

# Binäre Stickstoffverbindungen der Hauptgruppenelemente durch Hochdrucksynthesen

**Edwin Kroke\***

*In memoriam Holger Behrends (1975–2000)*

Bei der Suche nach neuen Materialien erfordert der Einsatz von Hochdruckmethoden in der Synthese einen zusätzlichen Aufwand. Je nach angestrebtem  $p/T$ -Bereich können ganz unterschiedliche Verfahren angewendet werden. Spezielle Methoden und Apparaturen wie Stoßwellen-Technik, Diamantstempelzellen und Multianvil-Pressen, die in der Vergangenheit hauptsächlich von Geowissenschaftlern und Physikern eingesetzt wurden, werden in den letzten Jahren zunehmend auch von Synthesechemikern und Materialwissenschaftlern genutzt. Dass dabei eine Reihe faszinierender Entdeckungen gemacht wurde, wird in diesem Kurzaufsatz anhand dreier Beispiele aus dem Bereich binärer Stickstoffverbindungen gezeigt: 1) die phasenreine Herstellung und strukturelle Charakterisierung von Diazeniden, Verbindungen mit  $\text{N}_2^{2-}$ -Ionen; 2) ein bei 11 GPa und 1800 K erhaltenes Phosphor(v)-nitrid, das tetragonale  $\text{PN}_5$ -Pyramiden als neuartiges Strukturelement enthält; 3) die Stoßwellen-Synthese von Spinell-Siliciumnitrid in makroskopischen Mengen, die den Weg für eine umfassende Charakterisierung und mögliche Anwendungen dieses neuen Hartstoffs geebnet hat.

## 1. Einleitung

Die mit Abstand am meisten genutzten und variierten Parameter in der präparativen Chemie sind Temperatur, Reaktionszeit und Konzentration der Reaktanten. Eine weitere wichtige Stellschraube, der Druck, wird dagegen wesentlich seltener genutzt. Hauptgrund hierfür ist sicherlich der hohe experimentelle Aufwand bei der Anwendung von

Hochdruckmethoden.<sup>[1]</sup> Die Standardhochdrucktechnik in der präparativen Chemie basiert in erster Linie auf der Verwendung von Autoklaven und Hochdruckbomben. In den letzten Jahren wurden diese Methoden stärker etabliert, beispielsweise bei Reaktionen in überkritischen Medien.<sup>[2]</sup> In den Geowissenschaften wurden Verfahren zur Erzeugung extrem hoher Drücke ( $p > 1 \text{ GPa}$ ) entwickelt. Gegenwärtig zeichnet sich ein zunehmender Einsatz dieser Methoden in der präparativen Anorganischen Chemie und in den Materialwissenschaften ab, wie mehrere jüngere Übersichten belegen.<sup>[3]</sup>

In Tabelle 1 sind die derzeit gebräuchlichsten Hochdrucktechniken zusammengestellt. Man sieht, dass jede dieser Methoden ein Kompromiss ist hinsichtlich Maximaldruck, Temperatur, Probenmenge, Kosten und experimentellem Aufwand. So sind Autoklaven und Hochdruckbomben leicht zu bedienen, preisgünstig und lassen sich mit großen Probenmengen bestücken, der erreichbare  $p/T$ -Bereich ist aber recht eng begrenzt. „Große“ Pressen wie Belt- oder Multianvil-Apparaturen (Abbildung 1) sind wesentlich teurer und aufwändiger zu bedienen,<sup>[1c,d]</sup> ermöglichen dafür aber Drücke und Temperaturen bis zu 25 GPa bzw. 3000 K und liefern Produktmengen, die eine einfache Charakterisierung mit gängigen Methoden erlauben. Noch höhere Drücke und Temperaturen sind mit laserbeheizten Diamantstempelzellen erreichbar (Abbildung 2).<sup>[1e,f]</sup> Sie ermöglichen wegen der Transparenz der Diamantstempel In-situ-Untersuchungen an den Proben, beispielsweise durch Schwingungsspektroskopie oder Röntgenbeugung. Ein Nachteil sind die geringen Probenmengen. So kann die Elementzusammensetzung meist nur im Transmissionselektronenmikroskop durch energiedispersive Röntgenbeugung (EDX; energy-dispersive X-ray analysis) und Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie (EELS; electron energy loss spectroscopy) abgeschätzt werden. Schock- oder Stoßwellen-Synthesen<sup>[1g,h]</sup> lassen sich in drei Klassen einteilen: 1) Flyer-Plate- oder Impakt-Methoden, bei denen ein Projektil (Flyer) auf ein speziell präpariertes Edukt(gemisch) geschossen wird, 2) Schock-Kompaftierungen, bei denen eine Sprengladung, die in direktem Kontakt mit den zu verdichtenden Edukten steht, eine Druckwelle erzeugt und 3) Detonativsynthesen, bei denen ein Vorstufen-Sprengstoff-Gemisch in einem speziellen Behälter gezündet wird. Alle drei Verfahren bieten die Möglichkeit, größere Produktmengen zu erzeugen. Der prinzipielle

[\*] Dr. E. Kroke<sup>[+]</sup>  
Technische Universität Darmstadt  
FB 11, FG Disperse Feststoffe  
Petersenstraße 23, 64287 Darmstadt (Deutschland)  
Fax: (+49) 6151-16-6346  
E-mail: kroke@hrzpub.tu-darmstadt.de

[+] Derzeitige Adresse:  
Materials Department  
University of California at Santa Barbara  
Santa Barbara, CA 93106 (USA)  
Fax: (+1) 805-893-8486

Tabelle 1. Übersicht über derzeit in der präparativen Chemie gebräuchliche Hochdruckverfahren und -apparaturen.

