

Nitridosilicate und Oxonitridosilicate: von keramischen Materialien zu struktureller und funktioneller Diversität

Martin Zeuner, Sandro Pagano und Wolfgang Schnick*

Stichwörter:

Festkörperstrukturen ·
Keramische Materialien ·
Lumineszenz · Nitridosilicate

In memoriam Friedrich Liebau



Silicate sind eine der wichtigsten Verbindungsklassen auf diesem Planeten, und mehr als 1000 Vertreter wurden im Mineralreich bereits identifiziert. Zusätzlich wurden auch mehrere hundert künstliche Silicate synthetisiert. Der Ersatz von Sauerstoff durch Stickstoff führt zur strukturell vielseitigen Klasse der Nitridosilicate. Siliciumnitrid, eines der wichtigsten nichtoxidischen keramischen Materialien, ist die binäre Stammverbindung der Nitridosilicate, und sie symbolisiert die inhärenten Materialeigenschaften dieser Verbindungen. Allerdings ist eine breite systematische Erforschung der Nitridosilicate erst in den letzten Dekaden erfolgt. Mittlerweile haben diese und verwandte Verbindungen ein bemerkenswertes Ausmaß an industrieller Anwendung erreicht. Dieser Aufsatz illustriert jüngste Fortschritte bei der Synthese, der Aufklärung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen und den Anwendungen von Nitridosilicaten, Oxonitridosilicaten und den verwandten SiAlONen.

Aus dem Inhalt

1. Einführung	7899
2. Synthesestrategien	7900
3. 1D-Nitridosilicate	7902
4. 2D-Nitridosilicate	7903
5. 3D-Nitridosilicate	7904
6. Chemische Bindung in Nitridosilicaten	7911
7. Materialeigenschaften	7912
8. Ausblick	7916

1. Einführung

Silicate kommen auf der Erde häufiger vor als jede andere Verbindungsklasse. Der Grund dafür ist, dass Silicium und Sauerstoff, bezogen auf Erdkruste und Erdmantel, die bei weitem häufigsten chemischen Elemente sind und dort ungefähr drei Viertel der Masse ausmachen. Silicate wie Enstatit, Quarz oder Plagioklas kommen weit häufiger vor als die meisten anderen Minerale.^[1,2] Menschliche Errungenschaften wie Keramik, Glas, Porzellan, Zement und Beton, aber auch moderne mikro- und mesoporöse Silicatmaterialien sind ein Symbol der kulturellen, technischen und wissenschaftlichen Entwicklung auf unserem Planeten. Sogar der Ursprung des Lebens kann möglicherweise auf die Selbstorganisation von Biomolekülen auf Silicatoberflächen zurückverfolgt werden.^[3,4]

Bis in die 1950er Jahre beschränkte sich die Silicatchemie auf das Variieren komplexer Si/O-Teilstrukturen und deren Dimensionalität sowie auf den Austausch der elektropositiven Gegenionen. Im Jahre 1953 verfolgten Juza et al. die Idee einer Oxometallat-analogen Chemie der Nitridometallate und begründeten damit das Gebiet der Nitridosilicate anhand von Studien am quasi-binären System $\text{Li}_3\text{N-Si}_3\text{N}_4$.^[5] Allerdings waren – im Vergleich zur großen und vielfältigen Klasse der Oxide – Nitride über mehrere Jahrzehnte nur von untergeordneter wissenschaftlicher und technischer Bedeutung. Dann beschleunigte der zunehmende technologische Einfluss moderner nichtoxidischer Materialien das Interesse an Hochleistungskeramiken wie Siliciumnitrid (Si_3N_4) oder Aluminiumnitrid (AlN).^[6–8] In den frühen 1970er Jahren führte der teilweise Ersatz von Si durch Al und von N durch O in Si_3N_4 durch Oyama und Jack zur Entdeckung der SiAlONe.^[9,10] Allerdings dauerte es bis in die späten 1980er Jahre, bevor mit der Entwicklung eines breiten präparativen Zugangs für die Synthese der vielfältigen Klasse der Nitridosilicate begonnen werden konnte.^[7]

Im Allgemeinen kommen Nitridosilicate nicht in der Natur vor. Dies ist eine direkte Folge des hohen Sauerstoffpartialdrucks und der Allgegenwart von Wasser auf unserem Planeten. Darüber hinaus sind die meisten festen Oxide stabiler als Nitride, weil chemische Bindungen zu Stickstoff typischerweise labiler sind als Bindungen zu Sauerstoff. Bindungen zu Stickstoff können daher in Gegenwart von Wasser leicht hydrolysieren, sofern nicht ein hoher Kondensationsgrad innerhalb des Nitrids diese Dissoziation kinetisch hemmt.^[7] Das einzige natürlich vorkommende (Oxo)nitridosilicatmineral ist Sinoit, $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, das aber gewöhnlich meteoritischen Ursprungs ist.^[11,12] Diese Beobachtung könnte ein Hinweis darauf sein, dass Planeten oder Asteroiden existieren, die – aufgrund eines höheren Stickstoffpartialdrucks sowie der Abwesenheit von Sauerstoff – hauptsächlich aus Nitridosilicaten und/oder Oxonitridosilicaten aufgebaut sind.^[2]

Die Herstellung von synthetischen Nitridosilicaten bedeutet sehr viel mehr als nur der einfache Ersatz von O durch N in klassischen (Oxo)silicaten, denn die Einführung von Stickstoff führt zu beträchtlich erweiterten strukturellen Möglichkeiten. Oxosilicate und Nitridosilicate sind aus kondensierten $[\text{SiO}_4]$ - bzw. $[\text{SiN}_4]$ -Tetraedern aufgebaut. Verglichen mit Sauerstoff in klassischen (Oxo)silicaten zeigt Stickstoff in Nitridosilicaten jedoch vielfältigere Vernetzungsmuster. Während Sauerstoff nur terminal (bezeichnet als $\text{O}^{[1]}$) oder einfach verbrückend ($\text{O}^{[2]}$) an Si binden kann, kommt Stickstoff als $\text{N}^{[1]}$, $\text{N}^{[2]}$, $\text{N}^{[3]}$ und sogar ammoniumartig als $\text{N}^{[4]}$ vor und kann bis zu vier benachbarte Si-Tetraeder verknüpfen.

[*] Dr. M. Zeuner, Dr. S. Pagano, Prof. Dr. W. Schnick
Ludwig-Maximilians-Universität, Lehrstuhl für Anorganische Festkörperchemie, Department Chemie
Butenandtstraße 5–13 (D), 81377 München (Deutschland)
Fax: (+49) 89-2180-77440
E-Mail: wolfgang.schnick@uni-muenchen.de
Homepage: <http://www.cup.uni-muenchen.de/ac/schnick/>

fen.^[13] Darüber hinaus können in Nitridosilicaten die $[\text{SiN}_4]$ -Tetraeder über gemeinsame Ecken und Kanten verknüpfen,^[13] während Oxosilicate fast ausschließlich eckenverknüpfte $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder aufweisen. Die einzige Ausnahme, über die berichtet wurde, ist faseriges SiO_2 , dessen Existenz bisher nicht zweifelsfrei bewiesen wurde.^[14] Eine andere wichtige Konsequenz aus dem O/N-Austausch in Silicaten ist der beträchtlich erweiterte Bereich des Kondensationsgrades κ , d.h. des molaren Verhältnisses $\text{Si}:(\text{O},\text{N})$. Der niedrigste Wert von $\kappa = 1/4$ entspricht den nichtkondensierten tetraedrischen Anionen $[\text{SiO}_4]^{4-}$ und $[\text{SiN}_4]^{8-}$, während der höchste Wert von den binären Spezies SiO_2 ($\kappa = 1/2$) bzw. Si_3N_4 ($\kappa = 3/4$) erreicht wird. In der Silicatchemie scheinen höhere κ -Werte nicht möglich, denn dies würde kationische Silicat-Teilstrukturen bedingen, die jedoch nie beobachtet wurden.^[1,2,7,13] Außerdem kann in Silicaten der Austausch von O durch N von einem Ersatz von Si durch Al begleitet sein, wobei die so genannten SiAlONe entstehen (Oxonitridalumosilicate), die in Analogie zu den Silicaten aus $[\text{TX}_4]$ -Tetraedern aufgebaut sind ($\text{T} = \text{Al}, \text{Si}$ und $\text{X} = \text{O}, \text{N}$). Von einem systematischen Standpunkt aus betrachtet bilden die SiAlONe eine übergeordnete Verbindungsklasse und Oxosilicate, Nitridosilicate, Oxonitridosilicate und Nitridoalumosilicate sind Untergruppen davon. Folglich könnte die vielseitige Gruppe der Oxosilicate so aufgefasst werden, dass sie nurmehr eine Untergruppe der noch vielfältigeren Klasse der SiAlONe darstellt.

Erst kürzlich wurden Eu^{2+} -dotierte Nitridosilicate und Oxonitridosilicate als hocheffiziente optische Materialien für leuchtstoffkonvertierte Leuchtdioden (pc-LEDs; phosphor-converted light-emitting diodes) auf der Basis von GaN-Hochleistungs-LEDs eingeführt. Diese Funktionseinheiten haben das Potenzial, sowohl Glüh- als auch Fluoreszenzlampen zu ersetzen, demzufolge sich ein gewaltiges Energie-sparpotenzial ergibt.^[15]

Verglichen mit den Oxosilicaten können die Strukturen der Nitridosilicate, Oxonitridosilicate und SiAlONe noch deutlich komplexer und vielfältiger sein. Daher verwenden wir in diesem Aufsatz den Kondensationsgrad und die Dimensionalität der (Oxo)nitridosilicat-Teilstrukturen als Kriterien zur Kategorisierung dieser Verbindungen. Der Schwerpunkt des Aufsatzes liegt dabei auf neueren Fortschritten in der Synthese und dem Verständnis der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen sowie den Anwendungen dieser faszinierenden Materialklasse.

2. Synthesestrategien

Die binäre Stammverbindung der Nitridosilicate ist Siliciumnitrid (Si_3N_4).^[7] Aufgrund seiner ausgezeichneten thermischen, mechanischen und chemischen Stabilität – zusammen mit einer niedrigen Dichte – hat Si_3N_4 eine große Bedeutung für die Entwicklung von keramischen Hochleistungsmaterialien. Unter anderem wird Si_3N_4 als Substrat für Halbleiter und als Hochtemperaturkeramik für Ventilstößel, Turbolader und andere hitzebeständige Materialien verwendet.^[7,16] Durch Dotierung mit Seltenerd-Ionen können die mechanischen Eigenschaften von Siliciumnitrid-Keramiken noch weiter verbessert werden.^[17–19]

Über lange Zeit ist Si_3N_4 nicht als Ausgangsverbindung für die Synthese von multinären Nitriden genutzt worden. Eine vielseitige Chemie – vergleichbar mit der Chemie oxidischer Borate, Silicate oder Phosphate –, die sich durch den formalen Austausch von Sauerstoff durch Stickstoff ableitet, ist erst in den späten 1980er Jahren entwickelt worden.^[7,13] Der wichtigste Grund für das fehlende Wissen über multinäre Nitridosilicate war die hohe chemische und thermische Stabilität von Si_3N_4 . Auf der einen Seite ist diese Reaktions-trägheit eine wichtige Voraussetzung für den Einsatz in Hochtemperatur- und Hochleistungsmaterialien, andererseits scheint diese fehlende Reaktivität eine Verwendung als Ausgangsverbindung in der chemischen Synthese deutlich zu behindern.

