Pressure Nitridosilicate: Synthesis, Structure and Luminescence.**  
C. Braun, O. Oeckler, P. J. Schmidt, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *643*, 2032.
3. ***In situ* high-pressure investigations of the nitridosilicate Sr<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>.**  
C. Braun, S. L. Börger, A. Großer, W. Schnick, C. Lathe, *DESY-HASYLAB Ann. Report* **2008**, [http://hasylab.desy.de/annual\\_report/files/2008/2008113.pdf](http://hasylab.desy.de/annual_report/files/2008/2008113.pdf).
4. **M<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>12</sub>N<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup> (M = Ba, Sr) - A Comprehensive Study on a Promising Green Phosphor for pc-LEDs.**  
C. Braun, M. Seibald, S. L. Börger, O. Oeckler, T. Boyko, A. Moewes, G. Miehe, A. Tücks, W. Schnick, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 9646.
5. **Ca<sub>3</sub>N<sub>2</sub> and Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub>: Unpredicted High-Pressure Behaviour of Binary Nitrides.**  
C. Braun, S. L. Börger, T. D. Boyko, G. Miehe, H. Ehrenberg, P. Höhn, A. Moewes, W. Schnick.  
(eingereicht)
6. **HP-CaSiN<sub>2</sub> - A new High-Pressure modification**  
C. Braun, G. Miehe, I. Kinski, W. Schnick.  
(in Vorbereitung)
7. **BaSi<sub>4</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub> - A new type of layered Oxonitridosilicate.**  
C. Braun, H. Ehrenberg, T. Boyko, A. Moewes, W. Schnick.  
(in Vorbereitung)

## 11.8 CSD-Nummern

- HP-Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub> CSD-419318
- HP-CaSiN<sub>2</sub> CSD-422040
- Ba<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>12</sub>N<sub>2</sub> CSD-421322
- BaSi<sub>4</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub> CSD-422041
- $\gamma$ -Ca<sub>3</sub>N<sub>2</sub> CSD-421950
- HP-Mg CSD-421951

## 11.9 Lebenslauf

24. Juli 1973 geboren in Osnabrück als Kind von Prof. Dr. Stephan Braun und Mareile Braun (geb. Fischer), aufgewachsen im Würmtal bei München  
Nationalität: deutsch  
Familienstand: ledig
- 1979 - 1983 Besuch der Grundschule in Gauting
- 1983 - 1992 Besuch des Karlsgymnasiums München-Pasing, Abitur im Juli 1992
- Sept. 1992 - Feb. 1996 Ausbildung als Lehrling im Goldschmiedehandwerk (Die Goldschmiede -Schütz-Hee/ Juwelenschmiede Jirgens in München), Gesellenprüfung Februar 1996
- April - Aug. 1996 Ausbildung in Idar-Oberstein am Deutschen Gemmologischen Institut zum Edelstein- und Diamantgutachter  
Mitglied der Deutschen Gemmologischen Gesellschaft (F.G.G.)
- Sept. 1996 - Aug. 1998 Goldschmiedegesellin bei der Firma R. Nicolodi GmbH in München
- Juli 1998 Prüfung zum Europäischen Gemmologen (F.E.E.G)
- Sept. 1998 – Juli 1999 Besuch der Meisterschule für das Goldschmiedehandwerk in München  
Meisterprüfung im Goldschmiedehandwerk im Juli 1999
- Okt. 1999 - März 2000 Schmuck- und Steingutachterin im Kunst- und Auktionshaus Schwabing in München
- Mai 2000 – Dez. 2004 Studium der Mineralogie und Kristallographie an der Ludwig-Maximilians-Universität München  
August 2002 Diplomvorprüfungen  
Dez. 2004 Diplomhauptprüfungen
- Feb.-Sept. 2005 Diplomarbeit im Fach Angewandte Mineralogie bei Prof. Dr. Peter Gille (LMU München): „Elektrolytische Auflösung von dekadonalen Al-Co-Ni Quasikristallen.“
- seit Januar 2006 Anstellung als wissenschaftlicher Mitarbeiter im Arbeitskreis von Prof. Dr. W. Schnick (Ludwig-Maximilians-Universität München) mit dem Ziel der Promotion in Anorganischer Festkörperchemie.  
Titel der Arbeit:  
„Neue Hochdruckphasen der Nitrido- und Oxonitridosilicate und verwandter binärer Nitride.“

**Auszeichnungen:**

September 1997	Hermann-Bank-Senior Preis der Deutschen Gemmologischen Gesellschaft in Idar-Oberstein
Juni 1998	Aufnahme in die bayerische Begabtenförderung des Handwerks
seit Mai 2002	Stipendiatin der Studienstiftung des Deutschen Volkes

# Literaturverzeichnis

- [1] J. V. Badding, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1998**, *28*, 631.
- [2] J. V. Badding, J. F. Meng, D. A. Polvani, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 2889.
- [3] V. V. Brazhkin, *High Press. Res.* **2007**, *27*, 333.
- [4] W. Kleber, *Krist. Tech.* **1967**, *2*, 13.
- [5] R. J. Hemley (Ed.), *Ultrahigh-Pressure Mineralogy: Physics and Chemistry of the Earth's Deep interior*, Reviews in Mineralogy, *Miner. Soc. Amer.* **1998**, *37*, 283.
- [6] J. S. Schilling, *Hyperfine Interact.* **2000**, *128*, 3.
- [7] E. Horvath-Bordon, R. Riedel, A. Zerr, P. F. McMillan, G. Auffermann, Y. Prots, W. Bronger, R. Kniep, P. Kroll, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 987.
- [8] P. F. McMillan, *Nat. Mater.* **2002**, *1*, 19.
- [9] V. L. Solozhenko, E. Gregoryanz, *Materials Today* **2005**, *8*, 44.
- [10] H. Huppertz, *Z. Kristallogr.* **2004**, *219*, 330.
- [11] E. Kroke, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 81; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 77.
- [12] P. W. Bridgman, *J. Am. Chem. Soc.* **1914**, *36*, 1344.
- [13] [http://nobelprize.org/nobel\\_prizes/physics/laureates/1946/bridgman-bio.html](http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1946/bridgman-bio.html)
- [14] H. Liander, E. Lundblad, *Ark. Kemi.* **1960**, *16*, 139.
- [15] F. P. Bundy, H. T. Hall, H. M. Strong, R. H. Wentorf, *Nature* **1955**, *176*, 51.
- [16] A. Neuhaus, H. J. Meyer, *Angew. Chem.* **1957**, *69*, 551.
- [17] R. B. Kaner, J. J. Gilman, S. H. Tolbert, *Science* **2005**, *308*, 1268.
- [18] R. H. Wentorf, *J. Chem. Phys.* **1957**, *26*, 956.
- [19] V. L. Solozhenko, V. Z. Turkevich, G. Will, *J. Am. Ceram. Soc.* **1996**, *79*, 2798.
- [20] G. Bocquillon, C. Loriers-Susse, J. Loriers, *J. Mater. Sci.* **1993**, *28*, 3547.
- [21] V. L. Solozhenko, S. Dub, N. V. Novikov, *Diamond Relat. Mater.* **2001**, *10*, 2228.
- [22] V. L. Solozhenko, D. Andrault, G. Fiquet, M. Mezouar, D. C. Rubie, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 1385.

- [23] A. R. Oganov, J. Chen, C. Gatti, Y. Ma, Yanming Ma, C. W. Glass, Z. Liu, T. Yu, O. O. Kurakevych, V. L. Solozhenko, *Nature* **2009**, 457, 863.
- [24] E. Y. Zarechnaya, L. Dubrovinsky, N. Dubrovinskaia, N. Miyajima, Y. Filinchuk, D. Chernyshov, V. Dmitriev, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2008**, 9, 044209.
- [25] E. Y. Zarechnaya, L. Dubrovinsky, N. Dubrovinskaia, Y. Filinchuk, D. Chernyshov, V. Dmitriev, N. Miyajima, A. E. Goresy, H. F. Braun, S. van Smaalen, I. Kantor, A. Kantor, V. Prakapenka, M. Hanfland, A. S. Mikhaylushkin, I. A. Abrikosov, S. I. Simak, *Phys. Rev. Lett.* **2009**, 102, 185501–1.
- [26] R. Riedel (Ed.), *Handbook of Ceramic Hard Materials*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
- [27] D. Errandonea, R. Boehler, M. Ross, *Phys. Rev.* **2001**, B 65, 012108.
- [28] R. Boehler, M. Ross, P. Söderlind, D. B. Boercker, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, 86, 5731.
- [29] D. Errandonea, B. Schwager, R. Ditz, C. Gessmann, R. Boehler, M. Ross, *Phys. Rev.* **2001**, B 63, 132104.
- [30] D. Errandonea, R. Boehler, M. Ross, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, 85, 3444.
- [31] R. Boehler, M. Ross, *Earth Planet. Sci. Lett.* **1997**, 153, 223.
- [32] R. Boehler, *Nature* **1993**, 363, 534.
- [33] R. Boehler, *Met. Mater. Process.* **1992**, 3, 261.
- [34] R. Boehler, *Materials Today* **2005**, 8, 34.
- [35] R. Reichlin, A. K. McMahan, M. Ross, S. Martin, *Phys. Rev. Lett.* **1986**, 56, 2858.
- [36] K. A. Goettel, J. H. Eggert, I. F. Sitrera, *Phys. Rev. Lett.* **1989**, 62, 665.
- [37] M. I. Eremets, V. V. Struzhkin, H.-K. Mao, R. J. Hemley, *Science* **2001**, 293, 272.
- [38] M. I. Eremets, K. Shimizu, T. C. Kobayashi, K. Amaya, *Science* **1998**, 281, 1333.
- [39] J. Badro, G. Fiquet, V. V. Struzhkin, M. Somayazulu, H.-K. Mao, G. Shen, T. Le Bihan, *Phys. Rev. Lett.* **2002**, 89, 205504.
- [40] E. Gregoryanz, A. F. Goncharov, K. Matsuishi, H.-K. Mao, R. J. Hemley, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, 90, 175701.
- [41] E. Gregoryanz, O. Degtyareva, M. Somayazulu, R. Hemley, H.-K. Mao, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, 94, 185502.
- [42] O. Mishima, *Nature* **1996**, 384, 546.