|                        | Autoklaven/Hochdruckbomben     | Zylinder-Stempel-Pressen | „große“ Pressen <sup>[a]</sup> | Schock-Synthesen <sup>[b]</sup> | Diamantstempelzellen          |
|------------------------|--------------------------------|--------------------------|--------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|
| $p_{\max}$ [GPa]       | 1.5                            | 5                        | 25 (40 <sup>[c]</sup> )        | 150 <sup>[d]</sup>              | 500                           |
| $T_{\max}$ [K]         | 1200 (2000 <sup>[e]</sup> )    | 2000                     | 3000                           | 5000                            | 7000                          |
| Probenmenge            | < 1 kg (10 g) <sup>[f,g]</sup> | < 10 g <sup>[f,g]</sup>  | 0.001–1 g <sup>[g]</sup>       | 0.1–500 g <sup>[h]</sup>        | < 1 mg                        |
| Anschaffungskosten [€] | 500–25 000                     | 2500–75 000              | 50 000–400 000                 | > 25 000 <sup>[i]</sup>         | 75 000–150 000 <sup>[j]</sup> |
| Betriebskosten         | niedrig                        | niedrig–moderat          | hoch                           | moderat–sehr hoch               | niedrig–moderat               |

[a] Beispielsweise Multianvil-Pressen. [b] Beispielsweise Flyer-Plate- oder Detonativsynthesen. [c] Bei Verwendung von Diamantwerkstoffen für die Stempel. [d] Durch Impakt-Experimente lassen sich noch wesentlich höhere Drücke erreichen, allerdings besteht kaum eine Möglichkeit, die Probe zurückzugewinnen. [e] Bei Verwendung innenbeheizter Autoklaven. [f] Je nach Druckbereich unterschiedliche Gerätetypen. [g] Probenmenge stark abhängig vom angestrebten Druckbereich. [h] Für sehr große Probenmengen (>10 g) nehmen die Kosten überproportional zu, sodass besser mehrere Experimente nacheinander durchgeführt werden. [i] Stark abhängig von Probenmenge und Methode. [j] Einschließlich CO<sub>2</sub>- oder YAG-Laser zum Heizen sowie Vorrichtungen zur In-situ-Temperatur- und In-situ-Druckmessung (Rubin-Fluoreszenz).

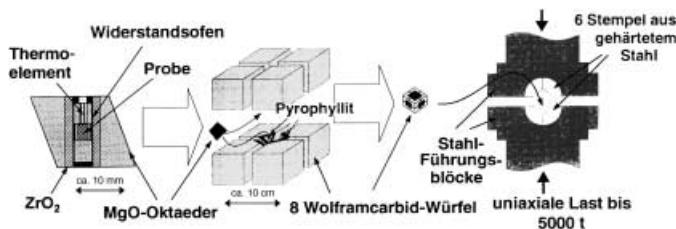


Abbildung 1. Zweistufige kubisch-oktaedrische Multianvil-Apparatur.

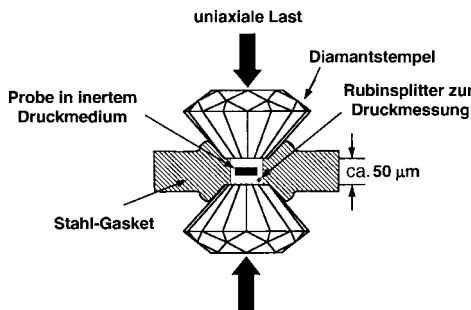


Abbildung 2. Schematischer Aufbau einer Diamantstempelzelle.

Nachteil der Stoßwellen-Methoden liegt auf der Hand: Der gewünschte  $p/T$ -Zustand kann nur für kurze Zeit (ca. 1  $\mu$ s) aufrechterhalten werden. Weitere häufig eingesetzte Apparaturen wie Bridgman- oder Belt-Pressen werden oft modifiziert und den besonderen Anforderungen angepasst. Darüber hinaus gibt es bislang selten genutzte Methoden wie Volumenschrumpfung bei der Erstarrung von Schmelzen. Für alle statischen Hochdruckverfahren gilt, dass der Maximaldruck mit zunehmender Temperatur sinkt (Festigkeitsabnahme) und mit abnehmendem Probenvolumen steigt.

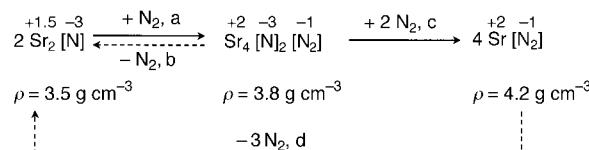
Ähnlich wie bei den Sauerstoffverbindungen hat man sich bei den Stickstoffverbindungen in den letzten Jahren auf ternäre, quaternäre und multinäre Phasen konzentriert.<sup>[4]</sup> Dass durch Hochdruckmethoden auch noch heute neue binäre Phasen hergestellt werden können, soll im Folgenden anhand einiger Beispiele von Stickstoffverbindungen der Hauptgruppenelemente demonstriert werden.

## 2. Hochdrucksynthese und strukturelle Charakterisierung von Diazeniden

Sauerstoffionen wie Oxide ( $O^{2-}$ ), Ozonide ( $O_3^-$ ), Peroxide ( $O_2^{2-}$ ) und Superoxide ( $O_2^-$ ) sind schon seit langem be-

kannt;<sup>[5]</sup> für Stickstoffverbindungen stellt sich die Frage, ob neben den Nitriden und Aziden weitere anionische Spezies – beispielsweise „Pernitride“ ( $N_2^{2-}$ ) – in kondensierter Phase stabil sind. Bekanntlich gibt es zahlreiche Metallkomplexe, in denen die  $N_2$ -Liganden als  $N_2^{2-}$ - oder  $N_2^{4-}$ -Ionen aufgefasst werden können.<sup>[6]</sup> Dies trifft insbesondere für Komplexe der frühen Übergangsmetalle zu, die  $\mu$ - $\eta^1$ : $\eta^1$ -verbrückende  $N_2$ -Moleküle enthalten. Darüber hinaus wurden durch Ionenimplantation in CdS erzeugte  $N_2^{2-}$ -Ionen ESR-spektroskopisch nachgewiesen.<sup>[7]</sup> Bereits 1953 wurde über die Hochdrucksynthese von  $BaN_2$  berichtet.<sup>[8]</sup> Salzartige Erdalkalimetallpernitride, die das  $N_2^{4-}$ -Ion enthalten sollen, sind ebenfalls in der Literatur erwähnt.<sup>[9]</sup> Die Existenz dieser Verbindungen wurde dabei durch Elementaranalysen, IR-Spektroskopie sowie durch den Nachweis von Hydrazin in den Hydrolyseprodukten gestützt.<sup>[9]</sup> Die strukturelle Charakterisierung einer Verbindung mit  $N_2^{x-}$ -Ionen wurde bisher allerdings nicht beschrieben.