2.1. Hochtemperaturreaktionen

(Oxo)nitridosilicate können durch ein breites Spektrum von Verfahren synthetisiert werden. Zum Beispiel wurden MgSiN_2 durch Reaktion der binären Nitride, MnSiN_2 aus metallischem Mn und SESi_3N_5 ($\text{SE} = \text{Seltenerdelement}$) durch Nitridierung zweiphasiger Legierungen der Zusammensetzung SESi_3 dargestellt. Häufig wurden diese klassischen Reaktionen bei erhöhten Temperaturen im Bereich 1550–1750 °C durchgeführt; allerdings haben Siliciumnitrid (Si_3N_4) und auch die Seltenerd-nitride aufgrund von niedrigen Interdiffusionskoeffizienten in Festkörperreaktionen nur eine geringe chemische Reaktivität.^[20] Daher mussten Zugänge für die Synthese von ternären und multinären (Oxo)nitridosilicaten entwickelt werden, die ohne die Verwendung binärer Nitride auskommen und stattdessen auf der Umsetzung der reinen Metalle mit Siliciumdiimid ($\text{Si}(\text{NH})_2$) beruhen. Diese

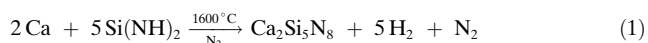


Wolfgang Schnick, geboren 1957, studierte Chemie in Hannover und promovierte dort 1986 bei Martin Jansen. Nach einem Postdoc-Aufenthalt am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart habilitierte er 1992 an der Universität Bonn. 1993 folgte er einem Ruf an die Universität Bayreuth. Seit 1998 ist er Professor für anorganische Festkörperchemie an der LMU München, wo er zurzeit als Direktor dem Department Chemie vorsteht.



Martin Zeuner, geboren 1981 in München, studierte Chemie an der LMU München und promovierte dort 2009 bei Wolfgang Schnick mit einer Arbeit über molekulare „Precursoren“ und die Festkörpersynthese von Nitridosilicat-Leuchtstoffen für LED-Anwendungen. Er leitete die LED-Forscherguppe innerhalb der Arbeitsgruppe Schnick, bevor er in eine Anstellung in der chemischen Industrie wechselte.

Route erwies sich als erfolgreich für die Synthese einer Vielzahl von Nitridosilicaten.^[13] Siliciumdiimid ist eine amorphe und relativ undefinierte, aber reaktive Verbindung, die bei Temperaturen über 900 °C in amorphes Si₃N₄ umgewandelt wird. Si(NH)₂ wird durch Ammonolyse von SiCl₄ synthetisiert und ist eine wichtige Vorstufe für die technische Herstellung von Si₃N₄-Keramiken.^[6] Die Reaktion mit Si(NH)₂ entspricht dem Auflösen eines elektropositiven Metalls in der nitridoanalogen, polymeren „Säure“ Si(NH)₂ unter H₂-Entwicklung. Infolge eines zunehmenden Kondensationsgrades wird Ammoniak als Nebenprodukt gebildet, das bei Reaktionstemperaturen über 1000 °C zu Wasserstoff und Stickstoff dissoziiert [Gl. (1)]. In mehreren Fällen erhöht sich der Kondensationsgrad κ (d.h. das molare Verhältnis Si:N), und es entstehen dabei hochkondensierte Nitridosilicate (Si:N > 1:2).



Es gibt allerdings auch Anzeichen, dass zunächst eine Nitridierung der eingesetzten Metalle stattfindet und anschließend eine Reaktion mit Siliciumnitrid folgt, das durch thermische Behandlung von Siliciumdiimid gebildet wurde. Da gleichwohl zwei binäre Nitride in situ gebildet werden, sind beide genügend reaktiv für die anschließende Bildung des gewünschten ternären Nitridosilicats. Eine mögliche Einschränkung dieses Ansatzes stellt der niedrige Siedepunkt von Alkalimetallen dar, die zudem keine stabilen binären Nitride bilden (wie Na, K, Rb, Cs). Sofern offene Reaktionssysteme verwendet werden, darf deshalb der Siedepunkt des Metalls nicht zu niedrig sein. Andernfalls würde das Metall verdampfen, bevor die Reaktion mit Siliciumdiimid begonnen hat. Ähnlich wie für die Bildung von Si₃N₄-Whisker wurden für die Bildung von Nitridosilicaten drei Mechanismen vorgeschlagen,^[20] gasförmig-fest (vapor–solid, VS),^[21] gasförmig-flüssig-fest (vapor–liquid–solid, VLS)^[22] oder flüssig-fest (liquid–solid, LS).

Ein speziell entwickelter Hochfrequenzofen, der ein induktives Heizen der Reaktionstiegel erlaubt, erweist sich in diesen Reaktionen als vorzüglich geeignet, um hohe Ausbeuten und Reinheiten zu erzielen (Abbildung 1). Durch diese Prozedur sind präparative Mengen an Nitridosilicaten in Form grobkristalliner einphasiger Produkte in kurzen Reaktionszeiten zugänglich. Diese Technik erlaubt ein sehr schnelles Heizen sowie hohe Abkühlraten (> 200 °C min⁻¹) der Hochtemperaturprodukte. Bei der Wahl des Tiegelma-

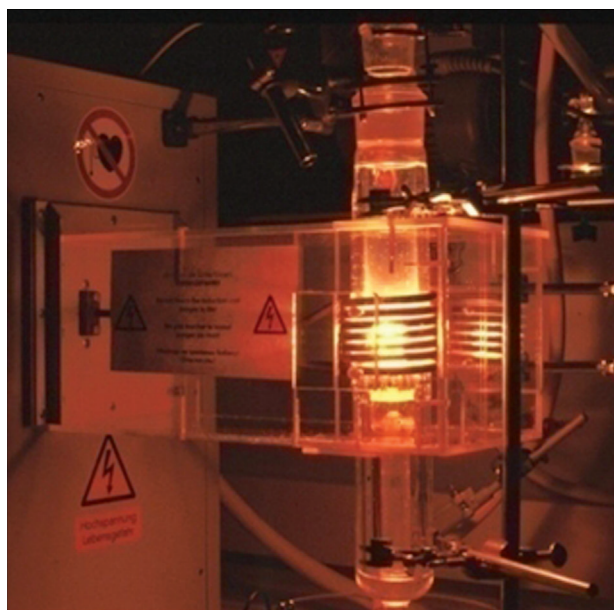


Abbildung 1. Hochfrequenzofen während des induktiven Heizens eines Wolframtiegels.

terials (z.B. Wolfram, Tantal oder Graphit) müssen spezifische Eigenschaften, wie chemische Stabilität und elektrische Leitfähigkeit bei hohen Temperaturen, bedacht werden. Andere Syntheseansätze wurden ebenfalls beschrieben, zum Beispiel ist die Herstellung von Sr₂Si₅N₈ bei Temperaturen von 1400–1500 °C durch carbothermische Reduktion und Nitridierung (CRN) von Oxiden möglich.^[23] Allerdings verbleibt bei der CRN-Methode eine beträchtliche Menge Kohlenstoff in den synthetisierten Produkten, was die Materialeigenschaften beeinflussen kann.

2.2. „Flux“-Methoden und „Precursor“-Strategien

In jüngster Zeit wurden neuartige Wege zur Synthese von (Oxo)nitridosilicaten bei niedrigeren Temperaturen (< 1200 °C) beschrieben. Ein Verfahren mit metallischem Natrium als Flussmittel ermöglichte die Herstellung von Ba₅Si₂N₆ bei überraschend niedrigen Temperaturen (ca. 760 °C).^[24] Die Verwendung von flüssigem Natrium als Flussmittel und die Zersetzung von Natriumazid als Stickstoffquelle führten ebenfalls zur Synthese und Strukturaufklärung der Nitridosilicate MSiN₂ (M = Ca, Sr, Ba).^[25] Einschränkungen dieser Methode ergeben sich durch den Siedepunkt der Metallschmelze oder durch den nötigen Einsatz geschlossener Reaktionssysteme (wie Tantalampullen), was eine Prozessführung in größerem Maßstab erschwert. Eine modifizierte „Flux“-Methode zur Synthese von Nitridosilicaten, die auf flüssigem Lithium basiert, wurde ebenfalls beschrieben. Die Reaktionen wurden in geschlossenen Tantalampullen bei Temperaturen von ungefähr 900 °C durchgeführt. Die Fähigkeit von flüssigem Lithium, eine Vielzahl von Metallen,^[26] anorganischen Salzen und sogar komplexen Anionen wie [CN₂]²⁻^[27] zu lösen, öffnete den Zugang zu einer



Sandro Pagano, geboren 1981 in München, studierte Chemie an der LMU München und promovierte dort 2009 bei Wolfgang Schnick mit einer Arbeit über metallorganische „Precursoren“, die zu neuartigen Ansätzen für die Synthese von Nitridosilicaten führte. Seit Mitte 2010 arbeitet er in der chemischen Industrie.