- [43] O. Mishima, L. D. Calvert, E. Whalley, *Nature* **1984**, *310*, 393.
- [44] R. J. Hemley, A. P. Jephcoat, H. K. Mao, L. C. Ming, M. H. Manghnani, *Nature* **1988**, *334*, 52.
- [45] R. J. Hemley, L. C. Chen, H. K. Mao, *Nature* **1989**, *338*, 638.
- [46] E. Gregoryanz, A. F. Goncharov, R. J. Hemley, H.-K. Mao, *Phys. Rev.* **2001**, *B 64*, 052103.
- [47] M. I. McMahon, R. J. Nelmes, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 943.
- [48] R. J. Nelmes, D. R. Allan, M. I. McMahon, S. A. Belmonte, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *83*, 4081.
- [49] M. I. McMahon, O. Degtyareva, R. J. Nelmes, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *85*, 4896.
- [50] M. I. McMahon, S. Rekh, R. J. Nelmes, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *87*, 055501.
- [51] M. I. Eremets, K. Shimizu, T. C. Kobayashi, K. Amaya, *J. Phys. Condens. Matter* **1998**, *10*, 11519.
- [52] K. Amaya, K. Shimizu, M. I. Eremets, *Int. J. Mod. Phys.* **1999**, *B13*, 3623.
- [53] M. I. Eremets, E. A. Gregoryanz, V. V. Struzhkin, H.-K. Mao, R. J. Hemley, N. Mulders, N. M. Zimmerman, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *83*, 2797.
- [54] V. V. Struzhkin, R. J. Hemley, H.-K. Mao, Y. Timofeev, *Nature* **1997**, *390*, 382.
- [55] S. K. Shimizu, T. Kimura, S. Furomoto, K. Takeda, K. Kontani, Y. Onuki, K. Amaya, *Nature* **2001**, *412*, 316.
- [56] K. Amaya, K. Shimizu, K. Takeda, N. Tateiwa, T. Muramatsu, M. Ishizuka, T. C. Kobayashi, *Physica: Condens. Matter* **2003**, *B329-333*, 1308.
- [57] L. Gao, Y. Y. Xue, F. Chen, Q. Xiong, R. L. Meng, D. Ramirez, C. W. Chu, J. H. Eggert, H. K. Mao, *Phys. Rev.* **1994**, *B 50*, 4260.
- [58] M. I. Eremets, A. Graveliuk, I. Trojan, D. Dzivenko, R. Boehler, *Nat. Mater.* **2004**, *3*, 558.
- [59] M. I. Eremets, A. G. Gavriiliuk, N. R. Serebryanaya, I. A. Trojan, D. A. Dzivenko, R. Boehler, H. K. Mao, R. J. Hemley, *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 11296.
- [60] E. Gregoryanz, L. F. Lundegaard, M. I. McMahon, C. Guillaume, R. J. Nelmes, M. Mezouar, *Science* **2008**, *320*, 1054.
- [61] L. Dubrovinsky, N. Dubrovinskaia, W. A. Crichton, A. S. Mikhaylushkin, S. I. Simak, I. A. Abrikosov, J. S. de Almeida, R. Ahuja, W. Luo, B. Johansson, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 045503.
- [62] D. H. Gregory, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *215*, 301.

- [63] M. Hasegawa, T. Yagi, *J. Alloys Compd.* **2005**, *403*, 131.
- [64] O. Reckeweg, F. DiSalvo, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 371.
- [65] G. Serghiou, A. J. McGaff, N. Russell, J. P. Morniroli, D. J. Frost, N. Odling, R. Boehler, D. Troadec, C. Lathe, *J. Phys.: Conf. Ser.* **2010**, *215*, 012128.
- [66] A. Zerr, G. Miehe, G. Serghiou, M. Schwarz, E. Kroke, R. Riedel, H. Fueß, P. Kroll, R. Boehler, *Nature* **1999**, *400*, 340.
- [67] M. Schwarz, G. Miehe, A. Zerr, E. Kroke, B. Poe, H. Fuess, R. Riedel, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 883.
- [68] A. Zerr, M. Schwarz, E. Kroke, M. Göken, R. Riedel, *J. Am. Ceram. Soc.* **2002**, *85*, 86.
- [69] T. Sekine, T. Mitsuhashi, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 2719.
- [70] T. Sekine, H. He, T. Kobayashi, M. Zhang, F. Xu, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *76*, 3706.
- [71] H. He, T. Sekine, T. Kobayashi, H. Hirosaki, *Phys. Rev.* **2000**, *B62*, 11412.
- [72] M. Schwarz, A. Zerr, E. Kroke, G. Miehe, I.-W. Chen, M. Heck, B. Thybusch, B. T. Poe, R. Riedel, *Angew. Chem.* **2002**, *144*, 804; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 788.
- [73] G. Serghiou, G. Miehe, O. Tschauner, A. Zerr, R. Boehler, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 4659.
- [74] K. Leinenweber, M. O’Keeffe, M. Somayazulu, H. Hubert, P. F. McMillan, G. H. Wolf, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3077.
- [75] N. Scotti, H. Jacobs, W. Kockelmann, J. Senker, S. Traßl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1435.
- [76] W. Schnick, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3511; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3309.
- [77] A. Zerr, G. Miehe, R. Riedel, *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 185.
- [78] D. A. Dzivenko, A. Zerr, G. Miehe, R. Boehler, R. Riedel, *Solid State Commun.* **2006**, *139*, 255.
- [79] D. A. Dzivenko, A. Zerr, G. Miehe, R. Riedel, *J. Alloys Compd.* **2009**, *480*, 46.
- [80] A. Zerr, R. Riedel, T. Sekine, J. E. Lowther, W. Y. Ching, I. Tanaka, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2933.
- [81] A. Zerr, G. Miehe, J. Li, D. A. Dzivenko, V. K. Bulatov, H. Höfer, N. Bolfan-Casanova, M. Fialin, G. Brey, T. Watanabe, M. Yoshimura, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 2282.

- [82] P. Kroll, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *90*, 125501–1.
- [83] P. Kroll, *J. Solid State Chem.* **2003**, *176*, 530.
- [84] P. Kroll, W. Schnick, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 3530.
- [85] P. Kroll, J. von Appen, *Phys. Stat. Sol.* **2001**, *B226*, R6.
- [86] A. Togo, P. Kroll, *J. Comput. Chem.* **2008**, *29*, 2255.
- [87] M. Wessel, R. Dronskowski, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2421.
- [88] S. Römer, W. Schnick, P. Kroll, *J. Phys. Chem.* **2009**, *C113*, 2943.
- [89] S. R. Römer, T. Dörfler, P. Kroll, W. Schnick, *Phys. Status Solidi* **2009**, *B246*, 1604.
- [90] S. R. Römer, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2009**.
- [91] J. Hao, Y. Li, Q. Zhou, D. Liu, M. Li, F. Li, W. Lei, X. Chen, Y. Ma, Q. Cui, G. Zou, J. Liu, X. Li, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 9737.
- [92] E. Orhan, S. Jobic, R. Brec, R. Marchand, J.-Y. Saillard, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 2475.
- [93] A. Y. Liu, M. L. Cohen, *Science* **1989**, *245*, 841.
- [94] D. M. Teter, R. J. Hemley, *Science* **1996**, *271*, 53.
- [95] J. Gracia, P. Kroll, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 3020.
- [96] P. Kroll, J. Gracia, R. Riedel, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **2008**, *1040*, 1040–Q09–26.
- [97] P. Kroll, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **2007**, *987*, 11.
- [98] W. Y. Ching, S. D. Mo, I. Tanaka, M. Yoshiya, *Phys. Rev.* **2001**, *B63*, 064102.
- [99] W. Y. Ching, S. D. Mo, L. Z. Ouyang, P. Rulis, I. Tanaka, M. Yoshiya, *J. Am. Ceram. Soc.* **2002**, *85*, 75.
- [100] E. Horvath-Bordon, R. Riedel, P. F. McMillan, P. Kroll, G. Miehe, P. van Aken, A. Zerr, P. Hoppe, O. Shebanova, I. McLaren, S. Lauterbach, E. Kroke, R. Boehler, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1498; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1476.
- [101] A. Rabenau, *Solid State Ionics* **1982**, *6*, 277.
- [102] A. Rabenau, H. Schulz, *J. Less-Common Met.* **1976**, *50*, 155.
- [103] B. A. Boukamp, R. A. Huggins, *Phys. Lett.* **1976**, *A58*, 231.
- [104] H. J. Beister, S. Haag, R. Kniep, K. Strössner, K. Syassen, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1116; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1101.