Die Zahl der binären Stickstoffverbindungen der Alkali- und Erdalkalimetalle ist derzeit noch überschaubar: Für das System Sr/N wurden bis vor kurzem  $Sr_3N_2$ ,  $Sr_8N_5$  und  $SrN$  in der Literatur zwar erwähnt,<sup>[10a]</sup> strukturell charakterisiert wurden allerdings nur das Subnitrid  $Sr_2N$ <sup>[10b,c]</sup> und das Azid  $Sr(N_3)_2$ .<sup>[10d]</sup> Vor diesem Hintergrund ist die Hochdrucksynthese und strukturelle Charakterisierung der „Diazenide“  $SrN$  und  $SrN_2$ , also von Verbindungen mit  $N_2^{2-}$ -Ionen, durch Kniep et al.<sup>[11]</sup> ausgesprochen bemerkenswert (Schema 1).



Schema 1. Synthese und Zersetzung der Strontiumdiazenide  $SrN$  und  $SrN_2$ : a) 920 K, 0.04 GPa, 3 d; b) 573–673 K, 100 kPa; c) 920 K, 0.55 GPa, 3 d; d) 618–673 K, 100 kPa.

Die Synthese von phasenreinem  $SrN$  gelang ausgehend von  $Sr_2N$  bei 920 K, 0.04 GPa und einer Reaktionszeit von 72 h. Durch Druckerhöhung auf 0.55 GPa wurde unter sonst gleichen Bedingungen  $SrN_2$  erhalten. Die Synthese wurde in einem Spezialautoklav durchgeführt, in dem ein  $N_2$ -Anfangsdruck von 0.02 bzw. 0.275 GPa herrschte.

Die Strukturen der beiden bei 20 °C und 100 kPa metastabilen Phasen  $SrN$  und  $SrN_2$  wurden durch Röntgen- und

Neutronenbeugung an Pulvern bestimmt.  $\text{SrN}_2$  kristallisiert isotyp zu entsprechenden Erdalkalimetallacytiden in einer tetragonal verzerrten  $\text{NaCl}$ -Struktur (Abbildung 3, links).  $\text{SrN}$  ist als Nitrid-Diazenid ( $\text{Sr}^{2+})_4[\text{N}^{3-}]_2[\text{N}_2^{2-}]$  zu beschreiben. Die Struktur lässt sich von  $\text{Sr}_2\text{N}$  (inverser  $\text{CdCl}_2$ -Typ) durch Einbau von  $\text{N}_2^{2-}$ -Ionen in Oktaederlücken zwischen den  $\text{Sr}_2\text{N}$ -Schichten ableiten. Der N-N-Abstand der Diazenidionen entspricht mit ca. 122.5 pm dem in  $\mu\text{-}\eta^1:\eta^1\text{-N}_2$ -Komplexen, für die eine  $\text{M-(N}_2^{2-})\text{-M}$ -Einheit postuliert wurde.<sup>[6]</sup> Ebenfalls in diesem Bereich liegen die N-N-Abstände in organischen *cis*- (124.5 pm) und *trans*-Dialkyldiazoverbindungen (122.2 pm) sowie der O-O-Abstand im Sauerstoffmolekül (120.7 pm).<sup>[12]</sup> Ab-initio-Rechnungen für Singulett- $\text{N}_2^{2-}$ -Ionen ergaben einen Abstand von 123.8 pm,<sup>[13]</sup> der ebenfalls gut mit der Bindungslänge im Festkörper übereinstimmt.

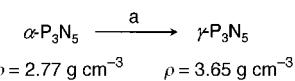
Simon et al. berichten außerdem über die Synthese von Bariumpernitrid  $\text{BaN}_2$ ,<sup>[14]</sup> das bei 0.56 GPa und 920 K aus den Elementen oder durch vorsichtige thermische Zersetzung von trockenem Bariumazid  $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$  bei 100–300 kPa und 470–530 K erhalten wurde. Die Kristallstruktur von  $\text{BaN}_2$  wurde ebenfalls durch Röntgen- und Neutronenbeugung an Pulvern bestimmt. Während  $\text{SrN}_2$  in der Raumgruppe  $I4/mmm$  kristallisiert, wobei die  $\text{N}_2$ -Hanteln in Richtung der *c*-Achse orientiert sind, ließen sich die Beugungsdaten für  $\text{BaN}_2$  besser in der Raumgruppe  $C2/c$  verfeinern. Hier sind die oktaedrisch koordinierten  $\text{N}_2$ -Einheiten senkrecht zur *c*-Achse und um 90° alternierend angeordnet. Der N-N-Abstand ist mit dem von  $\text{SrN}_2$  fast identisch. Interessanterweise zeigen Messungen der magnetischen Suszeptibilität, dass die Verbindung metallischen Charakter hat, was laut Bandstruktur-Rechnungen auf  $\text{Ba}(5d)\text{-N}(2p)$ -Wechselwirkungen zurückzuführen ist.