Reihe neuartiger Nitridosilicate.^[28,29] Bei der Synthese von Nitriden in flüssigen Alkalimetallen scheint die beträchtliche Löslichkeit von Stickstoff, die sich durch Zusätze von Erdalkalimetallen sogar noch steigern lässt, entscheidend zu sein.^[28]

Zur Herstellung der binären Nitride AlN und GaN kamen Ammonothermalsynthesen bei niedrigen Temperaturen (500–700 °C) zum Einsatz,^[30–32] während vergleichbare Niedertemperatursynthesen multinärer Nitridosilicate kaum erforscht wurden. Kürzlich wurde CaAlSiN_3 bei 500–800 °C synthetisiert, ausgehend von einer vorab synthetisierten CaAlSi-Legierung durch Reaktion in überkritischem Ammoniak und anschließendes Tempern. Optimierte Ausbeuten wurden durch Zusatz von NaNH_2 als Mineralisator erzielt.^[33]

„Precursor“-Methoden haben in der Synthese von Nitridosilicaten zunehmend Bedeutung erlangt. Die Reaktion der mikrokristallinen Metallamide $\text{M}(\text{NH}_2)_2$ ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Eu}$) mit Siliciumdiimid lieferte $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ bei Temperaturen von nur 1150 °C.^[34] Die $\text{M}(\text{NH}_2)_2$ -Vorstufen wurden zuvor durch Reaktion des entsprechenden Metalls in überkritischem Ammoniak synthetisiert. Die Amide erwiesen sich aufgrund ihrer hohen Reaktivität und leichten thermischen Zersetzbarkeit – sie liefern ausschließlich Metallnitride und -imide – als exzellente Ausgangsverbindungen für die Synthese von Nitridosilicaten. Darüber hinaus ermöglicht das Ammonothermialverfahren die Eintopfsynthese von Nitridosilicaten.^[35] Mithilfe dieser „Tiefemperatur“-Ansätze konnten außerdem wichtige Einflüsse auf die Materialeigenschaften aufgedeckt werden (z. B. Partikelgröße und -morphologie).^[33–35]

3. 1D-Nitridosilicate

Für das System $\text{Li}_3\text{N}-\text{Si}_3\text{N}_4$ wurde eine Vielzahl an Phasen postuliert, z. B. LiSi_2N_3 ,^[36,37] Li_2SiN_2 ,^[37–39] Li_3SiN_3 ,^[5,40] Li_8SiN_4 ,^[37,39] $\text{Li}_{18}\text{Si}_3\text{N}_{10}$ und $\text{Li}_{21}\text{Si}_3\text{N}_{11}$.^[39] Was die Strukturen betrifft, sind ternäre Lithiumnitridosilicate unvollständig charakterisiert, mit Ausnahme von LiSi_2N_3 ^[36] und Li_2SiN_2 ^[38] (siehe Abschnitt 5.1). Lithiumnitridosilicate sind Lithiumionenleiter (siehe Abschnitt 7.3), Li_8SiN_4 zeigt die bislang höchste Lithiumionenleitfähigkeit in dieser Gruppe von Verbindungen.^[39] Der Grund für die hohe Leitfähigkeit ist, dass Li_8SiN_4 nichtkondensierte $[\text{SiN}_4]^{8-}$ -Tetraeder vom Orthosilicat-Typ enthält.^[37,39] Für diese Verbindung sind jedoch keine ausreichenden Strukturdaten verfügbar. Tatsächlich enthält das einzige bekannte (Oxo)nitridosilicat vom Orthosilicat-Typ $[\text{SiN}_3\text{O}]^{7-}$ -Ionen.^[41,42] Folglich repräsentieren Gruppensilicate mit kantenverknüpften $[\text{Si}_2\text{N}_6]^{10-}$ -Doppeltetraedern (Abbildung 2 a) den niedrigsten Kondensationsgrad, der bisher durch Einkristall-Röntgenbeugung an reinen Nitridosilicaten untersucht wurde. Analoge Anionen wurden in $\text{Ca}_5\text{Si}_2\text{N}_6$, $\text{Ca}_7[\text{NbSi}_2\text{N}_9]$,^[43] $\text{Ba}_5\text{Si}_2\text{N}_6$ ^[24] und $\text{Li}_4\text{M}_3\text{Si}_2\text{N}_6$ mit $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$ ^[28,44] gefunden. Ganz anders als bei den Oxosilicaten sind kantenverknüpfte $[\text{Si}_2\text{N}_6]^{10-}$ -Doppeltetraeder und ringförmige Ionen in $\text{Pr}_9\text{Se}_6[\text{Si}_3\text{N}_9]$ (Abbildung 2 b) die einzig bekannten gruppenartigen Struktur motive in Nitridosilicaten.^[45]

Ganz allgemein handelt es sich bei der Mehrzahl der bisher untersuchten Nitridosilicate um dreidimensional kon-

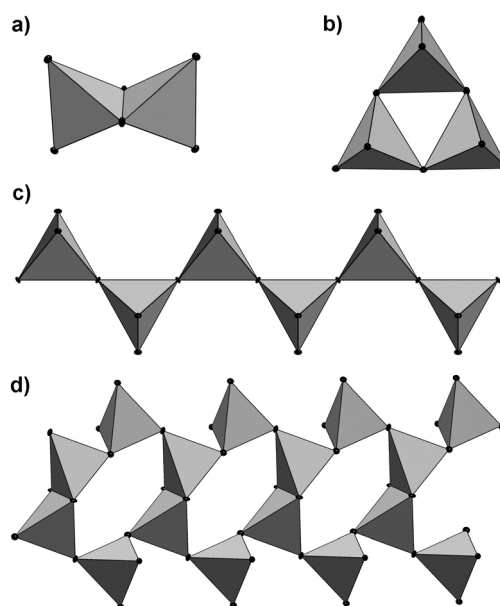


Abbildung 2. a) Isolierte kantenverknüpfte Doppeltetraeder in $\text{Ca}_5\text{Si}_2\text{N}_6$, $\text{Ca}_7[\text{NbSi}_2\text{N}_9]$,^[43] $\text{Ba}_5\text{Si}_2\text{N}_6$ ^[24] und $\text{Li}_4\text{M}_3\text{Si}_2\text{N}_6$ mit $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$,^[28,44] b) isolierte Dreieringstrukturen in $\text{Pr}_9\text{Se}_6[\text{Si}_3\text{N}_9]$,^[45] c) unendliche Zweiereinfachketten in Eu_2SiN_3 ,^[47] d) kantenverknüpfte Doppelketten in $\text{LiCa}_3\text{Si}_2\text{N}_5$.^[28]

densierte Raumnetzsilicate, die durch Hochtemperaturreaktionen der entsprechenden Metalle und Siliciumnitrid oder Siliciumdiimid ($\text{Si}(\text{NH})_2$) erhalten wurden. Infolgedessen ist das Spektrum an ketten- und schichtartigen Strukturen im Vergleich zu Oxosilicaten nach wie vor sehr begrenzt.^[1] In jüngster Zeit führte die Anwendung von Niedertemperaturmethoden zu einer beträchtlichen Zahl an neuen Strukturtypen, z. B. unverzweigten Zweiereinfachketten in $\text{Li}_5\text{SE}_5\text{Si}_4\text{N}_{12}$ ($\text{SE} = \text{La}, \text{Ce}$)^[46] und Eu_2SiN_3 , wobei letztere Verbindung einen maximalen Streckungsfaktor der Ketten von 1.0 aufweist (Abbildung 2 c).^[47,48] In $\text{LiCa}_3\text{Si}_2\text{N}_5$ sind zwei Zweierketten über gemeinsame Tetraederkanten verknüpft und bilden eine Doppelkette (Abbildung 2 d).^[28,49]

Interessanterweise wurden verzweigte, kettenartige Nitridosilicate $\text{SE}_5\text{Si}_3\text{N}_9$ mit $\text{SE} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$ und $\text{La}_{16}[\text{Si}_8\text{N}_{22}][\text{SiON}_3]_2$ (Abbildung 3 a) durch Hochtemperaturreaktion in einem Hochfrequenzofen synthetisiert.^[41,50,51] Im Fall des $\text{SE}_5\text{Si}_3\text{N}_9$ sind diese reißverschlussartig verzweigten Ketten in beide Richtungen senkrecht zur Kette ineinander verzahnt und bilden so eine dreidimensionale Struktur mit den Selten-Erd-Ionen zwischen den Ketten. Neben nichtkondensierten $[\text{SiON}_3]^{7-}$ -Tetraedern enthält die Struktur von $\text{La}_{16}[\text{Si}_8\text{N}_{22}][\text{SiON}_3]_2$ sowohl eckenverknüpfte als auch kantenverknüpfte $[\text{SiN}_4]$ -Tetraeder mit zusätzlichen $[\text{SiN}_4]$ -Gruppen vom Q^1 -Typ^[52] an allen nicht-kantenverknüpften Tetraedern der Kette (Abbildung 3 b). Erwartungsgemäß sind die niedriger kondensierten Nitridosilicate, die in diesem Abschnitt diskutiert werden, feuchtigkeitsempfindlich und hydrolysieren schnell an der Luft. Der Grund dürfte die fehlende kinetische Hemmung der Hydrolyse im Fall der weniger kondensierten Nitridosilicate im Vergleich zu den stabileren hochkondensierten Vertretern sein.

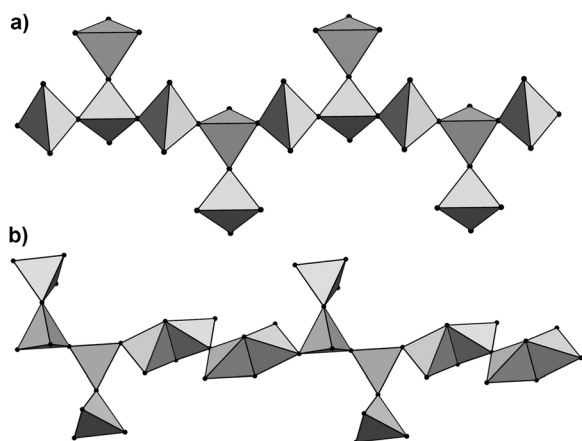


Abbildung 3. a) Verzweigte Kette in $SE_5Si_3N_9$ mit $SE = La, Ce, Pr$ ^[50,51] und b) verzweigte Kette mit verbrückenden kantenverknüpften Tetraedern in $La_{16}[Si_8N_{22}][SiON_3]_2$ ^[41]

4. 2D-Nitridosilicate

Vor dem Hintergrund, dass SiO_2 und $[SiN_2]^{2-}$ isoelektronisch sind, lassen sich für die Reihe der Nitridosilicate $MSiN_2$ mit $M = Zn, Mn, Be, Mg, Ca, Sr, Ba$ ähnliche Strukturen wie für SiO_2 vermuten.^[25,53–58] Aufgrund der vielseitigeren Verknüpfungsmöglichkeiten von $[SiN_4]$ -Tetraedern (eckenverknüpft, kantenverknüpft, $N^{[1]}$, $N^{[2]}$, $N^{[3]}$ und sogar ammoniumartiges $N^{[4]}$) im Vergleich zu $[SiO_4]$ -Tetraedern (nur eckenverknüpft, $O^{[1]}$, $O^{[2]}$) bilden Verbindungen der Formel $MSiN_2$ alternative Strukturen mit einer bemerkenswerten Diversität aus. Bei den größeren Ionen Sr^{2+} und Ba^{2+} treten bevorzugt Schicht-Strukturen auf,^[25] während $MSiN_2$ mit $M = Zn, Mn, Be, Mg$ oder Ca Gerüstsilicat-Strukturen aufweisen (siehe Abschnitt 5.1). In Abbildung 4 wird der Aufbau von $SrSiN_2$ und $BaSiN_2$ dargestellt. Paare von $[SiN_4]$ -Tetraedern haben gemeinsame Kanten und bilden $[Si_2N_6]$ -Einheiten, wie sie zuvor bereits in $M_3Si_2N_6$ ($M = Ca, Ba$) gefunden wurden.^[24,43] Diese Einheiten kondensieren durch Eckenverknüpfung weiter und bilden gewellte Schichten, die von Kationen umgeben sind. Folglich sind $SrSiN_2$ und $BaSiN_2$ neue Typen von Schichtsilicaten, für die in der Oxosilicat-chemie keine analogen Beispiele existieren.