- [105] G. V. Vajenine, G. Auffermann, Y. Prots, W. Schnelle, R. K. Kremer, A. Simon, R. Kniep, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4866.
- [106] G. V. Vajenine, A. Grzechnik, K. Syassen, I. Loa, M. Hanfland, A. Simon, *C. R. Chimie* **2005**, *8*, 1897.
- [107] G. V. Vajenine, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5146.
- [108] G. V. Vajenine, *Habilitationsschrift*, Universität Stuttgart, **2009**.
- [109] G. V. Vajenine, X. Wang, I. Efthimiopoulos, S. Karmakar, K. Syassen, M. Hanfland, *Phys. Rev.* **2009**, *B79*, 224107.
- [110] D. Fischer, M. Jansen, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1831; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1755.
- [111] G. V. Vajenine, *Solid State Sci.* **2008**, *10*, 450.
- [112] G. Auffermann, Y. Prots, R. Kniep, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 565; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 547.
- [113] Y. Prots, G. Auffermann, M. Tovar, R. Kniep, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2392; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2288.
- [114] K. Landskron, H. Huppertz, J. Senker, W. Schnick, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2713; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2643.
- [115] K. Landskron, H. Huppertz, J. Senker, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 1465.
- [116] S. J. Sedlmaier, J. Schmedt auf der Günne, W. Schnick, *Dalton Trans.* **2009**, 4081.
- [117] F. Liebau, *Structural Chemistry of Silicates*, Springer, Berlin, **1985**.
- [118] R. J. Angel, N. L. Ross, F. Seifert, T. F. Fliervoet, *Nature* **1996**, *384*, 441.
- [119] M. Warren, S. A. T. Redfern, R. Angel, *Phys. Rev.* **1999**, *B59*, 9149.
- [120] R. J. Angel, *Am. Mineral.* **1997**, *82*, 836.
- [121] L. W. Finger, R. M. Hazen, *Rev. Mineral. Geochem.* **2001**, *41*, 123.
- [122] R. M. Hazen, R. T. Downs, L. W. Finger, *Science* **1996**, *272*, 1769.
- [123] G. Serghiou, R. Boehler, A. Chopelas, *High Press. Res.* **2003**, *23*, 49.
- [124] G. Serghiou, *J. Raman Spectrosc.* **2003**, *34*, 587.
- [125] N. Dubrovinskaia, L. S. Dubrovinsky, *Mater. Chem. Phys.* **2001**, *68*, 77.
- [126] J. M. Leger, J. Haines, M. Schmidt, J. P. Petitet, A. S. Pereira, J. A. H. da Jornada, *Nature* **1996**, *383*, 401.

- [127] W. Schnick, H. Huppertz, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 679.
- [128] H. Huppertz, W. Schnick, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2115; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1983.
- [129] H. Huppertz, W. Schnick, *Acta Crystallogr.* **1997**, *C53*, 1751.
- [130] H. Huppertz, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 212.
- [131] H. Huppertz, W. Schnick, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 249.
- [132] W. Schnick, H. Huppertz, T. Schlieper, *Nitridosilicates - High Temperature Materials with Interesting Properties*, in N. Auner, J. Weis (Eds.), *Organosilicon Chemistry III - From Molecules to Materials*, VCH, Weinheim, **1997**, 691.
- [133] F. Stadler, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 589.
- [134] F. Stadler, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 949.
- [135] F. Stadler, R. Kraut, O. Oeckler, S. Schmid, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 1773.
- [136] F. Stadler, O. Oeckler, J. Senker, H. A. Höpfe, P. Kroll, W. Schnick, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 573; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 567.
- [137] H. A. Höpfe, F. Stadler, O. Oeckler, W. Schnick, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5656; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5540.
- [138] O. Oeckler, F. Stadler, T. Rosenthal, W. Schnick, *Solid State Sci.* **2007**, *9*, 205.
- [139] J. A. Kechele, O. Oeckler, F. Stadler, W. Schnick, *Solid State Sci.* **2009**, *11*, 537.
- [140] T. Schlieper, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 1037.
- [141] T. Schlieper, W. Milius, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 1380.
- [142] K. Köllisch, W. Schnick, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 368; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 357.
- [143] M. Woike, W. Jeitschko, *Z. Kristallogr.* **1996**, *211*, 813.
- [144] H. Lutz, S. Joosten, J. Hoffmann, P. Lehmeier, A. Seilmeier, H. A. Höpfe, W. Schnick, *J. Phys. Chem. Solids* **2004**, *65*, 1285.
- [145] A. T. Dadd, P. Hubberstey, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1982**, 2175.
- [146] R. Juza, H. H. Weber, E. Meyer-Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1953**, *273*, 48.
- [147] B. Song, J. K. Jian, G. M. Cai, M. Lei, H. Q. Bao, H. Li, Y. P. Xu, W. Y. Wang, J. C. Han, X. L. Chen, *Solid State Ionics* **2009**, *180*, 29.
- [148] S. Pagano, S. Lupart, M. Zeuner, W. Schnick, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 6453; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6335.

- [149] S. Pagano, S. Lupart, S. Schmiechen, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, 636.
- [150] S. Lupart, M. Zeuner, S. Pagano, W. Schnick, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 2636.
- [151] S. Pagano, M. Zeuner, S. Hug, W. Schnick, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 1579.
- [152] Y. Q. Li, A. C. A. Delsing, G. de With, H. T. Hintzen, *Chem. Mat.* **2005**, 17, 3242.
- [153] R.-S. Liu, Y.-H. Liu, N. C. Bagkar, S.-F. Hu, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, 91, 061119–1.
- [154] V. Bachmann, T. Juestel, A. Meijerink, C. Ronda, P. J. Schmidt, *J. Lumin.* **2006**, 121, 441.
- [155] F. Stadler, O. Oeckler, H. A. Höpfe, M. H. Möller, R. Pöttgen, B. D. Mosel, P. Schmidt, V. Duppel, A. Simon, W. Schnick, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 6984.
- [156] V. Bachmann, C. Ronda, O. Oeckler, W. Schnick, A. Meijerink, *Chem. Mater.* **2009**, 21, 316.
- [157] H. A. Höpfe, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 3626; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 3572.
- [158] Y. Q. Li, J. E. J. van Steen, J. W. H. van Krevel, G. Botty, A. C. A. Delsing, F. J. DiSalvo, G. de With, H. T. Hintzen, *J. Alloys Compds.* **2006**, 417, 273.
- [159] R.-J. Xie, N. Hirosaki, M. Mitomo, *J. Electroceram.* **2008**, 21, 370.
- [160] D. Becker, T. Fiedler, W. Hempel, F. Jermann, *PCT Int. Appl.* **2007**, WO2007096333 A1.
- [161] H.-L. Li, R.-J. Xie, N. Hirosaki, Y. Yajima, *J. Electrochem. Soc.* **2008**, 155, J378.
- [162] H. A. Höpfe, H. Lutz, P. Morys, W. Schnick, A. Seilmeier, *J. Phys. Chem. Solids* **2000**, 61, 2001.
- [163] R.-J. Xie, N. Hirosaki, T. Suehiro, F.-F. Xu, M. Mitomo, *Chem. Mater.* **2006**, 18, 5578.
- [164] P. Schmidt, A. Tuecks, J. Meyer, H. Bechtel, D. Wiechert, R. Mueller-Mach, G. Mueller, W. Schnick, Philips Research Europe Aachen, Deutschland, *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*, **2007**, 6669 (Seventh International Conference on Solid State Lighting, **2007**), 66690P/1.
- [165] M. Zeuner, P. J. Schmidt, W. Schnick, *Chem. Mater.* **2009**, 21, 2467.
- [166] M. Zeuner, F. Hintze, W. Schnick, *Chem. Mater.* **2009**, 21, 336.
- [167] R. Mueller-Mach, G. Mueller, M. R. Krames, H. A. Höpfe, F. Stadler, W. Schnick, T. Juestel, P. Schmidt, *Phys. Status Solidi* **2005**, A202, 1727.