### 3. Synthese von $\gamma\text{-P}_3\text{N}_5$ in einer Multianvil-Presse: eine Verbindung mit tetragonalen $\text{PN}_5$ -Pyramiden

Im Unterschied zu den Diazeniden sind P/N-Phasen als kovalent aufgebaute anorganische Polymere aufzufassen. Sie ähneln den B/N- und Si/N-Verbindungen, indem sie tetraedrische  $\text{EN}_4$ -Einheiten bilden, die zu oligomeren und polymeren Netzwerken verknüpft sind.<sup>[15]</sup> Anders als bei Bornitrid und Siliciumnitrid erwies sich die Charakterisierung bei den

Phosphornitriden PN und  $\text{P}_3\text{N}_5$  als ein schwieriges Unterfangen.<sup>[16]</sup> So gelang die strukturelle Charakterisierung von  $\alpha\text{-P}_3\text{N}_5$  durch Pulverdiffraktometrie unter Verwendung von Synchrotronstrahlung erst 1997, nachdem eine Syntheseroute entwickelt worden war, die zu phasenreinem Material führte.<sup>[17]</sup> Diese Phase kristallisierte in einem neuen Strukturtyp, einem dreidimensionalen Netzwerk aus ecken- und kantenverknüpften  $\text{PN}_4$ -Tetraedern. Zwei Fünftel der N-Atome sind durch drei und die anderen drei Fünftel durch zwei P-Atome koordiniert. Die Struktur von amorphem PN ist ebenso wie die Kristallstruktur von  $\beta\text{-P}_3\text{N}_5$  (laut Hochauflösungs-TEM eine geordnete Stapelvariante von  $\alpha\text{-P}_3\text{N}_5$ ) noch nicht im Detail bekannt.<sup>[15–17]</sup>

Mit der Multianvil-Technik (Abbildung 1) wurde bei 11 GPa und 1800 K eine weitere Hochdruckphase von Phosphor(v)-nitrid, das  $\gamma\text{-P}_3\text{N}_5$ , hergestellt (Schema 2).<sup>[18]</sup> Die



Schema 2. Synthese von  $\gamma\text{-P}_3\text{N}_5$  in einer Multianvil-Presse: a) 1773 K, 11 GPa, 5 min.

Verbindung besteht zu einem Drittel aus  $\text{PN}_4$ -Tetraedern und zu zwei Dritteln aus tetragonalen  $\text{PN}_5$ -Pyramiden. Anders als in der  $\alpha$ -Phase ist der größere Teil der N-Atome (vier Fünftel) dreifach durch Phosphor koordiniert, während ein Fünftel an zwei P-Atome bindet. Somit hat sich aus einer  $\infty[\text{P}_3^{[4]} \text{N}_3^{[2]} \text{N}_2^{[3]}]$ -eine  $\infty[\text{P}^{[4]} \text{P}_2^{[5]} \text{N}^{[2]} \text{N}_4^{[3]}]$ -Raumnetzstruktur gebildet (Abbildung 3, Mitte). Die dreifach koordinierten N-Atome sind in beiden Phasen  $\text{sp}^2$ -hybridisiert (Winkelsumme ca. 360°), während der P-N<sup>[2]</sup>-P-Winkel von 142–171° in  $\alpha\text{-P}_3\text{N}_5$  auf 111° in  $\gamma\text{-P}_3\text{N}_5$  abnimmt.

Bemerkenswert an der  $\text{P}_3\text{N}_5$ -Hochdruckphase ist die neue  $\text{PN}_x$ -Koordinationsgeometrie. Zwar wurden verzerrte trigonale  $\text{PN}_5$ -Bipyramiden in molekular aufgebauten Verbindungen nachgewiesen, quadratische und tetragonale  $\text{PN}_5$ -Pyramiden waren bislang aber unbekannt.<sup>[18]</sup> Mit der Erhöhung der mittleren Koordinationszahlen ist nach der Druck-Abstands-Regel eine Verlängerung der mittleren Bindungslängen verbunden; daneben wird eine starke Volumenabnahme von 32% beobachtet. Eine ähnliche Erhöhung der Koordina-

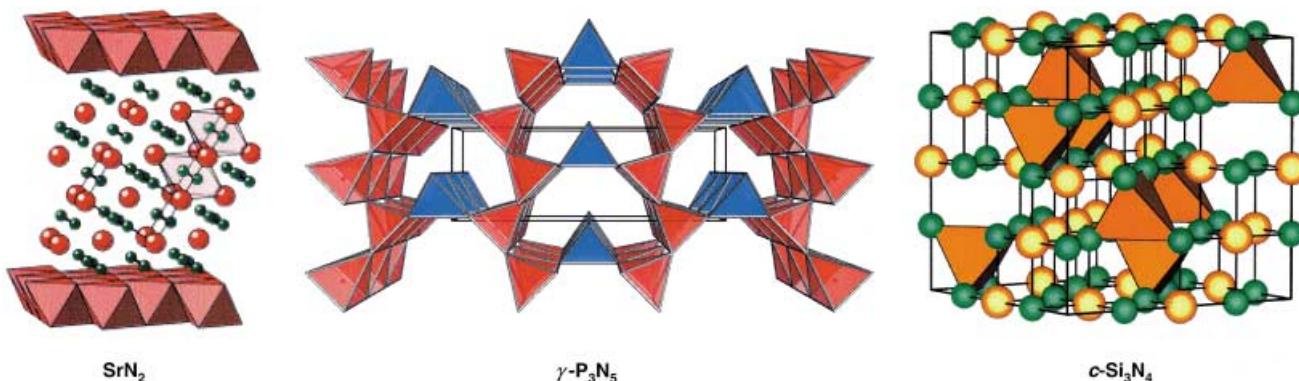


Abbildung 3. Links: Kristallstruktur von  $\text{SrN}_2$ ,<sup>[11]</sup> die Schichten am oberen und unteren Rand sind als  $(\text{N}_2)\text{Sr}_{6/3}$ -Oktaeder wiedergegeben, dazwischen ist eine Kugel-Stab-Darstellung gewählt; rot:  $\text{Sr}^{2+}$ , grün  $\text{N}_2^{2-}$ . Mitte: dreidimensionale Raumnetzstruktur von  $\gamma\text{-P}_3\text{N}_5$ ,<sup>[18]</sup> rot:  $\text{PN}_5$ -Pyramiden, blau:  $\text{PN}_4$ -Tetraeder. Rechts:  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Spinellstruktur;<sup>[24a,b]</sup> grün: N; gelb: oktaedrisch koordiniertes Si; orange:  $\text{SiN}_4$ -Tetraeder.