Die Struktur von $SrSiN_2$ ist mit derjenigen von $BaSiN_2$ eng verwandt, allerdings verursacht der Übergang vom größeren

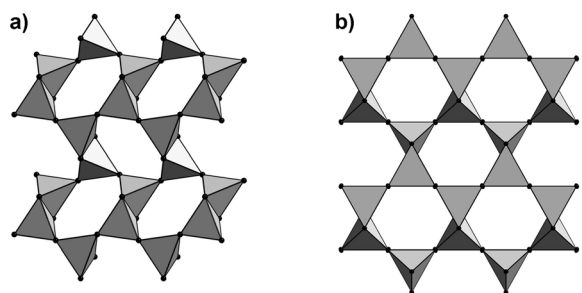


Abbildung 4. Schichtstrukturen von a) $SrSiN_2$ mit Blick entlang $[100]$ und b) $BaSiN_2$ mit Blick entlang $[010]$.^[25]

Ba^{2+} zum kleineren Sr^{2+} eine Verzerrung der Schichten eckenverknüpfter $[Si_2N_6]$ -Einheiten, einhergehend mit einer Erniedrigung der Symmetrie.^[25] Zudem wurden hochkondensierte, dreidimensionale Hochdruckmodifikationen von $SrSiN_2$ und $BaSiN_2$ anhand von Dichtefunktionalrechnungen vorhergesagt.^[59]

Das Oxonitridosilicat $CaSi_2O_2N_2$ hat eine unerwartete Struktur. Gemäß der empirischen Formel und dem entsprechenden Kondensationsgrad von $\kappa = 1/2$ würde man eine dreidimensionale Gerüststruktur aus eckenverknüpften $[SiX_4]$ -Tetraedern ($X = O, N$) erwarten. Stattdessen ist $CaSi_2O_2N_2$ ein Schichtsilicat aus $[SiON_3]$ -Tetraedern vom Q^3 -Typ.^[60] Das gewellte, ungewöhnliche Schichtanion mit der Zusammensetzung $[Si_2O_2N_2]^{2-}$ kommt dadurch zustande, dass in dieser Verbindung jedes N-Atom – anders als O-Atome in Oxosilicaten – drei benachbarte Si-Tetraeder-Zentren verknüpft ($N^{[3]}$), während die O-Atome ausschließlich terminal an Si gebunden sind ($O^{[1]}$). Die $[Si_2O_2N_2]^{2-}$ -Schichten in $CaSi_2O_2N_2$ sind aus kondensierten Dreerringen aufgebaut, einer Baueinheit, die in rein oxidischen Schichtsilicaten unbekannt und in hoch kondensierten Oxosilicaten sehr selten ist (Abbildung 5). Die eng verwandte (aber nicht isotype) Struktur von $MSi_2O_2N_2$ ($M = Eu, Sr$) weist ähnliche Metallpositionen wie in $CaSi_2O_2N_2$ auf, zeigt aber andere Silicatschichten mit analoger O/N-Ausordnung.^[61,62] Die Schichten unterscheiden sich in der Auf-/Ab-Sequenz der $[SiON_3]$ -Tetraeder. Demgegenüber weist $BaSi_2O_2N_2$ eine Silicat-Teilstruktur wie $SrSi_2O_2N_2$ auf, die Metall-Ionen zeigen hier allerdings eine deutlich abweichende Koordination (Abbildung 5).^[63] Trotzdem konnten Reihen gemischter Phasen synthetisiert werden, die nach Dotierung mit Eu^{2+} sehr effiziente Lumineszenzeigenschaften zeigen (siehe Abschnitt 7.5).^[64] Die Strukturbeziehung zwischen dem Mineral Sinoit (Si_2N_2O) und $SrSi_2O_2N_2$ kann durch eine formale topochemische Interkalation von SrO in Sinoit veranschaulicht werden.^[60]

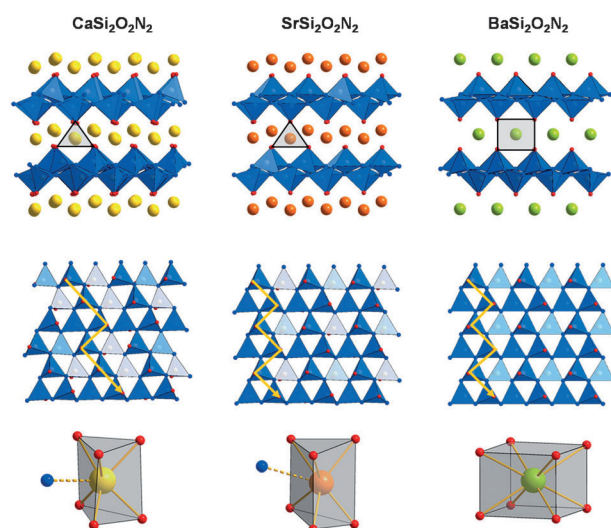


Abbildung 5. Kristallstrukturen von $MSi_2O_2N_2$ mit $M = Ca, Sr, Ba$. Oben: Blick auf die Silicatschichten; Mitte: Blick senkrecht auf die Silicatschichten; Dreier- und Zweiereinfachketten (Pfeile); unten: Koordination der Metallzentren durch O (rot) und N (blau).

Die formale Substitution von weiterem O in die Schichten aus hochkondensierten Dreieringen in Verbindungen vom $\text{MSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ -Typ führt zur Eliminierung von Tetraedern und einer teilweisen Vergrößerung der Ringe; die Schichtstruktur bleibt erhalten und zusätzlich werden Sechseringe ausgebildet. Die so entstandenen verbrückenden Atompositionen $\text{X}^{[2]}$ werden dabei in Einklang mit der 2. Pauling-Regel ausschließlich durch O-Atome besetzt (Abbildung 6a). Folglich ist die Nitridosilicat-Teilstruktur von $\text{M}_3\text{Si}_6\text{O}_9\text{N}_4$ ($\text{M} = \text{Ba}, \text{Eu}$)^[65] mit der von $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ durch ein geordnetes Eliminieren von Tetraedern topologisch verwandt.

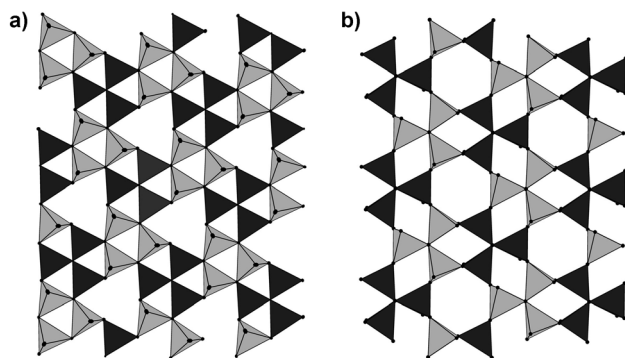


Abbildung 6. a) Schichtstruktur von $\text{M}_3\text{Si}_6\text{O}_9\text{N}_4$ mit $\text{M} = \text{Ba}, \text{Eu}$ und b) $\text{M}_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2$ mit $\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Eu}$. Tetraeder mit der Spitze nach oben sind hellgrau, solche mit der Spitze nach unten sind dunkelgrau.

Im Gegensatz dazu kann die Kristallstruktur von schichtartigem $\text{M}_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2$ ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Eu}$; Abbildung 6b) von der Struktur von $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ abgeleitet werden.^[66,67] In Siliciumnitrid sind isostere Si_6N_{14} -Schichten über $[\text{SiN}_4]$ -Tetraeder dreidimensional verknüpft. Die Struktur von $\text{M}_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2$ lässt sich somit von $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ formal ableiten, indem man die Si_6N_{14} -Schichten in $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ separiert und anschließend Metallionen interkaliert. Oxidionen, die nicht an Si gebunden sind, wurden im Oxonitridosilicatoxid $\text{Ce}_4[\text{Si}_4\text{O}_4\text{N}_6]\text{O}$ gefunden, das aus komplexen tetraedrischen Kationen $[\text{Ce}_4\text{O}]^{10+}$ und einem anionischen Netzwerk $[\text{Si}_4\text{O}_4\text{N}_6]^{10-}$, das ausschließlich aus eckenverknüpften $[\text{SiON}_3]$ -Tetraedern besteht, aufgebaut ist.^[68] Obwohl diese Verbindung kubisch ist, kann ihr $[\text{Si}_4\text{O}_4\text{N}_6]^{10-}$ -Raumnetz als ein Schichtsilicat mit einem molaren Verhältnis $\text{Si}:(\text{O},\text{N}) = 2:5$ klassifiziert werden. In diesem speziellen Fall wird eine hyperbolisch gewellte Schichtstruktur beobachtet, die mit periodischen Knotenflächen korreliert wurde. Die periodische Knotenfläche FYxxx hüllt die großen tetraedrischen, kationischen Komplexe $[\text{Ce}_4\text{O}]^{10+}$ ein (Abbildung 7).

5. 3D-Nitridosilicate

5.1. Tectosilicate

Siliciumnitrid ist eines der wichtigsten nichtoxidischen keramischen Materialien. Im Hinblick auf die Sinterseigenschaften ist das Verhalten von α - und $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ unter Hoch-

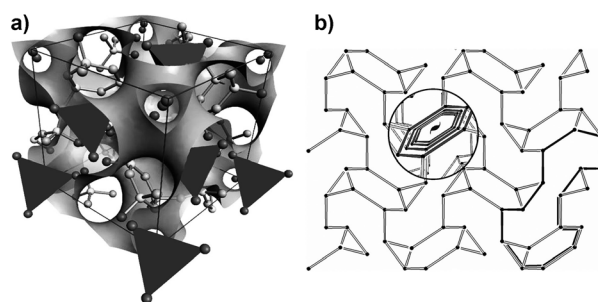


Abbildung 7. a) Kristallstruktur von $\text{Ce}_4[\text{Si}_4\text{O}_4\text{N}_6]\text{O}$ mit Blick entlang $[111]$. Die periodische Knotenfläche FYxxx hüllt die großen tetraedrischen kationischen Komplexe $[\text{Ce}_4\text{O}]^{10+}$ (dunkelgrau) ein. b) Topologische Darstellung der Schicht-Struktur von $\text{Ce}_4[\text{Si}_4\text{O}_4\text{N}_6]\text{O}$ (nur die Si-Tetraeder-Zentren sind gezeigt und miteinander verbunden) mit Blick entlang $[100]$. Das Raumnetz enthält kleine Si_3N_3 -Ringe, große $\text{Si}_{15}\text{N}_{15}$ -Ringe (hervorgehoben durch fette Linien) und unendliche 2_1 -Helices alternierender Si- und N-Atome entlang $[100]$.^[68]

druck besonders interessant und wurde über einen weiten Druck- und Temperaturbereich untersucht. 1999 wurde über ein neues Si_3N_4 -Polymorph im Spinelltyp berichtet ($\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$), welches aus den Niederdruckpolymorphen oder durch direkte Synthese aus den Elementen unter Hochdruck- (10–13 GPa) und Hochtemperaturbedingungen (1800 °C) gewonnen wurde.^[69] Des Weiteren wurde berichtet, dass $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$ auch bei Schockwellenexperimenten aus der Normaldruck-Variante von Siliciumnitrid entsteht.^[70] In $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$ sind $\frac{2}{3}$ der Siliciumatome oktaedrisch und $\frac{1}{3}$ tetraedrisch koordiniert, so dass ausschließlich vierfach verbrückende ammoniumartige Atome $\text{N}^{[4]}$ resultieren. Gemäß der Formel $(\text{Si}^{[6]})_2(\text{Si}^{[4]}\text{N}_4)$ kann diese Hochdruckmodifikation als ein Siliciumnitridosilicat klassifiziert werden.^[1,2] Um die Beziehung zwischen der Kristallstruktur einerseits und den mechanischen und thermischen Eigenschaften von $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$ andererseits weiter aufzuklären, wurden ausführliche „First-Principles“-Rechnungen durchgeführt.^[71–74]