- [168] T. Jüstel, H. Nikol, C. Ronda, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3250; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3084.
- [169] C. Ronda, *Luminescence: From Theory to Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2008**.
- [170] W. Schnick, *Phys. Status Solidi RRL* **2009**, *3*, A113.
- [171] R. Mueller-Mach, G. O. Mueller, M. R. Krames, O. B. Shchekin, P. J. Schmidt, H. Bechtel, C.-H. Chen, O. Steigermann, *Phys. Status Solidi RRL* **2009**, *3*, 215.
- [172] W. Schnick, R. Bettenhausen, B. Götze, H. A. Höpfe, H. Huppertz, E. Irran, K. Köllisch, R. Lauterbach, M. Orth, S. Rannabauer, T. Schlieper, B. Schwarze, F. Wester, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 902.
- [173] H. Huppertz, *Dissertation*, Universität Bayreuth, **1997**.
- [174] D. Walker, *Am. Mineral.* **1991**, *76*, 1092.
- [175] D. Walker, M. A. Carpenter, C. M. Hitch, *Am. Mineral.* **1990**, *75*, 1020.
- [176] H. T. Hall, *Rev. Sci. Instrum.* **1960**, *31*, 125.
- [177] T. Taniguchi, Vortrag, *4<sup>th</sup> International Workshop on Spinel-Nitrides and Related Materials*, **2008**, Rüdesheim.
- [178] J. Osugi, K. Shimizu, K. Inoue, K. Yasunami, *Rev. Phys. Chem. Jpn.* **1964**, *34*, 1.
- [179] Y. Wang, M. Rivers, S. Sutton, P. Eng, G. Shen, I. Getting, *Rev. High Press. Sci. Techn.* **1998**, *7*, 1490.
- [180] B. von Platen, *A Multiple Piston, High-Pressure, High-Temperature Apparatus*, in R. H. Wentorf Jr. (Ed.), *Modern Very High Pressure Techniques*, Butterworth, London, **1962**, 118.
- [181] D. Yamazaki, E. Ito, A. Shatzkiy, T. Yoshino, T. Katsura, K. Funakoshi, in K. Tsuji (Ed.), *High Pressure Science and Technology, Abstracts of the Joint XXII AIRAPT and LHPJC*, Tokio, *Special Issue of the Review of High Pressure Science and Technology*, **2009**, *19*, 89.
- [182] D. Yamazaki, E. Ito, *Rev. High Press. Sci. Technol.* **2008**, *18*, 254.
- [183] A. S. Balchan, H. G. Drickamer, *Rev. Sci. Instrum.* **1961**, *32*, 308.
- [184] J. M. Besson, R. J. Nelmes, *Physica* **1995**, *B213&214*, 31.
- [185] M. W. Schmidt, P. Ulmer, *Geochim. Cosmochim. Acta* **2004**, *68*, 1889.
- [186] M. Eremets, *High Pressure Experimental Methods*, Oxford University Press, Oxford, **1996**.

- [187] S. T. Weir, A. C. Mitchell, W. J. Nellis, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *76*, 1860.
- [188] H. Huppertz, *Hochdruckvorlesung*, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2005**.
- [189] H. Huppertz, *Habilitationsschrift*, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2003**.
- [190] W. Wünschheim, H. Huppertz, *PRESSCONTROL, A Program for Communication, Calibration and Surveillance of a Hydraulic Press with Heating Device via RS232C Interfaces*, Ludwig-Maximilians-Universität München, **1999-2003**.
- [191] P. W. Bridgman, *Phys. Rev.* **1935**, *48*, 825.
- [192] V. E. Bean, S. Akimoto, P. M. Bell, S. Block, W. B. Holzapfel, M. H. Manghnani, M. F. Nicol, S. M. Stishov, *Physica* **1986**, *B139&140*, 52.
- [193] F. P. Bundy, *Natl. Bur. Stand. Sp. Publ.* **1971**, *326*, 263.
- [194] P. W. Bridgman, *Phys. Rev.* **1935**, *48*, 893.
- [195] A. A. Giardini, G. A. Samara, *J. Phys. Chem. Solids* **1965**, *26*, 1523.
- [196] M. J. Duggin, *J. Phys. Chem. Solids* **1972**, *33*, 1267.
- [197] A. Yoneda, S. Endo, *J. Appl. Phys.* **1980**, *51*, 3216.
- [198] J. H. Chen, H. Iwasaki, T. Kikegawa, *High Press. Res.* **1996**, *15*, 143.
- [199] E. C. Lloyd, C. W. Beckett, F. R. Boyd Jr., *Science* **1969**, *164*, 860.
- [200] H. G. Drickamer, *Rev. Sci. Instr.* **1970**, *41*, 1667.
- [201] C. G. Homan, *J. Phys. Chem. Solids* **1975**, *36*, 1249.
- [202] K. Kusaba, L. Galoisy, Y. Wang, M. T. Vaughan, D. J. Weidner, *Pure Appl. Geophys.* **1993**, *141*, 643.
- [203] J. Camacho, I. Loa, A. Cantarero, K. Syassen, *J. Phys.: Condens. Matter* **2002**, *14*, 739.
- [204] A. San Miguel, A. Polian, M. Gautier, J. P. Itie, *Phys. Rev.* **1993**, *B48*, 8683.
- [205] R. J. Nelmes, M. I. McMahon, N. G. Wright, D. R. Allan, *J. Phys. Chem. Solids* **1995**, *56*, 545.
- [206] R. J. Nelmes, M. I. McMahon, N. G. Wright, D. R. Allan, *Phys. Rev. Lett.* **1994**, *73*, 1805.
- [207] H. Emme, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2005**.
- [208] G. Heymann, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2007**.

- [209] J. S. Knyrim, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2008**.
- [210] E. Takahashi, H. Yamada, E. Ito, *Geophys. Res. Lett.* **1982**, *9*, 805.
- [211] I. C. Getting, G. L. Chen, J. A. Brown, *Pure Appl. Geophys.* **1993**, *141*, 545.
- [212] O. Shimomura, S. Yamaoka, T. Yagi, M. Wakatsuki, K. Tsuji, O. Fukunaga, H. Kawamura, K. Aoki, S. Akimoto, *Solid State Physics Under Pressure in Recent Advance with Anvil Devices*, in S. Minomura (Ed.), *Multi-Anvil Type X-Ray System for Synchrotron Radiation*, KTK/Reidel, Tokyo/Dordrecht, **1985**, 351.
- [213] H. Müller, F. Schilling, C. Lathe, J. Lauterjung, *Zweijahresbericht, GeoForschungszentrum Potsdam* **2004-2005**, 113.
- [214] H. J. Müller, F. Schilling, C. Lathe, J. Lauterjung, *High Press. Res.* **2006**, *26*, 529.
- [215] E. Hinze, J. Kremmler, J. Lauterjung, *HASYLAB Jahresbericht* **1991**, 493.
- [216] D. Decker, *J. Appl. Phys.* **1971**, *42*, 3239.
- [217] A. W. Lawson, T. Y. Tang, *Rev. Sci. Instrum.* **1950**, *21*, 815.
- [218] J. C. Jamieson, A. W. Lawson, N. D. Nachtrieb, *Rev. Sci. Instrum.* **1959**, *30*, 1016.
- [219] C. E. Weir, E. R. Lippincott, A. van Valkenburg, E. N. Buntin, *J. Res.* **1959**, *A63*, 55.
- [220] A. van Valkenburg, *Conference Internationale Sur-les-Hautes Pressions*, Le Creusot, Saone-et-Loire, Frankreich, **1965**.
- [221] R. A. Forman, G. J. Piermarini, J. D. Barnett, S. Block, *Science* **1972**, *176*, 284.
- [222] G. J. Piermarini, S. Block, J. D. Barnett, R. A. Forman, *J. Appl. Phys.* **1975**, *46*, 2774.
- [223] G. J. Piermarini, S. Block, J. D. Barnett, *J. Appl. Phys.* **1973**, *44*, 5377.
- [224] D. J. Dunstan, I. L. Spain, *J. Phys. Sci. Instrum* **1989**, *E22*, 913.
- [225] H. K. Mao, P. M. Bell, *Science* **1979**, *103*, 1004.
- [226] R. Boehler, *Rev. Sci. Instr.* **2006**, *77*, 115103.
- [227] M. Eremets, *Vortrag DAC Workshop*, Bayreuth, **2008**.
- [228] S. Moggach, D. Allan, S. Parsons, J. Warren, *J. Appl. Crystallogr.* **2008**, *41*, 249.
- [229] H. Ahsbahs, *Z. Kristallogr.* **2001**, *Suppl. 18*, 59.
- [230] D. M. Adams, A. G. Christy, A. J. Norman, *Measurement Sci. Technol.* **1993**, *4*, 422.

- [231] D. M. Adams, High-Pressure Diamond Anvil Cell. Diacell Products, 54 Ash Tree Road, Leicester, **1999**.
- [232] <http://www.easylab.co.uk>
- [233] R. Miletich, D. R. Allan, W. F. Kuhs, *High-Pressure Single-Crystal Techniques*, in R. Hazen, R. Downs (Eds.), *High-Temperature and High-Pressure Crystal Chemistry*, Reviews in Mineralogy and Geochemistry, *Miner. Soc. Amer.* **2000**, *41*, 445.
- [234] H. K. Mao, P. M. Bell, J. W. Shaner, D. J. Steinberg, *J. Appl. Phys.* **1978**, *49*, 3276.
- [235] H. Mao, J. Xu, P. Bell, *J. Geophys. Res.* **1986**, *91*, 4673.
- [236] J. H. Eggert, F. Moshary, W. J. Evans, K. A. Goettel, I. F. Silvera, *Phys. Rev.* **1991**, *B44*, 7202.
- [237] K. Hellwege, *Einführung in die Festkörperphysik*, Springer, **1976**.
- [238] S. Sugano, Y. Tanabe, H. Kimura, *Academic Press* **1970**, 118.
- [239] [http://www.betsa.fr/pdf/pressure-ruby-luminescence\\_prl.pdf](http://www.betsa.fr/pdf/pressure-ruby-luminescence_prl.pdf)
- [240] <http://www.betsa.fr/pressure-ruby-luminescence.htm>
- [241] <http://www.betsa.fr>
- [242] L. Merrill, W. A. Bassett, *Rev. Sci. Instrum.* **1974**, *45*, 290.
- [243] R. Letoullec, J. P. Pinceaux, P. Loubeyre, *High Press. Res.* **1988**, *1*, 77.
- [244] R. M. Hazen, L. W. Finger, *Carnegie Inst. Wash. Yrbk.* **1977**, *76*, 655.
- [245] H. K. Mao, P. M. Bell, *Carnegie Inst. Wash. Yrbk.* **1980**, *79*, 409.
- [246] D. Allan, R. Miletich, R. Angel, *Rev. Sci. Instrum.* **1996**, *67*, 840.
- [247] H. Ahsbahs, *Z. Kristallogr.* **1995**, *Suppl. 9*, 42.
- [248] K. R. Hirsch, W. B. Holzapfel, *Rev. Sci. Instrum.* **1981**, *52*, 52.
- [249] D. Schiferl, *Rev. Sci. Instrum.* **1977**, *48*, 24.
- [250] D. Schiferl, J. Jamieson, J. Lenko, *Rev. Sci. Instrum.* **1978**, *49*, 359.
- [251] J. Koepke, W. Dietrich, J. Glinnemann, H. Schulz, *Rev. Sci. Instrum.* **1985**, *56*, 2119.
- [252] H. Ahsbahs, *Rev. Sci. Instrum.* **1984**, *55*, 99.
- [253] H. Ahsbahs, *Rev. Phys. Appl.* **1984**, *19*, 819.