tionszahl, verknüpft mit einer entsprechenden Volumenabnahme, wurde auch für eine kürzlich entdeckte Hochdruckphase von  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ermittelt (siehe Abschnitt 4). Aus einem  $\beta[\text{Si}_3^{[4]}\text{N}_4^{[3]}]$ -Netzwerk bildet sich dabei bei 12 GPa und 1600 K ein  $\beta[\text{Si}_2^{[6]}\text{Si}^{[4]}\text{N}_4^{[4]}]$ -Netzwerk.

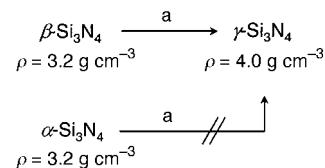
Die Hochdruckphasen von  $\text{Si}_3\text{N}_4$  und  $\text{P}_3\text{N}_5$  bieten sich wegen ihrer Temperaturbeständigkeit, Härte und chemischen Resistenz als neue keramische Werkstoffe an. Ähnliches gilt für verwandte ternäre und multinäre nitridische Hochdruckphasen wie die SiAlON-Spinelle<sup>[19]</sup> und die Nitridophosphate<sup>[20]</sup> sowie möglicherweise auch für die Nitridosilicate und Nitridoborate.

## 4. Spinell- $\text{Si}_3\text{N}_4$ durch Stoßwellen-Experimente

Bis 1999 waren sechs binäre  $\text{EN}_x$ -Phasen der schweren Elemente der vierten Hauptgruppe bekannt:  $\alpha$ - und  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\alpha$ - und  $\beta$ - $\text{Ge}_3\text{N}_4$  sowie  $\alpha$ - und  $\beta$ - $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ . Daneben wurde über einige Subnitride berichtet, die allerdings oft amorph und strukturell schlecht charakterisiert waren, aber dennoch als Funktionswerkstoffe Anwendung finden.<sup>[21]</sup> Außerdem ist eine Vielzahl molekularer  $\text{CN}_x$ -Verbindungen bekannt.<sup>[22]</sup> Die Existenz eines Hartstoffs mit der Summenformel  $\text{C}_3\text{N}_4$ , also eines Kohlenstoff(iv)-nitrids, gilt trotz einiger Berichte über dessen erfolgreiche Synthese noch nicht als gesichert.<sup>[23]</sup>

1999 wurden fast gleichzeitig drei neue nitridische Spinellphasen der Elemente Si, Ge und Sn entdeckt. Während  $c$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  ( $\gamma$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , siehe Abbildung 3, rechts)<sup>[24a,b]</sup> und  $c$ - $\text{Ge}_3\text{N}_4$  ( $\gamma$ - $\text{Ge}_3\text{N}_4$ )<sup>[24c,d]</sup> in Diamantstempelzellen und Multianvil-Presen bei  $p \geq 12$  GPa hergestellt wurden, gelang die Synthese der ersten binären Sn/N-Verbindung  $\text{Sn}_3\text{N}_4$ <sup>[24e]</sup> bei Normaldruck. Wegen der großen Bedeutung<sup>[25]</sup> von  $\beta$ -Siliciumnitrid als keramischer Werkstoff für Schneidwerkzeuge, für Maschinen- und Motorenkomponenten sowie in Elektronikbauteilen wurde der Synthese einer weiteren  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Modifikation enorme Beachtung geschenkt.<sup>[26]</sup> Mit einer etwa 25 % höheren Dichte ( $4.0 \text{ g cm}^{-3}$ ) als bei den vorher bekannten Modifikationen ( $3.2 \text{ g cm}^{-3}$ ) und einem Kompressionsmodul von etwa 310 GPa kommt diese kubische  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Phase für eine Verwendung als Hartstoff in Frage. Für die weitere Untersuchung der Materialeigenschaften und für die Herstellung von Werkstoffen auf  $c$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Basis oder gar für die Erschließung von industriellen Anwendungen sind allerdings Synthesen in größerem Maßstab erforderlich, als dies mit Diamantstempel- oder Multianvil-Presen möglich ist. Mit den in der Industrie zur Diamant- und  $c$ -BN-Synthese derzeit eingesetzten Apparaturen lässt sich ein Druck von etwa 6 GPa erreichen,<sup>[27]</sup> was für die Synthese von  $c$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  nicht ausreicht. Eine Alternative zu statischen Hochdrucksynthesen sind dynamische Verfahren, welche erfolgreich für die Herstellung der Ultrahartstoffe c-BN und Diamant eingesetzt wurden.<sup>[1g,h]</sup>

Bereits kurz nach der erstmaligen Synthese des Spinell-Siliciumnitrids gelang Sekine et al. die Herstellung von  $c$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  in hohen Ausbeuten durch Stoßwellen-Experimente (Schema 3).<sup>[28]</sup> Dabei wurden Submikrometer-Pulver aus reinem  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  oder einer  $\alpha$ -/ $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Mischung mit Kupfer versetzt. Die so hergestellten und in Kupfer- oder Platinhülsen verkapselfen Targets wurden dann mit Stahl- oder



Schema 3. Synthese von  $\gamma$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  aus  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  durch Stoßwellen-Experimente: a) 3000 K, 50 GPa, 1  $\mu\text{s}$ . Die Bildung aus  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  unter gleichen Bedingungen gelingt nicht.