Wie bereits erwähnt weist die Reihe der Nitridosilicate MSiN_2 eine unerwartete Strukturvielfalt auf. So kristallisieren Verbindungen MSiN_2 mit $\text{M} = \text{Zn}, \text{Be}, \text{Mg}, \text{Mn}$ isotyp in einem dreidimensionalen Raumnetz eckenverknüpfter $[\text{SiN}_4]$ -Tetraeder, die kondensierte $[\text{Si}_6\text{N}_6]$ -Ringe bilden und eine Wurtzit-Struktur mit geordneter Kationenverteilung haben (Abbildung 8).^[53–58] Ähnliche Strukturen wurden in LiSi_2N_3 , Li_2SiO_3 und Siliciumnitridimid $\text{Si}_2\text{N}_2(\text{NH})$ gefunden. Letztere Verbindung wurde mit Hilfe von Ammonothermalmethoden synthetisiert.^[36,75,76] Sowohl in LiSi_2N_3 als auch in

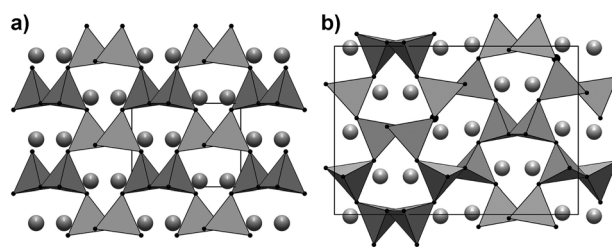


Abbildung 8. a) Wurtzit-artige Struktur von MgSiN_2 ,^[80] verglichen mit b) der Cristobalit-artigen Struktur von CaSiN_2 .^[25]

$\text{Si}_2\text{N}_2(\text{NH})$ finden sich parallele Schichten kondensierter $[\text{Si}_6\text{N}_6]$ -Ringe, die wie in $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ oder SiPN_3 über verbrückende Stickstoffatome miteinander verknüpft sind.^[77,78] Li^+ -Ionen besetzen die verbleibenden Tetraederlücken in LiSi_2N_3 und vervollständigen so die Wurtzit-Struktur. Reaktionen von NaNH_2 und Si_3N_4 ergeben die isotype Verbindung NaSi_2N_3 .^[79]

In den letzten Jahren wurden mehrere Versuche unternommen, die Kristallstruktur von Li_2SiN_2 , einem vielversprechenden Lithiumionenleiter, zu bestimmen.^[80–82] Vor kurzem erst gelang es, die Struktur anhand von Einkristall-Röntgenbeugungsdaten zweifelsfrei zu bestimmen.^[38] Das Nitridosilicat-Netzwerk besteht aus Supertetraedern (Heteroadamantan-Gruppen $[\text{Si}_4\text{N}_6]\text{N}_{4/2}$) eckenverknüpfter Tetraeder, die interpenetrierende Raumnetze vom Cristobalit-Typ ausbilden (Abbildung 9). Die asymmetrische Einheit von Li_2SiN_2 besteht aus einer $[\text{Si}_4\text{N}_6]\text{N}_{4/2}$ -Gruppe und acht symmetrieunabhängigen Li^+ -Positionen. Kurze Li-Li-Abstände und niedrige Koordinationszahlen am Li^+ von 3 und 5 lassen auf mögliche Li^+ -Transportpfade in diesem Material schließen.^[38]

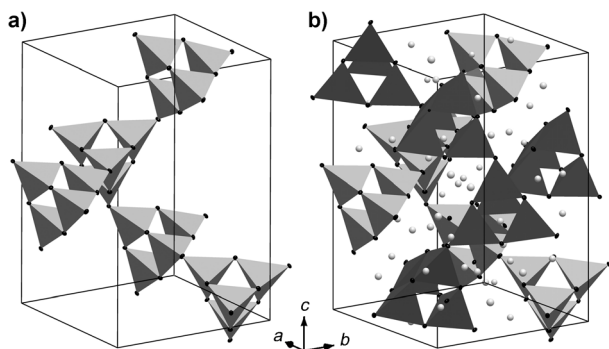


Abbildung 9. a) Ein Ast des $[\text{Si}_4\text{N}_6]\text{N}_{4/2}$ -Raumnetzes von Li_2SiN_2 . b) Kristallstruktur von Li_2SiN_2 ; graue Polyeder: $[\text{Si}_4\text{N}_6]$ -Einheiten, schwarze Kugeln: N, graue Kugeln: Li^+ .^[38]

Wie oben bereits erwähnt, enthält die Struktur von CaSiN_2 ebenfalls eckenverknüpfte $[\text{SiN}_4]$ -Tetraeder (siehe Abbildung 8). Die Tetraeder sind derart verknüpft, dass sie ein dreidimensionales, aufgefülltes Raumnetz ähnlich zum Cristobalit-Typ ausbilden, das isostrukturell zu KGaO_2 ist. Die Anordnung der eckenverknüpften Tetraeder in CaSiN_2 entspricht der D1-Variante des β -Cristobalit-Gerüsts, die durch Verzerrung und Kippung vom C9-Typ abgeleitet werden kann.^[83] In Abbildung 8 ist ein Vergleich der Strukturen von CaSiN_2 und MgSiN_2 dargestellt. Daraus ist ersichtlich, dass die Orientierung der $[\text{SiN}_4]$ -Tetraeder in MgSiN_2 zu einer nicht-zentrosymmetrischen Struktur führt, wie sie im Wurtzit-Typ auftritt. Mithilfe von Dichtfunktionalrechnungen wurden kürzlich mehrere bis dahin unbekannte Hochdruckpolymorphe von MSiN_2 mit $\text{M} = \text{Be}, \text{Mg}, \text{Ca}$ postuliert.^[84]

Die quaternären Lithium-Erdalkali-Nitridosilicate $\text{Li}_2\text{MSi}_2\text{N}_4$ mit $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$ bilden ebenfalls eine bereits bekannte Raumnetzstruktur,^[85] die eng verwandt ist mit den Strukturen von BaAl_2S_4 , BaGa_2S_4 und den Hochdruckmodi-

fikationen der Borate MB_2O_4 ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$), die analog Net39 kristallisieren.^[86–88] Die kubische Struktur ist ausschließlich aus eckenverknüpften $[\text{SiN}_4]$ -Tetraedern aufgebaut und bildet ein dreidimensionales Raumnetz, in dessen Lücken sich die Erdalkali- und Lithium-Ionen befinden. Dreieringe von $[\text{SiN}_4]$ -Tetraedern sind über gemeinsame Ecken zu Siebeneringen verknüpft (Abbildung 10).

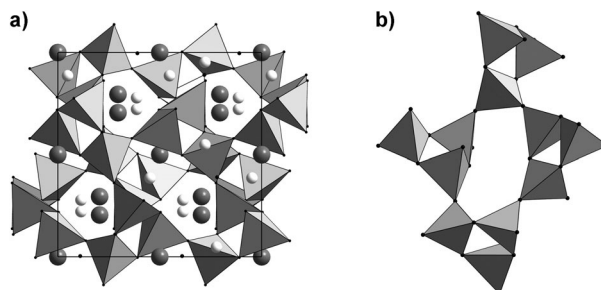


Abbildung 10. Kristallstruktur von $\text{Li}_2\text{MSi}_2\text{N}_4$ mit $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$. a) Blick entlang $[100]$. b) Baueinheit der Si/N-Teilstruktur von $\text{Li}_2\text{MSi}_2\text{N}_4$. Die $[\text{SiN}_4]$ -Tetraeder bilden Dreieringe, von denen jeweils vier einen Siebenering aufbauen.

Die Verbindungen $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ mit $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ (bekannt als 2-5-8-Phasen) sind ein prominentes Beispiel für die Klasse der Nitridosilicate, denn die Eu^{2+} -dotierten Verbindungen finden industrielle Anwendung in pc-LEDs als hocheffiziente Lumineszenzmaterialien mit roter bis orangefarbener Emission (siehe Abschnitt 7.5).^[15,89] $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ mit $\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$ ^[90] und Eu ^[91] kristallisieren isotyp in der Raumgruppe $Pmn2_1$. Die Kristallstruktur basiert auf einem Raumnetz eckenverknüpfter $[\text{SiN}_4]$ -Tetraeder, in dem die eine Hälfte der Stickstoffatome zwei ($\text{N}^{[2]}$) und die andere drei Si-Atome verbindet ($\text{N}^{[3]}$). Die $[\text{SiN}_4]$ -Tetraeder bilden gewellte Schichten hochkondensierter Dreieringe mit $\text{N}^{[3]}$ -Atomen. Die Schichten sind über weitere $[\text{SiN}_4]$ -Tetraeder dreidimensional verknüpft (Abbildung 11). Die $\text{N}^{[2]}$ -Atome tragen die höhere formale Ladung und koordinieren überwiegend die Metallionen in den Sechsering-Kanälen.

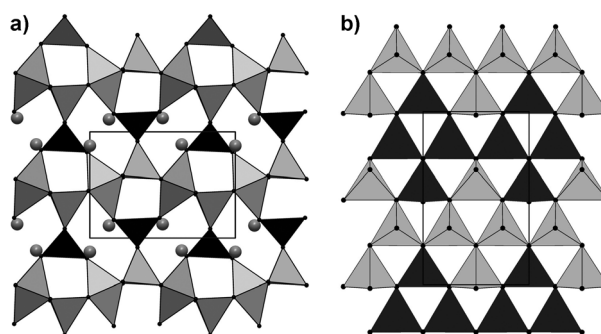


Abbildung 11. Kristallstruktur von $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Eu}$). a) Blick entlang $[100]$; grau: gewellte $[\text{SiN}_4]$ -Schichten, schwarz: verbrückenden $[\text{SiN}_4]$ -Tetraeder, graue Kugeln: Metallionen, schwarze Kugeln: Stickstoff. b) Schichten kondensierter Dreieringe mit nach oben (grau) und nach unten (schwarz) zeigenden $[\text{SiN}_4]$ -Tetraedern.

$\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ besteht aus eckenverknüpften $[\text{SiN}_4]$ -Tetraedern, wobei ein ähnliches Raumnetz wie in $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Eu}$) vorliegt, in dem die Hälfte der Stickstoffatome zwei und der Rest drei Si-Atome verbindet. Allerdings kristallisiert $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ in der monoklinen Raumgruppe Cc und unterscheidet sich darüber hinaus von $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ in der Verteilung der Si/N-Ringgrößen. Verglichen mit $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ werden hierbei jedoch deutlich weniger stark gewellte Schichten beobachtet ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Eu}$; Abbildung 12).