- [254] M. Malinowski, *J. Appl. Crystallogr.* **1987**, *20*, 379.
- [255] W. Basset, H. J. Reichmann, R. J. Angel, H. Spetzler, J. R. Smyth, *Am. Mineral.* **2000**, *85*, 283.
- [256] W. Basset, H. Spetzler, R. J. Angel, G. R. Chen, A. H. Shen, H. J. Reichmann, A. Yoneda, *Rev. High Press. Sci. Techn.* **1998**, *7*, 142.
- [257] H. Reichmann, R. Angel, H. Spetzler, W. Basset, *Am. Mineral.* **1998**, *83*, 1357.
- [258] R. Boehler, K. de Hanssetters, *High Press. Res.* **2004**, *00*, 1.
- [259] <http://www.almax-industries.com>
- [260] <http://www.youtube.com/watch?v=-nbUXz1ik1g>
- [261] Die abgebildeten Werkzeuge und Geräte stammen aus dem Labor der AG Dr. Reinhard Boehler, MPI Mainz.
- [262] Die abgebildeten Werkzeuge und Geräte stammen aus dem Labor der AG Prof. Dr. Björn Winkler, Goethe-Universität Frankfurt.
- [263] N. Dubrovinskaia, L. Dubrovinsky, *Internal and external electrical heating in diamond anvil cells*, in J. Chen, Y. Wang, T. S. Duffy, G. Shen, L. F. Dobrzhinetskaya (Eds.), *Advances in high-pressure techniques for geophysical applications*, Elsevier, N.-Y., **2005**, 487.
- [264] N. Dubrovinskaia, L. Dubrovinsky, *Rev. Sci. Instrum.* **2003**, *74*, 3433.
- [265] S. Pasternak, G. Aquilanti, S. Pascarelli, R. Poloni, B. Canny, M.-V. Coulet, L. Zhang, *Rev. Sci. Instrum.* **2008**, *79*, 085103.
- [266] M. Li, C. Gao, Y. Ma, Y. Li, X. Li, H. Li, J. Liu, A. Hao, C. He, X. Huang, D. Zhang, C. Yu, *Rev. Sci. Instrum.* **2006**, *77*, 123902.
- [267] <http://www.spp1236.de>
- [268] L. R. Benedetti, D. Antonangeli, D. L. Farber, M. Mezouar, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 141903.
- [269] L. R. Benedetti, P. Loubeyre, *High Press. Res.* **2004**, *24*, 423.
- [270] A. Dewaele, F. Guillaume, P. Gillet, *Rev. Sci. Instrum.* **1998**, *69*, 2241.
- [271] <http://www.esrf.eu/AboutUs/AboutSynchrotron/AboutsynchrotronLight>
- [272] W. Kleber, *Einführung in die Kristallographie*, 17. Auflage, Technik GmbH, Berlin, **1990**.
- [273] STOE & Cie. GmbH, *WinXPOW*, Version 2.21, Darmstadt, **2007**.
- [274] International Center for Diffraction Data, *JCPDS*, Swathmore, USA, **1992**.

- [275] J. Rodriguez-Carvajal, *Physica* **1993**, *B192*, 55.
- [276] T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal, *WinPLOTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis Materials Science Forum*, in R. Delhez, E. Mittenmeijer (Eds.), *Proceedings of the Seventh European Powder Diffraction Conference (EPDIC 7)*, **2000**, 118.
- [277] J. F. Berar, P. Lelann, *J. Appl. Crystallogr.* **1991**, *24*, 1.
- [278] K. Syassen, *Datlab*, Version 1.39, MPI für Festkörperforschung, Stuttgart, **2007**.
- [279] A. P. Hammersley, *Syn. Rad. News* **1989**, *2*, 24.
- [280] A. P. Hammersley, S. O. Svensson, M. Hanfland, A. N. Fitch, D. Häusermann, *High Press. Res.* **1996**, *14*, 235.
- [281] F. Porsch, *EDXPowd*, Version 3.156, **1995-2004**.
- [282] Raytest Isotopenmessgeräte GmbH, *Basread*, Version 2.13a, Straubenhardt., **1994**.
- [283] Raytest Isotopenmessgeräte GmbH, *TINA*, Version 2.10g, Straubenhardt, **1993**.
- [284] STOE & Cie. GmbH, *X-RED*, Version 1.19, Darmstadt, **1999**.
- [285] STOE & Cie. GmbH, *X-RED32*, Version 1.31, Darmstadt, **2005**.
- [286] STOE & Cie. GmbH, *X-SHAPE*, Version 1.05, Darmstadt, **1999**.
- [287] W. Herrendorf, H. Bärnighausen, *HABITUS - Program for Numerical Absorption Correction*, Universitäten Karlsruhe/Giessen, **1993/1997**.
- [288] K. Schwarz, P. Blaha, G. M. Sheldrick, *XPREP*, Version 6.12, Siemens Analytical X-ray Instruments, **1996**.
- [289] T. R. Schneider, G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2002**, *D58*, 1772.
- [290] G. M. Sheldrick, H. A. Hauptman, C. M. Weeks, R. Miller, I. Usón, *Ab initio phasing*, in M. Rossmann, E. Arnold (Eds.), *International Tables for Crystallography*, IUCr and Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **2001**, *F*, 333.
- [291] Crystal Impact GbR, *DIAMOND*, Version 3.1b, Bonn, **2006**.
- [292] <http://www.esrf.eu/AboutUs/GuidedTour/StorageRing>
- [293] <http://www.esrf.eu/AboutUs/GuidedTour/Beamline>
- [294] [http://www.desy.de/forschung/forschung\\_mit\\_photonen/index\\_ger.html](http://www.desy.de/forschung/forschung_mit_photonen/index_ger.html)
- [295] [http://hasylab.desy.de/facilities/doris\\_iii/facility\\_information/index\\_eng.html](http://hasylab.desy.de/facilities/doris_iii/facility_information/index_eng.html)
- [296] <http://www.esrf.eu/UsersAndScience/Experiments/Beamlines>

- [297] R. Plesch, *Analysentechnische Mitteilungen* **1972**, 15, 1.
- [298] P. Charbit, C. Ruch, Analytical Application Note no. 110, Ord. No. E 6321053.101, Siemens AG, Karlsruhe, F.R.G., **1975**.
- [299] P. C. Zinn, *Dissertation*, Justus-Liebig-Universität Gießen, **1996**.
- [300] A. M. Glaser, M. Hidaka, J. Bordas, *J. Appl. Crystallogr.* **1978**, 11, 165.
- [301] A. Albatini, B. T. Willis, *J. Appl. Crystallogr.* **1982**, 15, 361.
- [302] Oxford Instruments Analytical LTD., *INCA*, Version 4.01, Uedem, **1998-2006**.
- [303] G. Blasse, B. C. Grabmaier, *Luminescent Materials*, Springer, Berlin, **1994**.
- [304] T. Jüstel, J.-C. Krupa, D. Wiechert, *J. Lumin.* **2001**, 93, 179.
- [305] R. Hübenthal, *MAPLE, Programm zur Berechnung des Madelunganteils der Gitterenergie*, Version 4, Universität Gießen, **1993**.
- [306] R. Hoppe, *Angew. Chem.* **1970**, 82, 7; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1970**, 9, 25.
- [307] R. Hoppe, *Angew. Chem.* **1966**, 78, 52; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, 5, 95.
- [308] R. Hoppe, *Z. Naturforsch.* **1995**, 50a, 555.
- [309] C. Weiß, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 1019.
- [310] W. E. Klee, *Z. Kristallogr.* **1987**, 179, 67.
- [311] G. Thimm, S. Schumacher, W. Uhr, W. E. Klee, *TOPOLAN, Topological Analysis of Crystal Structures*, Universität Karlsruhe, **1993**.
- [312] A. Beukemann, W. E. Klee, *Z. Kristallogr.* **1992**, 201, 37.
- [313] A. Beukemann, W. E. Klee, *Z. Kristallogr.* **1994**, 209, 709.
- [314] H. Lange, G. Wötting, G. Winter, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1606; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1579.
- [315] R. Grün, *Acta Crystallogr.* **1979**, B35, 800.
- [316] W. Schnick, *Int. J. Inorg. Mater.* **2001**, 3, 1267.
- [317] H. A. Höpfe, H. Trill, B. D. Mosel, H. Eckert, G. Kotzyba, R. Pöttgen, W. Schnick, *J. Phys. Chem. Solids* **2002**, 63, 853.
- [318] S. Hampshire, *Structure and Properties of Ceramics*, in R. W. Cahn, P. Haasen, E. J. Kramer (Eds.), *Materials Science and Technology*, VCH, Weinheim, **1994**, 11, 119.