Platinprojektilen beschossen.<sup>[28a]</sup> Durch Variieren der Projektilgeschwindigkeit zwischen 1.5 und 2.1  $\text{km s}^{-1}$  wurden für etwa eine Mikrosekunde Drücke zwischen 12 und 115 GPa und Temperaturen über 3000 K erzeugt. Die Produkte wurden nach Entfernen des Kupfers mit  $\text{HNO}_3$  durch Röntgenstrukturanalyse, TEM und EDX charakterisiert. Bei 50 GPa und 2400 K wurde eine maximale  $c$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Ausbeute von 80 % erzielt! (Bei noch höheren Drücken und Temperaturen zersetzte sich das Siliciumnitrid.) Die Korngöße des so hergestellten  $c$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  lag zwischen 10 und 50 nm. Interessanterweise wurde beobachtet, dass  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  unter diesen Bedingungen nicht in die Spinell-Phase umgewandelt wird. Dies deutet auf eine diffusionslose (martensitische) Umwandlung von  $\beta$ - zu  $c$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  hin.

In einem weiteren Experiment der Arbeitsgruppe um Sekine<sup>[28b]</sup> wurden dichtgesinterte  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Scheiben ( $1 \times 1.2 \times 0.3 \text{ cm}$ ) mit Polycarbonat-, Stahl- und Wolframprojektilen beschossen. Der für die Bildung von  $c$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  erforderliche Minimaldruck von 36 GPa war wesentlich höher als bei den statischen Experimenten, was auf die niedrige Temperatur von nur 460 K zurückzuführen ist. Eine vollständige Umwandlung in die Hochdruckphase war bei einem Maximaldruck von 150 GPa noch nicht erreicht, konnte aber für  $p_{\max} = 180$  GPa extrapoliert werden. Neuere Rechnungen für diesen Druckbereich sagen allerdings die Bildung einer weiteren Hochdruckmodifikation voraus, die der  $\text{CaTi}_2\text{O}_4$ -Struktur ähnelt und  $\text{SiN}_6$ -Prismen sowie  $\text{SiN}_6$ -Oktaeder enthalten soll.<sup>[29]</sup> Jüngste Untersuchungen in einer Diamantstempelzelle zeigen, dass sich bereits bei 34 GPa und Raumtemperatur eine weitere  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Phase bildet:  $\delta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ .<sup>[30]</sup>

Durch eine sorgfältige Vorbereitung und Auswertung der Impakt-Experimente konnte die Druck/Dichte-Funktion (Hugoniot-Kurve) für  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ermittelt werden. Mit diesen Daten wurde mit der Birch-Murnaghan-Zustandsgleichung ein Wert von etwa 300 GPa für den Kompressionsmodul errechnet. Dieses Ergebnis stimmt sowohl mit den theoretischen Voraussagen<sup>[24a]</sup> als auch mit einer kürzlich durchgeföhrten statischen Kompressibilitätsmessung an  $c$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  in einer Diamantstempelzelle gut überein.<sup>[31]</sup>

## 5. Fazit

Dass die Anwendung von Hochdruck sehr nützliche  $\text{EN}_x$ -Verbindungen und -Werkstoffe liefern kann, ist spätestens seit der Entwicklung der Ammoniaksynthese und der Herstellung von  $c$ -BN bekannt. Aber auch heutzutage werden mit Hochdruckverfahren interessante neue Materialien erzeugt: Kniep et al. gelang der Nachweis, dass außer den drei bekannten

homopolyatomaren Stickstoffspezies  $N_2$ ,  $N_3^-$  und  $N_5^+$  auch  $N_2^{2-}$ -Ionen in kondensierter Phase existieren.<sup>[11]</sup> Schnick et al. konnten demonstrieren, dass neben  $PN_4$ -Tetraedern auch tetragonale  $PN_5$ -Pyramiden als Strukturmotive in P/N-Verbindungen auftreten.<sup>[18]</sup> Sekine et al. haben bewiesen, dass sich dynamische Methoden zur Herstellung und Charakterisierung neuer Verbindungen eignen, die mit statischen Methoden nur in sehr geringen Mengen zugänglich sind.<sup>[28]</sup>

Eine weitere Gruppe von  $EN_x$ -Hochdruckphasen der Hauptgruppenelemente bilden die Nitride AlN, GaN und InN mit Kochsalzstruktur.<sup>[32]</sup> Diese Phasen sind wegen der enormen Bedeutung der entsprechenden Wurzit-Phasen in der Halbleiterforschung interessant, und es ist erstaunlich, dass bislang wenig über diese Materialien berichtet wurde.<sup>[32]</sup>

Natürlich sind die faszinierenden Ergebnisse, die in letzter Zeit durch Hochdruckexperimente erzielt wurden, nicht auf binäre Stickstoffverbindungen der Hauptgruppenelemente beschränkt. So gelangen vor kurzem die strukturelle Charakterisierung einer bei 3–5 GPa hergestellten graphitischen  $BC_2N$ -Modifikation<sup>[33]</sup> und die Synthese einer diamantartigen  $BC_2N$ -Phase in einer Multianvil-Presse bei 18 GPa und 2200 K.<sup>[34]</sup> Diese erste kubische B/C/N-Phase ist das zweithärtteste Material nach Diamant.

Bei Hochdruckexperimenten in Diamantstempelzellen erhielt man kürzlich auch für „einfache“ Verbindungen wie elementaren Stickstoff, elementaren Kohlenstoff in Form von Fullerenen oder Kohlendioxid Aufsehen erregende Ergebnisse. So gelang bei einem Druck von 140 GPa die Synthese von polymerem  $N_2$ , das bei Normaldruck bis 100 K stabil ist.<sup>[35]</sup> In ähnlicher Weise kann man  $CO_2$  bei >35 GPa und 1800 K in einen Feststoff mit Tridymit-ähnlicher  $SiO_2$ -Struktur umwandeln, der sich bei Raumtemperatur bis zu einem Druck von 1 GPa nachweisen lässt.<sup>[36]</sup> Fullerenen lassen sich je nach  $p/T$ -Bedingungen in ein-, zwei- oder dreidimensionale (z.T. kristalline) Polymere umwandeln,<sup>[37]</sup> die sich u.a. durch interessante magnetische Eigenschaften auszeichnen.<sup>[38]</sup>

Die hier präsentierten Beispiele zeigen, wie nützlich Hochdruckmethoden in der präparativen Chemie sein können und dass sich der damit verbundene zusätzliche Aufwand durchaus lohnen kann. Bei einer größeren Verbreitung wird der zunehmende Einsatz von Hochdrucktechniken auch in Zukunft interessante und nützliche neue Materialien zu Tage fördern.