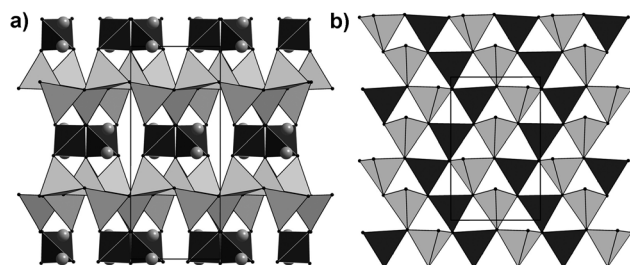


Abbildung 12. Kristallstruktur von $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$. a) Blick entlang $[100]$; grau: gewellte $[\text{SiN}_4]$ -Schichten, schwarz: verknüpfende $[\text{SiN}_4]$ -Tetraeder, graue Kugeln: Metallionen, schwarze Kugeln: N. b) Schichten kondensierter Dreieringringe mit nach oben (grau) und nach unten (schwarz) zeigenden $[\text{SiN}_4]$ -Tetraedern.

Trotz der Tatsache, dass $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ ein starres dreidimensionales Raumnetz aufweist, wurde kürzlich ein Hochdruck(HP)-Phasenübergang beobachtet. Ausgehend von der Normaldruckphase von $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ wurde hierbei mithilfe der „Multianvil“-Technik HP- $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ durch Hochdruck-Hochtemperatur-Synthese erzeugt.^[92] HP- $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ kann als eine zentrosymmetrische Variante der nicht-zentrosymmetrischen Normaldruckmodifikation beschrieben werden und zeigt wesentlich stärker gewellte Schichten der $[\text{SiN}_4]$ -Tetraeder (Abbildung 13). Der Phasenübergang ist rekonstruktiv, obwohl die Strukturen von Normaldruck- $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ und HP- $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ eng verwandt sind. Dennoch findet er bei relativ niedrigen Temperaturen und Drücken statt (900°C , 6 GPa). Die Aktivierungsenergie für die Rücktransformation in die Normaldruckphase ist so groß, dass HP- $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ bei Normaldruck metastabil ist.

Für die 2-5-8-Phasen sind auch zahlreiche gemischte Phasen unterschiedlicher Zusammensetzung (auch mit Al/O-Einbau) bekannt. Bei Dotierung mit Eu, Ce, Tb zeigen diese

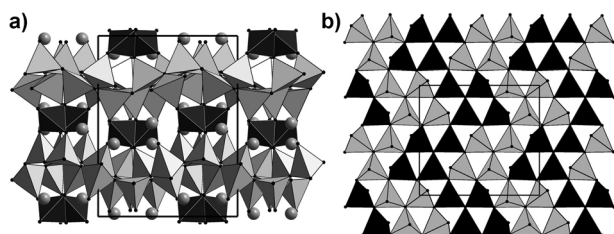


Abbildung 13. Kristallstruktur von HP- $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$. a) Blick entlang $[100]$; grau: gewellte $[\text{SiN}_4]$ -Schichten, schwarz: verknüpfende $[\text{SiN}_4]$ -Tetraeder, graue Kugeln: Metallionen, schwarze Kugeln: N. b) Schichten kondensierter Dreieringringe mit nach oben (grau) und nach unten (schwarz) zeigenden $[\text{SiN}_4]$ -Tetraedern.

Materialien vielversprechende Lumineszenzeigenschaften für Anwendungen in weißen pc-LEDs (siehe Abschnitt 7.5).^[93,94]

LaSi_3N_5 wurde durch Reaktion von Si_3N_4 mit La_2O_3 bei 2000°C und 725 psi (50 bar) N_2 -Druck synthetisiert.^[95] Die Nitridierung einer zweiphasigen Legierung der Zusammensetzung SESi_3 führte zu SESi_3N_5 mit $\text{SE} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$.^[96] Die Struktur ist aus Viererringen von ausschließlich eckenverknüpften $[\text{SiN}_4]$ -Tetraedern in Form eines Raumnetzes aufgebaut (Abbildung 14a). Gemäß dem molaren Verhältnis $\text{Si}:\text{N} = 3:5$ sind $2/5$ der Stickstoffatome mit drei Siliciumatomen ($\text{N}^{[3]}$) und $3/5$ mit zwei Siliciumatomen ($\text{N}^{[2]}$) verknüpft.

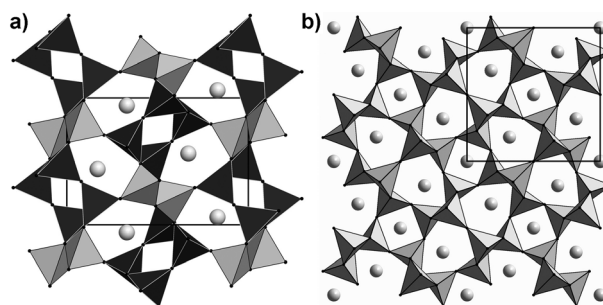


Abbildung 14. a) Kristallstruktur von LaSi_3N_5 mit Blick entlang $[100]$; dunkelgrau: Viererringe, hellgrau: verbrückende $[\text{SiN}_4]$ -Tetraeder, graue Kugeln: Metallionen, schwarze Kugeln: N. b) Kristallstruktur von $\text{Sm}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$ mit Blick entlang $[001]$; hellgrau: $[\text{SiN}_4]$ -Tetraeder, graue Kugeln: Metallionen, schwarze Kugeln: N.

Ausgehend von SmN und Si_3N_4 wurde $\text{Sm}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$ erstmals durch Gaudé et al. synthetisiert.^[97] Ausführlich untersucht und beschrieben wurden Verbindungen des gleichen Formeltyps durch Schlieper et al. und Woike et al.^[96,98,99] und deren Synthesen ausgehend von den entsprechenden Metallen und $\text{Si}(\text{NH})_2$ oder den Siliciden SESi_2 mit N_2 . Das dreidimensionale Raumnetz von $\text{Sm}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$ besteht aus eckenverknüpften $[\text{SiN}_4]$ -Tetraedern; dabei bilden neun der Stickstoffatome einfache $\text{Si}-\text{N}^{[2]}-\text{Si}$ -Brücken, die beiden übrigen verbinden drei Siliciumatome ($\text{N}^{[3]}$). Dies führt zu Schichten von Vier- und Achterrings aus $[\text{SiN}_4]$ -Tetraedern, die entlang $[001]$ gestapelt und durch Doppel-tetraeder-Brücken zwischen den Achterrings verbunden sind (Abbildung 14b). Bezogen auf die Anionen weist $\text{BaEu}(\text{Ba}_{0.5}\text{Eu}_{0.5})\text{YbSi}_6\text{N}_{11}$ den gleichen Kondensationsgrad auf, es wurde jedoch eine völlig andere Raumnetz-Struktur beobachtet,^[100] was auf das Vorhandensein von Ba^{2+} , Eu^{2+} und Yb^{3+} in ein und derselben Verbindung zurückzuführen sein könnte. Die Struktur setzt sich aus zwei symmetrieeunabhängigen $[\text{N}(\text{SiN}_3)_3]$ -Einheiten zusammen, bestehend aus je drei, über ein gemeinsames Stickstoffatom ($\text{N}^{[3]}$) verknüpften $[\text{SiN}_4]$ -Tetraedern. Weitere verbrückende $\text{N}^{[2]}$ -Atome bauen das Nitridosilicat-Netzwerk auf. Mit $\text{Ba}_{4-x}\text{Ca}_x\text{Si}_6\text{N}_{10}\text{O}$ wurde eine isotype Verbindung beschrieben, bei der die geringere negative Ladung des Anionengerüsts ausschließlich durch Erdalkali-Ionen ausgeglichen wird.^[101]

$\text{MSi}_7\text{N}_{10}$ ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$) war das erste Nitridosilicat mit sowohl kanten- als auch eckenverknüpften $[\text{SiN}_4]$ -Tetraedern.^[102,103] Jedes fünfte Stickstoffatom verbindet zwei Si-Zentren ($\text{N}^{[2]}$), die übrigen Stickstoffatome verbinden drei Si-

Zentren ($N^{[3]}$). Die eckenverknüpften $[SiN_4]$ -Tetraeder sind in nahezu coplanaren, leicht gewellten Schichten hochkonzensierter Dreieringstrukturen senkrecht zu $[010]$ angeordnet. Zusätzlich sind die Schichten über parallele Vierereinfachketten entlang $[001]$ verbrückt, und jede dieser Verknüpfungen zwischen benachbarten $[SiN_4]$ -Tetraedern erfolgt über gemeinsame Kanten (Abbildung 15).

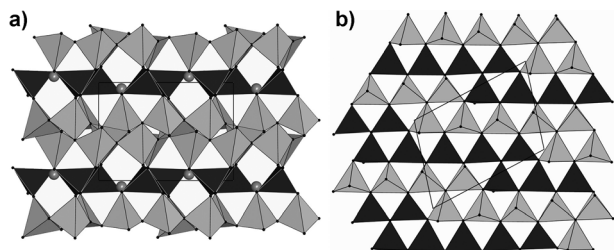


Abbildung 15. Kristallstruktur von MSi_7N_{10} ($M = Sr, Ba$). a) Blick entlang gewellter $[SiN_4]$ -Schichten (grau), die durch $[SiN_4]$ -Vierereinfachketten (schwarz) verbunden sind; grau: Metallionen, schwarze Kugeln: N. b) Schichten kondensierter Dreieringstrukturen mit nach oben (grau) und nach unten (schwarz) zeigenden $[SiN_4]$ -Tetraedern.

Somit können in Nitridosilicaten Kanten- und Eckenverknüpfung gleichzeitig vorliegen. Der Grund dafür ist möglicherweise der geringere ionische Bindungscharakter in Nitridosilicaten im Vergleich zum ionischeren Charakter der Si-O-Bindungen in Oxosilicaten. Unter den bisher bekannten ternären Nitridosilicaten bildet MSi_7N_{10} mit $M = Sr, Ba$ die höchstkonzensierte Gerüststruktur aus. Das molare Verhältnis $Si:N = 1:1.43$ erreicht fast den Wert des binären Si_3N_4 (1:1.33).