- [319] L.-O. Nordberg, M. Nygren, P.-O. Käll, Z. Shen, *J. Am. Ceram. Soc.* **1998**, *81*, 1461.
- [320] K. H. Jack, *J. Mater. Sci.* **1976**, *11*, 1135.
- [321] T. Ekström, M. Nygren, *J. Am. Ceram. Soc.* **1992**, *75*, 259.
- [322] F. Liebau, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1845; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1733.
- [323] R.-J. Xie, N. Hirosaki, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2007**, *8*, 588.
- [324] F. Stadler, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2006**.
- [325] W. Schnick, H. Huppertz, R. Lauterbach, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 289.
- [326] G. M. Sheldrick, SHELXD, Program for the solution of crystal structures, Universität Göttingen, Madsen, *Comput. Phys. Commun.* **2002**, *147*, 71.
- [327] K. Köllisch, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2001**.
- [328] I. Idrestedt, C. Brosset, *Nature* **1964**, *201*, 1211.
- [329] S. R. Römer, C. Braun, O. Oeckler, P. J. Schmidt, P. Kroll, W. Schnick, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 7892.
- [330] F. Ottinger, R. Nesper, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 1597.
- [331] Z.-K. Huang, W.-Y. Sun, D.-S. Yan, *J. Mater. Sci. Lett.* **1985**, *4*, 255.
- [332] E. A. Pugar, J. H. Kennedy, P. E. D. Morgan, J. H. Porter, *J. Am. Ceram. Soc.* **1988**, *C71*, 288.
- [333] Y. Laurent, *Rev. Chim. Miner.* **1968**, *5*, 1019.
- [334] W. A. Groen, M. J. Kraan, G. de With, *J. Mater. Sci.* **1994**, *29*, 3161.
- [335] Z. A. Gál, P. M. Mallinson, H. J. Orchard, S. J. Clarke, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 3998.
- [336] F. Ottinger, R. Nesper, *Acta Crystallogr.* **2002**, *A58*, C337.
- [337] W. A. Groen, M. J. Kraan, G. de With, *J. Eur. Ceram. Soc.* **1993**, *12*, 413.
- [338] R. J. Bruls, H. T. J. M. Hintzen, R. Metselaar, *J. Mater. Sci.* **1999**, *34*, 4519.
- [339] R. J. Bruls, H. T. J. M. Hintzen, R. Metselaar, C.-K. Loong, *J. Phys. Chem. Solids* **2000**, *61*, 1285.
- [340] R. J. Bruls, A. A. Kudyba-Jansen, P. Gerharts, H. T. J. M. Hintzen, R. Metselaar, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **2002**, *13*, 63.

- [341] H. Hayashi, K. Hirao, M. Toriyama, S. Shuzo, K. Itatani, *J. Am. Ceram. Soc.* **2001**, *84*, 3060.
- [342] C. Kulshreshtha, J. H. Kwak, Y. J. Park, K. S. Sohn, *Opt. Lett.* **2009**, *34*, 794.
- [343] R. Le Toquin, A. K. Cheetham, *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *423*, 352.
- [344] S. S. Lee, S. Lim, S.-S. Sun, J. F. Wager, *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng* **1997**, *3241*, 75.
- [345] R. G. Blair, R. B. Kaner, *229th ACS national meeting*, **2005.**, San Diego, CA, USA.
- [346] C. J. Duan, X. J. Wang, W. M. Otten, A. C. A. Delsing, Z. Zhao, H. T. J. M. Hintzen, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 1597.
- [347] X.-H. He, N. Lian, J.-H. Sun, M.-Y. Guan, *J. Mater. Sci.* **2009**, *44*, 4763.
- [348] S. R. Römer, P. Kroll, W. Schnick, *J. Phys.: Condens. Matter* **2009**, *21*, 275407.
- [349] S. R. Römer, P. Kroll, W. Schnick, *J. Phys.: Condens. Matter* **2009**, *21*, 275408.
- [350] M. Maunaye, J. Guyader, Y. Laurent, J. Lang, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* **1971**, *94*, 347.
- [351] A. G. Christy, *Acta Crystallogr.* **1995**, *B51*, 753.
- [352] H. P. Müller, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *611*, 73.
- [353] J. G. Thompson, R. L. Withers, S. R. Palethorpe, A. Melnitchenko, *J. Solid State Chem.* **1998**, *141*, 29.
- [354] R. L. Withers, J. G. Thompson, A. Melnitchenko, S. R. Palethorpe, *Acta Crystallogr.* **1998**, *B54*, 547.
- [355] J. G. Thompson, A. Melnitchenko, S. R. Palethorpe, R. L. Withers, *J. Solid State Chem.* **1997**, *131*, 24.
- [356] S. L. G. Husheer, J. G. Thompson, A. Melnitchenko, *J. Solid State Chem.* **1999**, *147*, 624.
- [357] M. O'Keeffe, B. G. Hyde, *Acta Crystallogr.* **1976**, *B32*, 2923.
- [358] T. Demuth, Y. Jeanvoine, J. Hafner, J. Angyan, *J. Phys: Condensed Matter* **1999**, *11*, 3833.
- [359] Y. Takeuchi, *Mineral. J.* **1958**, *2*, 311.
- [360] B. Yoshiki, K. Matsumoto, *J. Am. Ceram. Soc.* **1951**, *34*, 283.
- [361] K.-T. Lee, P. B. Aswath, *J. Am. Ceram. Soc.* **2000**, *83*, 2907.

- [362] Y. Takeuchi, G. Donnay, *Acta Crystallogr.* **1959**, *12*, 465.
- [363] R. Dimitrijević, V. Dondur, A. Kremenović, *Zeolites* **1996**, *16*, 294.
- [364] B. Nedić, A. Kremenović, R. Dimitrijević, V. Dondur, *Solid State Sci.* **2008**, *10*, 154.
- [365] J. Toepel-Schadt, W. F. Mueller, H. Pentinghaus, *J. Mater. Sci.* **1978**, *13*, 1809.
- [366] S. Shimooka, K. Uheda, M. Mikami, N. Kijima, H. Imura, K. Horibe, *PCT Int. Appl.* **2007**, *WO088966*, A1.
- [367] M. Mikami, S. Shimooka, K. Uheda, H. Imura, N. Kijima, *Key Eng. Mater.* **2009**, *403*, 11.
- [368] M. Mikami, H. Watanabe, K. Uheda, S. Shimooka, Y. Shimomura, T. Kurushima, N. Kijima, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **2009**, *1*, 012002.
- [369] C. Braun, M. Seibald, S. L. Börger, O. Oeckler, T. D. Boyko, A. Moewes, G. Miehle, A. Tücks, W. Schnick, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 9646.
- [370] M. Seibald, *Masterarbeit*, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2009**.
- [371] M. C. Burla, M. Camalli, B. Carrozzini, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Crystallogr.* **2003**, *36*, 1103.
- [372] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2008**, *A64*, 112.
- [373] L. B. McCusker, F. Liebau, G. Engelhardt, *Pure Appl. Chem.* **2001**, *73*, 381.
- [374] P. E. D. Morgan, *J. Mater. Sci.* **1986**, *21*, 4305.
- [375] H.-J. Klein, F. Liebau, *J. Solid State Chem.* **2008**, *181*, 2412.
- [376] W. F. Cole, H. Sörum, O. Kennard, *Acta Crystallogr.* **1949**, *2*, 280.
- [377] P. H. Ribbe, H. Megaw, W. H. Taylor, R. B. Ferguson, R. J. Traill, *Acta Crystallogr.* **1969**, *25*, 1503.
- [378] H. D. Megaw, C. J. E. Kempster, E. W. Radoslovich, *Acta Crystallogr.* **1962**, *15*, 1017.
- [379] D. A. Griffen, P. H. Ribbe, *Am. Mineral.* **1976**, *61*, 414.
- [380] J. V. Smith, *Acta Crystallogr.* **1953**, *6*, 613.
- [381] G. Chiari, G. Gazzoni, J. R. Craig, G. V. Gibbs, S. J. Louisnathan, *Am. Mineral.* **1985**, *70*, 969.
- [382] W. F. Müller, *Phys. Chem. Miner.* **1977**, *1*, 71.
- [383] A. Kremenović, P. Norby, R. Dimitrijevic, V. Dondur, *Solid State Ionics* **1997**, *611*, 101.