*Der Autor dankt R. Riedel (TU Darmstadt) und F. F. Lange (UCSB) für die großzügige Förderung sowie A. Zerr (TU Darmstadt), S. Buhre (Universität Frankfurt), U. Hornemann (Freiburg), B. Poe (Universität Bayreuth) und P. McNutt (Rockland Research Inc.) für die Informationen über Anwendungen und Kosten der verschiedenen Hochdrucktechniken. Weiterhin dankt der Autor U. Schwarz, G. Auffermann und R. Kniep (MPI für Chemische Physik fester Stoffe, Dresden), W. Schnick (Ludwig-Maximilians-Universität München), A. Simon (MPI für Festkörperforschung, Stuttgart) sowie P. Kroll (RWTH Aachen) für kritische Anmerkungen zum Manuscript und für die Bereitstellung unveröffentlichter Daten. Finanzielle Unterstützung gewährte die Alexander von Humboldt-Stiftung (Feodor Lynen-Stipendium), die Deutsche*

*Forschungsgemeinschaft und der Fonds der Chemischen Industrie.*

Eingegangen am 20. Juni 2001 [M1520]

- [1] Siehe z.B.: a) *Inorganic High Pressure Chemistry* (Hrsg.: R. van El-dik), Elsevier, Amsterdam, **1986**; b) J. Jurzak, B. Baranowski, *High Pressure Chemical Synthesis*, Elsevier, Amsterdam, **1989**; c) *High-Pressure Techniques in Chemistry and Physics—A Practical Approach* (Hrsg.: W. B. Holzapfel, N. S. Isaacs), Oxford University Press, Oxford, **1997**; d) D. C. Rubie, *Phase Transitions* **1999**, *68*, 431–451; e) R. Boehler, *Hyperfine Interact.* **2000**, *128*, 307–321; f) A. Zerr, G. Sergiou, R. Boehler in *Handbook of Ceramics and Hard Materials*, Bd. 1 (Hrsg.: R. Riedel), Wiley-VCH, Weinheim, **2000**, S. 41–65; g) *High-Pressure Shock Compression of Solids* (Hrsg.: J. R. Asay, M. Shahinpoor), Springer, New York, **1993**; h) R. A. Graham, *Solids under High-Pressure Shock Compression*, Springer, New York, **1993**, zit. Lit.
- [2] Siehe z.B.: a) *Chemical Synthesis Using Supercritical Fluids* (Hrsg.: P. G. Jessop, W. Leitner), Wiley-VCH, Weinheim, **1999**; b) W. H. Hauthal, *Chemosphere* **2001**, *43*, 123–135; c) S. L. Wells, J. DeSimone, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 534–544; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 518–527; d) „Supercritical Fluids: Fundamentals and Applications“: *NATO ASI Ser. Ser. E* **2000**, *366*; e) D. Bröll, C. Kaul, A. Krämer, P. Krammer, T. Richter, M. Jung, H. Vogel, P. Zehner, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3180–3196; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2999–3014.
- [3] a) J. S. Schilling, *J. Phys. Chem. Solids* **1998**, *59*, 553–568; b) J. S. Schilling, *Hyperfine Interact.* **2000**, *128*, 3–27; c) P. F. McMillan, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1999**, *4*, 171–178; d) J. V. Badding, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1998**, *28*, 631–658; e) R. J. Hemley, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2000**, *51*, 763–800.
- [4] a) R. Kniep, *Pure Appl. Chem.* **1997**, *69*, 185–191; b) R. Niewa, F. J. DiSalvo, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 2733–2752; c) D. H. Gregory, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 259–270.
- [5] Übersicht: W. Hesse, M. Jansen, W. Schnick, *Prog. Solid State Chem.* **1989**, *19*, 47–110.
- [6] Übersicht: M. D. Fryzuk, S. A. Johnson, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 200–202, 379–409.
- [7] Y. Shiraki, T. Shimada, K. F. Komatsu, *J. Appl. Phys.* **1972**, *43*, 710–718.
- [8] a) S. M. Ariya, E. A. Prokofyeva, *Sb. Statei Obshch. Khim.* **1953**, *1*, 9–18 (*Chem. Zentralbl.* **1956**, 14290); b) S. M. Ariya, E. A. Prokofyeva, *Zh. Obshch. Khim.* **1955**, *25*, 849–851; *J. Gen. Chem.* **1955**, *25*, 813–815.
- [9] a) K.-H. Linke, K. Schröder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1975**, *413*, 165–170; b) S. Salot, J. C. Warf, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 1776–1778, zit. Lit.
- [10] a) D. H. Gregory, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *215*, 301–345; b) J. Gaude, P. L'Hardion, Y. Laurent, J. Lang, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* **1972**, *95*, 56–60; c) N. E. Brese, M. O'Keeffe, *J. Solid State Chem.* **1990**, *87*, 134–140; d) H. Kirschner, G. Kelz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, *494*, 203–206.
- [11] G. Auffermann, Yu. Prots, R. Kniep, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 565–567; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 547–548.
- [12] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 79. Aufl., CRC, Boca Raton, **1998**, S. 9–21.
- [13] a) P. Kroll, RWTH Aachen, persönliche Mitteilung: QCISD-6-311 + G\*-Rechnungen für Singulett- $N_2^{2-}$ ; b) eine Literaturrecherche ergab, dass offenbar noch keine theoretischen Arbeiten über das  $N_2^{2-}$ -Ion veröffentlicht wurden. Dies ist angesichts der Bedeutung von Stickstoffverbindungen und des zu  $N_2^{2-}$  isoelektronischen Disauerstoffs in der Atmosphärenchemie erstaunlich.
- [14] G. V. Vajenine, G. Auffermann, Yu. Prots, W. Schnelle, R. K. Kremer, A. Simon, R. Kniep, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4866–4870.
- [15] W. Schnick, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 846–858; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 806–818.
- [16] a) O. J. Scherer, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 177–178; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 170–171; b) K. Seppelt, *Chemtracts: Inorg. Chem.* **1998**, *11*, 314–318.
- [17] a) S. Horstmann, E. Irran, W. Schnick, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1938–1940; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1873–1875; b) S. Horstmann, E. Irran, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 620–628.