Wie die obigen Beispiele belegen, zeigen Nitridosilicate vielfältigere Struktur motive, während die Chemie der Oxosilicate auf terminale Sauerstoffatome und einfach verbrückende $O^{[2-]}$ -Atome beschränkt ist. Neben der Kantenverknüpfung von $[SiN_4]$ -Tetraedern sind auch $N^{[1]}$ -, $N^{[2]}$ - und $N^{[3]}$ -Atome bekannt. Ein seltenes Beispiel von sogar vierfach gebundenen Stickstoffatomen ist $MYbSi_4N_7$ mit $M = Eu, Sr, Ba$,^[91,104,105] dessen Si-N-Raumnetz aus sternförmigen $[N(SiN_3)_4]$ -Baueinheiten besteht. Die zentralen Stickstoffatome dieser Gruppen verbrücken vier Si-Atome ($N^{[4]}$) und weisen daher ammoniumartigen Charakter auf (Abbildung 16). Verbindet man diese Baueinheiten über gemeinsame $N^{[2]}$ -Atome, resultiert daraus eine Stapelvariante der wurzitanalogen Aluminiumnitrid-Struktur. Entlang $[100]$ erhält man durch systematisches Entfernen von Tetraedern aus dieser Anordnung Sechsering-Kanäle, in denen sich die M^{2+} - und Yb^{3+} -Ionen befinden (Abbildung 16). Vor kurzem berichteten Li et al. über die isostrukturelle Verbindung $EuYSi_4N_7$,^[106] und ergänzend dazu wurden auch SiAlON-Substitutions-Varianten $MSE[Si_{4-x}Al_xO_xN_{7-x}]$ mit $M = Eu, Sr, Ba$ und $SE = Ho-Yb$ durch Lieb et al. erwähnt.^[107]

Es wurde ebenfalls über die formale Substitution von vierfach gebundenem Stickstoff durch Kohlenstoff in Nitridosilicaten des Formeltyps $MYbSi_4N_7$ berichtet. Die Reaktion der entsprechenden Lanthanoidmetalle mit Kohlenstoff und $Si(NH)_2$ führte zu isostrukturellen Verbindungen

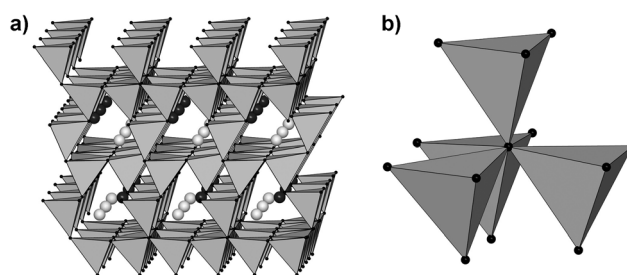


Abbildung 16. Kristallstruktur von $MYbSi_4N_7$ ($M = Eu, Sr, Ba$). a) Blick entlang der Schichten ($[100]$) hochkonzensierter Dreieringstrukturen; grau: $[SiN_4]$ -Schichten, große schwarze und hellgraue Kugeln: Metallionen, kleine schwarze Kugeln: N. b) $[N(SiN_3)_4]$ -Baueinheiten mit $N^{[4]}$.

$SE_2[Si_4N_6C]$ mit $SE = Y, Tb, Ho, Er$.^[108–110] Diese Struktur enthält ein kondensiertes Raumnetz aus eckenverknüpften, sternförmigen $[C(SiN_3)_4]$ -Einheiten. Somit lässt sich der Zusammensetzungsbereich von Nitridosilicaten durch den Ersatz von N durch C – unter Bildung von Carbido-nitridosilicaten – erweitern.

Abgesehen von den bemerkenswerten Strukturmerkmalen, wie z. B. Kantenverknüpfung von $[SiN_4]$ -Tetraedern und vierfach koordinierten Stickstoffatomen, sind in dieser Verbindungsklasse auch reduzierte Nitridosilicate mit Si-Si-Bindungen (mit Oxidationszahlen $Si < 4$) bekannt. Nitride des Formeltyps MSi_6N_8 mit $M = Sr, Ba$ sind partiell reduzierte Verbindungen mit Si in den Oxidationszuständen +III und +IV in der Silicat-Teilstruktur.^[111,112] Die Gerüst-Struktur unterscheidet sich deutlich von jeder anderen bekannten Silicatstruktur, da sie keine streng alternierende Abfolge von Si- und X-Atomen ($X = O, N$) aufweist. In MSi_6N_8 ($M = Sr, Ba$) kommen tatsächlich $[SiN_4]$ -Tetraeder und Disilan-analoge $N_3Si-SiN_3$ -Einheiten vor, in denen jedes Stickstoffatom drei Siliciumatome verbrückt. Die Struktur enthält somit zusätzliche Si-Si-Einfachbindungen (235.2(2) pm), die der kovalenten Si-Si-Einfachbindung in elementarem Silicium ähneln (Abbildung 17a,c). Durch die Reaktion von $BaCO_3$ und $Si(NH)_2$ erhielt man das Oxonitridosilicat $BaSi_6N_8O$, das in einer zur MSi_6N_8 -Struktur homöotypen Struktur kristallisiert. Ein Vergleich der Tetraedergerüste der beiden Verbindungen lässt erkennen, dass in diesem Oxonitridosilicat ein Sauerstoffatom formal in die Si-Si-Bindung eingeschoben ist, so dass zwei eckenverknüpfte Tetraeder resultieren. Somit liegt ausschließlich vierwertiges Silicium in $[SiON_3]$ -Tetraedern und $[SiN_4]$ -Tetraedern vor (Abbildung 17b,d). Das SiAlON $Sr_2Al_xSi_{12-x}N_{16-x}O_{2+x}$ ($x \approx 2$) hat eine isotype Struktur, in der die analogen Siliciumatome ebenfalls durch Sauerstoffatome verbrückt sind.^[113]

5.2. SiAlNe

Neben den Oxosilicaten, Nitridosilicaten und Oxonitridosilicaten gibt es noch eine weitere Verbindungsklasse, die die Strukturvielfalt innerhalb der Silicatchemie ergänzt. Es handelt sich um die bislang wenig erforschte Klasse der Nitridoalumosilicate, die aus partieller formaler Substitution von Silicium durch Aluminium hervorgeht.

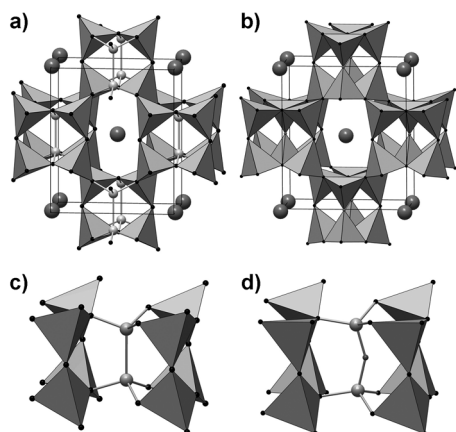


Abbildung 17. Vergleich der Kristallstrukturen von a) MSi_6N_8 ($\text{M} = \text{Sr}$, Ba) und b) $\text{BaSi}_6\text{N}_8\text{O}$. Blick entlang $[001]$. c,d) Vergleich der Siliciumumgebung in c) MSi_6N_8 ($\text{M} = \text{Sr}$, Ba) und d) $\text{BaSi}_6\text{N}_8\text{O}$.

Für Nitridoalumosilicate MAiSiN_3 mit $\text{M} = \text{Be}$, Mg , Mn und Ca sind wurzitzartige Strukturen kennzeichnend,^[114] die eng verwandt sind mit der von LiSi_2N_3 (siehe Abschnitt 3.1).^[115] Intensiv erforscht wurden insbesondere CaAlSiN_3 und das erst kürzlich entdeckte Sr -Analogon sowie die Mischkristalle $(\text{Ca},\text{Sr})\text{AlSiN}_3$ als Wirtsgitter für die Verwendung in Weißlicht-pc-LEDs mit Eu^{2+} - oder Ce^{3+} -Dotierung (siehe Abschnitt 7.5). CaAlSiN_3 besteht aus einem dreidimensionalen Raumnetz von $[(\text{Si},\text{Al})\text{N}_4]$ -Tetraedern, in dem $\frac{1}{3}$ der Stickstoffatome zwei Si-Tetraeder-Zentren ($\text{N}^{[2]}$) und die restlichen $\frac{2}{3}$ drei Tetraederzentren ($\text{N}^{[3]}$) verbinden (Abbildung 18). Die Al- und Si-Atome sind über die Tetraederpositionen statistisch verteilt und bilden $(\text{Si},\text{Al})_6\text{N}_6$ -Ringe. Die Struktur von CaAlSiN_3 kann als eine Überstrukturvariante der Wurtzit-Struktur von binärem AlN oder GaN verstanden werden.

Das Nitridoalumosilicat $\text{SrAlSi}_4\text{N}_7$ hat ein hochkondensiertes Raumnetz aus $[\text{SiN}_4]$ - und $[\text{AlN}_4]$ -Tetraedern.^[116] $\text{SrAlSi}_4\text{N}_7$ (nicht strukturverwandt mit MYbSi_4N_7 ($\text{M} = \text{Sr}$, Ba); siehe Abschnitt 5.1) enthält eindimensional unendliche Ketten aus kantenverknüpften Tetraedern, deren Zentren ausschließlich durch Aluminiumatome besetzt werden. Besonders interessant ist die geometrische Situation innerhalb

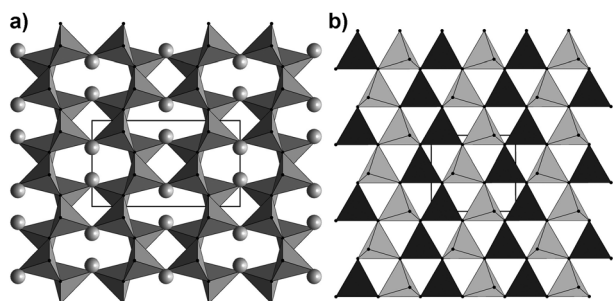


Abbildung 18. Struktur von CaAlSiN_3 . a) Blick entlang $[001]$; Ca hellgraue Kugeln, $[\text{SiN}_4]$ -Tetraeder grau. b) Schichten kondensierter Dreier- und Vierer- und nach unten (schwarz) zeigenden $[\text{SiN}_4]$ -Tetraedern.

dieser Ketten, die fast linear sind. Diese *trans*-verknüpften Ketten sind ausschließlich über gemeinsame Ecken mit den stark gewellten $[\text{SiN}_4]$ -Schichten verbunden und bilden auf diese Weise ein dreidimensionales Raumnetz (Abbildung 19),

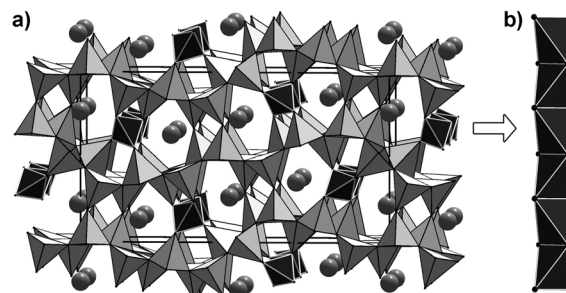


Abbildung 19. a) Struktur von $\text{SrAlSi}_4\text{N}_7$; Blick entlang $[001]$. Schwarz: Strang kantenverknüpfter Tetraeder, graue Kugeln: Sr , hellgrau: $[\text{SiN}_4]$ -Tetraeder. b) Strang von kantenverknüpften Tetraedern; Blick entlang $[100]$.

das von parallel zu den Ketten liegenden Kanälen durchzogen ist. Innerhalb dieser Kanäle befinden sich zwei unterschiedliche Sr^{2+} -Positionen, die von sechs bzw. acht Stickstoffatomen koordiniert sind und unregelmäßige Polyeder bilden.