- [384] V. Dondur, R. Dimitrijevic, A. Kremenovic, L. J. Damjanovic, M. Kicanovic, H. M. Cheong, S. Macura, *Mater. Sci. Forum* **2005**, 494, 107.
- [385] A. Kremenović, P. Colomban, B. Piriou, D. Massiot, P. Florian, *J. Phys. Chem. Solids* **2003**, 64, 2253.
- [386] D. Bahat, *J. Mater. Sci.* **1969**, 4, 855.
- [387] F. Ye, L. Liu, L. Huang, *Comp. Sci. Technol.* **2008**, 68, 1710.
- [388] N. P. Bansal, *Mater. Sci. Eng.* **1996**, A220, 129.
- [389] N. P. Bansal, *Mater. Sci. Eng.* **2003**, A342, 23.
- [390] N. P. Bansal, *SiC Fiber-Reinforced Celsian Composites*, in N. Bansal (Ed.), *Handbook of Ceramic Composites*, Springer US, New York **2005**, 227.
- [391] F. Ye, L. Liu, J. Zhang, M. Iwasa, C.-L. Su, *Comp. Sci. Technol.* **2005**, 65, 2233.
- [392] F. Ye, L. Zhang, H. Zhang, L. Liu, C. Liu, Y. Zhou, *Mater. Sci. Eng.* **2009**, A527, 287.
- [393] J. Lee, H. J. Kim, H. G. Jeon, D. A. Snell, M. Ferris, US20090023518.
- [394] T. Ishihara, K. Tanaka, K. Fujita, K. Hirao, N. Soga, *Solid State Comm.* **1998**, 107, 763.
- [395] T. Ishihara, K. Tanaka, K. Hiraol, N. Soga, *Jpn. J. Appl. Phys* **1997**, 36, L781.
- [396] M. J. Buerger, T. Zoltai, *Z. Kristallogr.* **1959**, 111, 129.
- [397] S. M. Stishov, S. V. Popova, *Geokhimiya* **1961**, 10, 837.
- [398] A. Preisinger, *Naturwiss.* **1962**, 49, 345.
- [399] W. Sinclair, A. E. Ringwood, *Nature* **1978**, 272, 714.
- [400] W. Mumme, L. M. D. Cranswick, B. C. Chakoumakos, *Neues Jahrb. Mineral. (Abh.)* **1996**, 170.
- [401] J. Gonzalez-Platas, J. Rodriguez-Carvajal, *GFourier Program*, Version 04.06, Institut Laue-Langevin, Grenoble, **2007**.
- [402] F. Liebau, *Acta Crystallogr.* **1961**, 14, 1103.
- [403] A. V. Kurdyumov, *Powder Metall. Met. Ceram.* **1996**, 34, 409.
- [404] R. H. Wentorf, *Science* **1965**, 147, 49.
- [405] E. Gregoryanz, C. Sanloup, M. Somayazulu, J. Badro, G. Fiquet, H.-K. Mao, R. J. Hemely, *Nat. Mater.* **2004**, 3, 294.

- [406] J. C. Crowhurst, A. F. Goncharov, B. Sadigh, C. L. Evans, P. G. Morrall, J. L. Ferreira, A. J. Nelson, *Science* **2006**, *311*, 1275.
- [407] Y.-L. Li, H. Wang, Q. Li, Y. Ma, T. Cui, G. Zou, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 9904.
- [408] A. F. Young, C. Sanloup, E. Gregoryanz, S. Scandolo, R. J. Hemley, H. K. Mao, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96*, 155501.
- [409] Z. W. Chen, X. J. Guo, Z. Y. Liu, M. Z. Ma, Q. Jing, G. Li, X. Y. Zhang, L. X. Li, Q. Wang, Y. J. Tian, R. P. Liu, *Phys. Rev.* **2007**, *B75*, 054103.
- [410] H. Heim, H. Bärnighausen, *Acta Crystallogr.* **1978**, *34*, 2084.
- [411] J. Flahaut, M. Guitard, M. Patrie, M. Pardo, S. Golbai, L. Domange, *Acta Crystallogr.* **1965**, *19*, 14.
- [412] X. Wang, I. Loa, K. Syassen, R. Kremer, A. Simon, M. Hanfland, K. Ahn, *Phys. Rev.* **2005**, *B72*, 064520–1.
- [413] K. Westerhold, F. Timmer, H. Bach, *Phys. Rev.* **1985**, *B32*, 2985.
- [414] Y. Laurent, J. Lang, M. T. Le Bihan, *Acta Crystallogr.* **1969**, *B25*, 199.
- [415] H. Hirosaki, K. Uheda, H. Yamamoto, PCT WO/2005/052087 A1.
- [416] H. Willners, Svensk Patenttidning 1946, SE 115621, 19460108.
- [417] T. Akihiko, M. Kaoru, I. Kenjirok, M. Ryo, K. Moriyoshi, I. Makoto, K. Akihiko, S. Eishi, K. Takeshi, Y. Eiichiro, EP 0952131 A1.
- [418] Z. Xiong, P. Chen, G. Wu, J. Lin, K. L. Tan, *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 1676.
- [419] E. Furimsky, *Appl. Catal.* **2003**, *A240*, 1.
- [420] Y. Laurent, J. David, J. Lang, *C. R. Acad. Sc. Paris* **1964**, *259*, 1132.
- [421] H. Hartmann, H. J. Fröhlich, F. Ebert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1934**, *218*, 181.
- [422] K.-H. Linke, H. Lingmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1969**, *366*, 82.
- [423] B. R. Bradley, D. Munro, M. Whitfield, *J. inorg. nucl. Chem.* **1966**, *28*, 1803.
- [424] P. Höhn, S. Hoffmann, J. Hunger, S. Leoni, F. Nitsche, W. Schnelle, R. Kniep, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 3419.
- [425] G. Cordier, P. Höhn, R. Kniep, A. Rabenau, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, *591*, 58.
- [426] D. Honke, E. Parthé, *Acta Crystallogr.* **1966**, *21*, 435.
- [427] M. Jansen, N. Korber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *598/599*, 163.
- [428] W. Zachariasen, *Acta Crystallogr.* **1952**, *5*, 17.

- [429] M. Cutler, J. F. Leavy, *Phys. Rev.* **1964**, *133*, A1153.
- [430] F. L. Carter, R. C. Miller, F. M. Ryan, *Adv. Energy Convers.* **1961**, *1*, 165.
- [431] R. M. Bozorth, F. Holtzberg, S. Methfessel, *Phys. Rev. Lett.* **1965**, *14*, 952.
- [432] A. Simon, T. Gulden, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 2191.
- [433] F. L. Carter, *J. Solid State Chem.* **1972**, *5*, 300.
- [434] C. Braun, S. L. Börger, T. D. Boyko, G. Miehe, H. Ehrenberg, P. Höhn, A. Moe-wes, W. Schnick, (eingereicht).
- [435] A. Neuhaus, *Chimia* **1964**, *18*, 93.
- [436] P. I. Kripyakevich, *Sov. Phys. Crystallogr.* **1963**, *7*, 556.
- [437] F. Holtzberg, S. Methfessel, *J. Appl. Phys.* **1966**, *37*, 1433.
- [438] F. Carter, *Rare Earth Research III*, Gordon & Breach, New York, **1965**.
- [439] M. O’Keeffe, S. Andersson, *Acta Crystallogr.* **1977**, *A33*, 914.
- [440] M. O’Keeffe, *Acta Crystallogr.* **1992**, *A48*, 879.
- [441] M. O’Keeffe, J. Plévert, Y. Teshima, Y. Watanabe, T. Ogama, *Acta Crystallogr.* **2001**, *A57*, 110.
- [442] A. F. Wells, *Acta Crystallogr.* **1954**, *7*, 535.
- [443] A. F. Wells, *Acta Crystallogr.* **1983**, *B39*, 652.
- [444] S. T. Hyde, M. O’Keeffe, D. M. Proserpio, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8116; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7996.
- [445] N. C. Baenziger, R. E. Rundle, A. I. Snow, A. S. Wilson, *Acta Crystallogr.* **1950**, *3*, 34.
- [446] E. Hellner, *Acta Crystallogr.* **1965**, *19*, 703.
- [447] K. Schubert, *Kristallstrukturen zweikomponentiger Phasen*, Springer, Berlin, **1964**.
- [448] M. O’Keeffe, J. Plévert, T. Ogawa, *Acta Crystallogr.* **2002**, *A58*, 125.
- [449] M. Duneau, M. Audier, *Acta Crystallogr.* **1999**, *A55*, 746.
- [450] M. Audier, M. Duneau, *Acta Crystallogr.* **2000**, *A56*, 49.
- [451] J. G. Parkhouse, A. Kelly, *Proc. R. Soc. London Ser.* **1998**, *A454*, 1889.