- [18] K. Landskron, H. Huppertz, J. Senker, W. Schnick, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2713–2716; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2643–2645.
- [19] M. Schwarz, B. Poe, A. Zerr, E. Kroke, R. Riedel, I.-W. Chen, *Angew. Chem.*, angenommen.
- [20] a) K. Landskron, W. Schnick, *J. Solid State Chem.* **2001**, *156*, 390–393; b) K. Landskron, E. Irran, W. Schnick, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 248–253.
- [21] a) Si/N: O. N. Carlson, *Bull. Alloy Phase Diagrams* **1990**, *11*, 569–73, zit. Lit.; b) Ge/N: A. R. Zanatta, R. Landers, S. G. C. de Castro, G. G. Kleiman, I. Chambouleyron, *AIP Conf. Proc.* **1996**, *378*, 305–309; c) Sn/N: B. J. Neudecker, R. A. Zuhr, *Proc. Electrochem. Soc.* **1999**, *99-24*, 295–304; d) Pb/N: M. Strammler, J. E. Abel, J. V. R. Kaufman, *Nature* **1960**, *185*, 456–458.
- [22] Übersichten: a) E. Fischer, *Z. Chem.* **1968**, *8*, 280–291; b) N. S. Zerfirov, D. I. Makhon'kov, *Russ. Chem. Rev.* **1980**, *49*, 337–356; c) R. P. Subrayan, P. G. Rasmussen, *Trends Polym. Sci.* **1995**, *5*, 165–172.
- [23] Neuere Übersichten: a) T. Malkow, *Mater. Sci. Eng. A* **2001**, *302*, 311–324; b) S. Matsumoto, E.-Q. Xie, F. Izumi, *Diamond Relat. Mater.* **1999**, *8*, 1175–1182; Erratum: S. Matsumoto, E.-Q. Xie, F. Izumi, *Diamond Relat. Mater.* **2000**, *9*, 94–95; c) L. R. Shaginiany, *Powder Metall. Met. Ceram.* **1999**, *37*, 648–658; d) V. J. Badding, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 877–886; e) S. Muhl, J. M. Méndez, *Diamond Relat. Mater.* **1999**, *8*, 1809–1830.
- [24] *c-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>*: a) A. Zerr, G. Miehe, G. Serghiou, M. Schwarz, E. Kroke, R. Riedel, H. Fueß, P. Kroll, R. Boehler, *Nature* **1999**, *400*, 340–343; b) M. Schwarz, G. Miehe, A. Zerr, E. Kroke, B. T. Poe, H. Fuess, R. Riedel, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 883–887; c) Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: c) G. Serghiou, G. Miehe, O. Tschauner, A. Zerr, R. Boehler, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 4659–4661; d) K. Leinenweber, M. O'Keeffe, M. Somayazulu, H. Hubert, P. F. McMillan, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3076–3078; Sn<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: e) N. Scotti, W. Kockelmann, J. Senker, S. Traßel, H. Jacobs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1435–1439.
- [25] Übersicht: F. L. Riley, *J. Am. Ceram. Soc.* **2000**, *83*, 245–265.
- [26] Siehe z. B.: a) R. J. Brook, *Nature* **1999**, *400*, 312–313; b) W. Schnick, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3511–3512; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3309–3310; c) A. Rosenflanz, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2000**, *4*, 453–459.
- [27] I. Sigalas, De Beers Industrial Diamonds, Südafrika, persönliche Mitteilung.
- [28] a) T. Sekine, H. He, T. Kobayashi, M. Zhang, F. Xu, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *76*, 3706–3708; b) H. He, T. Sekine, T. Kobayashi, H. Hirosaki, I. Suzuki, *Phys. Rev. B* **2000**, *62*, 11412–11417.
- [29] P. Kroll, J. von Appen, *Phys. Status Solidi B* **2001**, *226*, R6–R7.
- [30] A. Zerr, *Phys. Status Solidi B* **2001**, *227*, R4–R6.
- [31] A. Zerr, M. Kempf, M. Schwarz, E. Kroke, M. Göken, R. Boehler, R. Riedel, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- [32] G. J. Ackland, *Rep. Prog. Phys.* **2001**, *64*, 483–516, zit. Lit.
- [33] J. P. Nicolich, F. Hofer, G. Brey, R. Riedel, *J. Am. Ceram. Soc.* **2001**, *84*, 279–282.
- [34] V. L. Solozhenko, D. Andrault, G. Fiquet, M. Mezouar, D. C. Rubie, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 1385–1387.
- [35] M. I. Eremets, R. J. Hemley, H. Mao, E. Gregoryanz, *Nature* **2001**, *411*, 170–174.
- [36] a) V. Iota, C. S. Yoo, H. Cynn, *Science* **1999**, *283*, 1510–1513; b) V. Iota, C. S. Yoo, *Phys. Status Solidi B* **2001**, *223*, 427–433.
- [37] B. Sundqvist, *Adv. Phys.* **1999**, *48*, 1–134.
- [38] T. L. Makarova, B. Sundqvist, R. Höhne, P. Esquinazi, Y. Kopelevich, P. Scharff, V. A. Davydov, L. S. Kashevskaya, A. V. Rakhmanina, *Nature* **2001**, *413*, 716–718.