- [452] T. Ogawa, Y. Teshima, Y. Watanabe, *Geometry and crystallography of self supporting rod structures*, in T. Ogawa, K. Miura, T. Masunari, D. Nagy (Eds.), *Katachi U Symmetry*, Springer, Tokio **1996**, 239.
- [453] S. Geller, *Acta Crystallogr.* **1971**, B27, 821.
- [454] J. Graham, *J. Phys. Chem. Solids* **1960**, 17, 18.
- [455] M. Ruck, *Z. Kristallogr.* **1995**, 210, 650.
- [456] A. N. Christensen, N. C. Broch, O. von Heidenstamm, A. Nilsson, *Acta Chem. Scand.* **1967**, 21, 1046.
- [457] M. Marezio, *Acta Crystallogr.* **1966**, 20, 723.
- [458] J. David, Y. Laurent, J. Lang, *Bull. Soc. Fr. Miner. Cristallogr.* **1971**, 94, 340.
- [459] D. E. Partin, D. J. Williams, M. O'Keeffe, *J. Solid State Chem.* **1997**, 132, 56.
- [460] M. Kobashi, N. Okayama, T. Choh, *Mater. Trans.* **1997**, 38, 260.
- [461] H. Yamane, T. H. Okabe, O. Ishiyama, Y. Waseda, M. Shimada, *J. Alloys Compd.* **2001**, 319, 124.
- [462] W. Guo, L. Chen, H. Ma, P. Zhu, X. Jia, G. Zou, *Jingangshi Yu Moliao Moju Gongcheng/ Diamond & Abrasives Engineering* **2006**, 3, 11.
- [463] H. Lorenz, T. Peun, I. Orgzall, *Appl. Phys.* **1997**, A65, 487.
- [464] H. Lorenz, U. Kühne, C. Hohlfeld, K. Flegel, *J. Mater. Sci. Lett.* **1988**, 7, 23.
- [465] X.-W. Xu, Z.-F. Liu, H.-M. Zhao, Y.-P. Li, *Rengong Jingti Xuebao/J. Syn. Cryst.* **2001**, 30, 89.
- [466] H. Lorenz, I. Orgzall, E. Hinze, *Diamond Relat. Mater.* **1995**, 4, 1050.
- [467] H. Lorenz, I. Orgzall, E. Hinze, *Diamond Relat. Mater.* **1995**, 4, 1046.
- [468] Y. Nakamori, G. Kitahara, K. Miwa, S. Towata, S. Orimo, *Appl. Phys.: Mater. Sci. Process.* **2004**, A80, 1.
- [469] H. Y. Leng, T. Ichikawa, S. Hino, T. Nakagawa, H. Fujii, *J. Phys. Chem.* **2005**, B109, 10744.
- [470] Y. Kojima, Y. Kawai, N. Ohba, *J. Power Sources* **2006**, 159, 81.
- [471] C. M. Fang, R. A. de Groot, R. J. Bruls, H. T. Hintzen, G. de With, *J. Phys.: Condens. Matter.* **1999**, 11, 4833.
- [472] D. W. Mitchell, *Ind. Eng. Chem.* **1949**, 41, 2027.
- [473] I. S. Gladkaya, G. N. Kremkova, N. A. Bendeliani, *J. Mater. Sci. Lett.* **1993**, 12, 1547.

- [474] M. E. Straumanis, *J. Appl. Phys.* **1949**, *20*, 726.
- [475] U. Schwarz, *Z. Kristallogr.* **2004**, *219*, 376.
- [476] S. N. Vaidya, G. Kennedy, *J. Phys. Chem. Solids* **1972**, *33*, 1377.
- [477] W. B. Holzapfel, *Rev. High. Press. Sci. Techn.* **2001**, *11*, 55.
- [478] A. K. McMahan, J. A. Moriarty, *Phys. Rev.* **1983**, *B27*, 3253.
- [479] J. A. Moriarty, A. K. McMahan, *Phys. Rev. Lett.* **1982**, *48*, 809.
- [480] A. W. Hull, *Phys. Rev.* **1917**, *10*, 661.
- [481] E. A. Owen, L. Pickup, J. O. Roberts, *Z. Kristallogr.* **1935**, *91*, 70.
- [482] H. Olijnyk, W. B. Holzapfel, *Phys. Lett.* **1984**, *A100*, 191.
- [483] H. G. Drickamer, R. W. Lynch, R. L. Clendenen, E. A. Perez-Alburene, *Solid State Phys.* **1966**, *19*, 135.
- [484] R. L. Clendenen, H. G. Drickamer, *Phys. Rev.* **1964**, *A135*, 1643.
- [485] E. A. Perez-Alburene, R. L. Clendenen, R. W. Lynch, H. G. Drickamer, *Phys. Rev.* **1966**, *142*, 392.
- [486] H. Olijnyk, W. B. Holzapfel, *Phys. Rev.* **1985**, *B31*, 4682.
- [487] M. Winzenick, W. B. Holzapfel, in W. A. Trzeciakowski (Ed.), *High Pressure Science and Technology*, World Scientific Publ. Co., Singapore, *Proceedings of the Joint XV AIRAPT and XXXIII EHPRG International Conference on High Pressure Science and Technology* **1996**, 384.
- [488] Y. K. Vohra, H. Olijnik, W. Grosshans, W. B. Holzapfel, *Phys. Rev. Lett.* **1981**, *47*, 1065.
- [489] K. Takemura, K. Syassen, *Phys. Rev.* **1985**, *B32*, 2213.
- [490] F. X. Kayser, *Phys. Stat. Sol.* **1971**, *A8*, 233.
- [491] K. Takemura, K. Syassen, *J. Phys.: Met. Phys.* **1985**, *F15*, 543.
- [492] J. L. Yen, K. Wen, Y. J. Yang, C. Y. Lin, *Springer Proceedings in Physics* **2001**, *87*, 1501, (Proceedings of the 25th International Conference on the Physics of Semi-conductors, **2000**, Part II), 1501.
- [493] B. Guo, A. S. Harvey, J. Neil, I. M. Kennedy, A. Navrotsky, S. H. Risbud, *J. Am. Ceram. Soc.* **2007**, *90*, 3683.
- [494] F. Porsch, W. B. Holzapfel, *Phys. Rev. Lett.* **1993**, *70*, 4087.
- [495] O. Schulte, W. B. Holzapfel, *Phys. Lett.* **1988**, *A131*, 38.

- [496] Y. Q. Li, G. de With, H. T. Hintzen, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 4492.
- [497] C. M. Fang, H. T. Hintzen, G. de With, *Appl. Phys.: Mater. Sci. Process.* **2004**, *A78*, 717.
- [498] M. Schwarz, *Dissertation*, Technische Universität Darmstadt, **2003**.
- [499] M. Schwarz, *persönliche Mitteilung*.
- [500] E. Kroke, G. Heide, J. Kortus, *Fortsetzungsantrag im Sonderforschungsbereich SPP 1236 der Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Freiberg, **2009**.
- [501] P. Kroll, *persönliche Mitteilung*.
- [502] R. K. Kalia, A. Nakano, K. Tsuruta, P. Vashishta, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 689.
- [503] Y.-L. Li, Y. Liang, F. Zheng, *J. Mater. Res.* **2001**, *16*, 67.
- [504] J. Weiß, *Ann. Rev. Mater. Sci.* **1981**, *11*, 381.
- [505] R. Boehler, *persönliche Mitteilung*.
- [506] D. A. Dzivenko, *persönliche Mitteilung*.
- [507] J. A. Kechele, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2009**.
- [508] J. David, Y. Laurent, J. Lang, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* **1970**, *93*, 153.
- [509] M. Maunaye, R. Marchand, J. Guyader, Y. Laurent, J. Lang, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* **1971**, *94*, 561.
- [510] M. Wintenberger, R. Marchand, M. Maunaye, *Solid State Commun.* **1977**, *21*, 733.
- [511] M. Wintenberger, J. Guyader, M. Maunaye, *Solid State Commun.* **1972**, *11*, 1458.
- [512] M. Wintenberger, M. Maunaye, Y. Laurent, *Mat. Res. Bull.* **1973**, *8*, 1049.
- [513] T. Endo, Y. Sato, H. Takizawa, M. Shimada, *J. Mater. Sci. Lett.* **1992**, *11*, 424.
- [514] S. J. Clarke, F. J. DiSalvo, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2631.
- [515] S. J. Clarke, G. R. Kowach, F. J. DiSalvo, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 7009.
- [516] D. G. Park, Z. A. Gál, F. J. DiSalvo, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2005**, *26*, 786.
- [517] D. G. Park, F. J. DiSalvo, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2009**, *30*, 1379.
- [518] D. G. Park, Z. A. Gál, F. J. DiSalvo, *J. Alloys Compd.* **2003**, *360*, 85.
- [519] D. G. Park, Y. Dong, F. J. DiSalvo, *Solid State Sci.* **2008**, *10*, 1846.

- [520] D. G. Park, Z. A. Gál, F. J. DiSalvo, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2005**, *26*, 1543.
- [521] Z. A. Gál, S. J. Clarke, *Chem. Commun.* **2005**, 728.
- [522] H. Yamane, F. J. DiSalvo, *J. Alloys Compd.* **1996**, *241*, 69.
- [523] S. C. Junggeburth, O. Oeckler, D. Johrendt, W. Schnick, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 12018.
- [524] S. C. Junggeburth, O. Oeckler, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 1309.
- [525] L. W. Finger, R. M. Hazen, *Acta. Crystallogr.* **1991**, *B47*, 561.
- [526] A. Friedrich, B. Winkler, L. Bayarjargal, E. A. J. Arellano, W. Morgenroth, J. Biehler, F. Schröder, J. Yan, S. M. Clark, *J. Alloys Compd.* **2010**, DOI:10.1016/j.jallcom.2010.04.113.
- [527] E. Soignard, P. F. McMillan, K. Leinenweber, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 5344.
- [528] E. Soignard, E. M. Somayazulu, H. K. Mao, J. J. Dong, O. F. Sankey, P. F. McMillan, *Solid State Commun.* **2001**, *120*, 237.
- [529] A. Zerr, *Phys. stat. sol.* **2001**, *B227*, R4.
- [530] A. Friedrich, **2009**, Goethe-Universität, Frankfurt.