$\text{Ba}_2\text{AlSi}_5\text{N}_9$ weist ein Raumnetz aus $[(\text{Si},\text{Al})\text{N}_4]$ -Tetraedern auf, die über verbrückende $\text{N}^{[2]}$ - und $\text{N}^{[3]}$ -Atome verbunden sind.^[117] Die Struktur baut sich auf aus hochkondensierten Schichten von ausschließlich eckenverknüpften Dreier- und Viererringen, die im Vergleich zu Schichtsilicaten wie $\text{MSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ ($\text{M} = \text{Ca}$, Sr , Ba , Eu ; siehe Abschnitt 4) und auch zu Teilstrukturen anderer Gerüste wie $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ ($\text{M} = \text{Ca}$, Sr , Ba ; siehe Abschnitt 5.1) eine ungewöhnliche Auf-/Ab-Sequenz der Tetraeder zeigen. Die Silicatschichten sind über Dreier- und Vierer- von ausschließlich eckenverknüpften Tetraedern vernetzt, die über zwei gemeinsame Ecken kondensiert sind und so einen Viererring pro Paar bilden (Abbildung 20). Die Schichten sind weiterhin durch eine zweite Art von Viererringen vernetzt, die aus zwei eckenverknüpften Paaren von kantenverknüpften $[(\text{Si},\text{Al})_2\text{N}_6]$ -Tetraedern bestehen (Abbildung 20b,c). Diese Art von Viererring-Motiv ist relativ un-

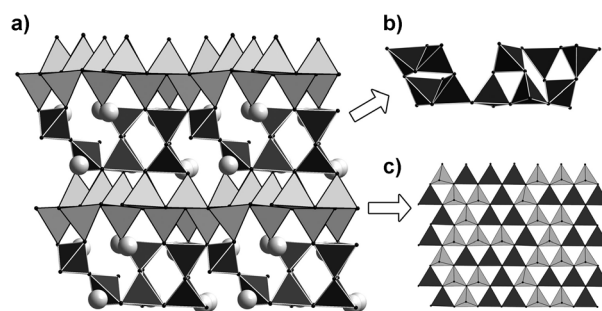


Abbildung 20. a) Struktur von $\text{Ba}_2\text{AlSi}_5\text{N}_9$; Blick entlang $[100]$. Schwarz: verbrückende Dreier- und Vierer- und nach unten (schwarz) zeigenden $[\text{SiN}_4]$ -Tetraedern. b) Anordnung der verbrückenden Dreier- und Vierer- und nach unten (schwarz) zeigenden $[\text{SiN}_4]$ -Tetraedern. c) Schichten kondensierter Dreier- und Vierer- und nach unten (schwarz) zeigenden $[\text{SiN}_4]$ -Tetraedern.

gewöhnlich und wurde in anderen Nitridosilicaten bislang nicht beobachtet. Das Nitridogallat $\text{Sr}_3\text{Ga}_3\text{N}_5$ enthält jedoch eine isostere Variante solcher Viererringe.^[118] In den resultierenden Lücken des Raumnetzes befinden sich acht unterschiedliche Ba^{2+} -Positionen mit Koordinationszahlen zwischen 6 und 10.

Vor kurzem beschrieben Ottinger et al. die Verbindung $\text{Ca}_5\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_8$, die ein dreidimensionales Raumnetz aus sowohl kanten- als auch eckenverknüpften $[\text{TN}_4]$ -Tetraedern mit $\text{T} = \text{Al}, \text{Si}$ enthält.^[114,119,120] Die Baueinheiten sind ausschließlich kantenverknüpfte Doppeltetraeder $[\text{T}_2\text{N}_6]$. Senkrecht zur $[001]$ -Richtung bilden die $[\text{Al}_2\text{N}_6]$ -Einheiten Schichten, die wiederum miteinander über $[\text{Si}_2\text{N}_6]$ -Doppeltetraeder mit N^{3-} -Atomen verbunden sind. Die $[\text{AlN}_4]$ -Tetraeder sind innerhalb der Schichten zu Sechseringen angeordnet (Abbildung 21).

Weitere hochkondensierte, dreidimensionale SiAlN-Verbindungen mit komplizierteren Strukturen wurden für $\text{Ca}_4\text{SiAl}_3\text{N}_7$,^[114,120] $\text{La}_{17}\text{Si}_9\text{Al}_4\text{N}_{33}$,^[121] $\text{Li}_x\text{Al}_{12-3x}\text{Si}_{2x}\text{N}_{12}$ ($1 \leq x \leq 3$)^[122] und aufgefüllten Varianten analog zur $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ -Struktur^[123] gefunden.

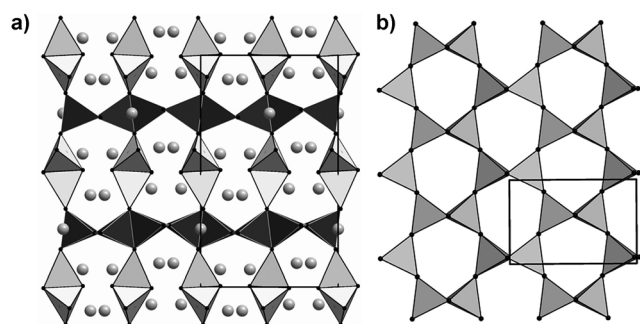


Abbildung 21. a) Struktur von $\text{Ca}_5[\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_8]$; Blick entlang $[010]$. Grau: $[\text{Si}_2\text{N}_6]$ -Doppeltetraeder, schwarz: $[\text{Al}_2\text{N}_6]$ -Doppeltetraeder, graue Kugeln: Ca. b) Schichten kantenverknüpfter $[\text{Al}_2\text{N}_6]$ -Einheiten; Blick entlang $[001]$.

5.3. SiAlONE

Oxonitridoalumosilicate (SiAlONE) leiten sich von Sili-ciumnitriden oder Nitridosilicaten durch partielle Substitution von (Si/N) durch (Al/O) ab. Für keramische Anwendungen wurden solche SiAlONE häufig durch Heißpress-Techniken synthetisiert, und die ersten Vertreter dieser Verbindungsklasse erhielt man durch die Reaktion von Si_3N_4 mit Al_2O_3 .^[9,124] Aus struktureller Sicht leiten sich letztere SiAlONE hauptsächlich von α - und β - Si_3N_4 ab, es wurden inzwischen jedoch auch mehrere SiAlONE mit anionischen Raumnetzen und zusätzlichen Kationen identifiziert. Interessanterweise sind einige dieser Verbindungen isotyp zu bekannten Nitrido- und Oxonitridosilicat-Strukturen, z.B. $\text{SrErSiAl}_3\text{O}_3\text{N}_4$ ^[20] und $\text{MSESi}_{4-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{7-x}$ mit $\text{M} = \text{Eu}, \text{Sr}, \text{Ba}$ und $\text{SE} = \text{Ho-Yb}$ ^[107] (beide isotyp zu MYbSi_4N_7 mit $\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$),^[104,105] $\text{Nd}_3\text{Si}_5\text{AlON}_{10}$ ^[125] (isotyp zu $\text{SE}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$ mit $\text{SE} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$),^[96,98,99] $\text{Y}_2\text{Si}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_{3+x}\text{N}_{4-x}$ ^[126] (isotyp zu $\text{Y}_2\text{Si}_3\text{O}_3\text{N}_4$ vom Melilith-Typ), $\text{Sr}_2\text{Al}_x\text{Si}_{12-x}\text{N}_{16-x}\text{O}_{2+x}$ mit $x = 2$ ^[113] (isotyp zu $\text{BaSi}_6\text{N}_8\text{O}$)^[127] und $\text{SrSiAl}_2\text{O}_3\text{N}_2$ (isotyp zu SESi_3N_5 mit $\text{SE} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$).^[128]

Während einige SiAlONE strukturellen Bezug zu Oxosilicaten aufweisen,^[129] existieren auch andere Vertreter mit eigenen Strukturtypen, wie z.B. $\text{Sr}_3\text{SE}_{10}\text{Si}_{18}\text{Al}_{12}\text{O}_{18}\text{N}_{36}$ ($\text{SE} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$), das aus einem dreidimensionalen Raumnetz eckenverknüpfter $[\text{SiON}_3]$ -, $[\text{AlON}_3]$ - und $[\text{SiN}_4]$ -Tetraeder besteht.^[130] Typische Bausteine in der Kristallstruktur sind Doppeldreiringe, die aus drei $[\text{SiON}_3]$ - und drei $[\text{AlON}_3]$ -Tetraedern mit verbrückenden O^{2-} -Atomen aufgebaut sind (Abbildung 22). Diese Doppeldreiringe sind weiterhin über

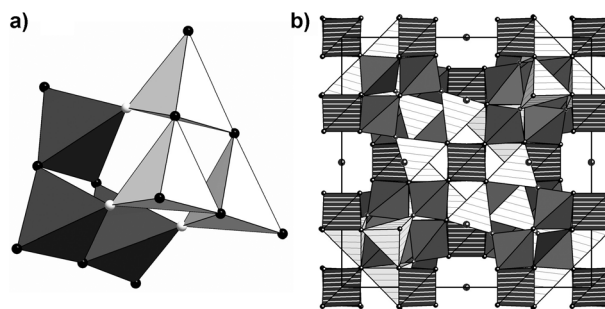


Abbildung 22. a) Doppeldreiringe $[\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_6]$ in $\text{Sr}_3\text{SE}_{10}\text{Si}_{18}\text{Al}_{12}\text{O}_{18}\text{N}_{36}$ ($\text{SE} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$). b) Dreidimensionales Raumnetz in $\text{Sr}_3\text{SE}_{10}\text{Si}_{18}\text{Al}_{12}\text{O}_{18}\text{N}_{36}$ ($\text{SE} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$). Die $[\text{SiON}_3]$ -Einheiten sind als dunkelgraue Polyeder dargestellt, die $[\text{AlON}_3]$ -Einheiten als weiße, grau gestreifte Tetraeder und die $[\text{SiN}_4]$ -Tetraeder als dunkle, weiß gestreifte Polyeder.

$[\text{SiN}_4]$ -Tetraeder verknüpft, woraus ein dreidimensionales Raumnetz mit großen tetraedrischen Kationen $[(\text{Sr}/\text{SE})_4\text{O}]$ entsteht. In diesem Fall war eine kristallographische Unterscheidung von Si/Al und O/N durch sorgfältige Analyse der Einkristall-Röntgendaten in Kombination mit Gitterenergie-Rechnungen und Pulverneutronen-Beugungsdaten möglich.^[130]

Eine zweidimensional geordnete anionische Struktur liegt in $\text{Sr}_{10}\text{Sm}_6\text{Si}_{30}\text{Al}_6\text{O}_7\text{N}_{54}$ vor. Die Verbindung enthält berkappte Doppelschichten aus eckenverknüpften $[\text{SiON}_3]$ -, $[\text{SiN}_4]$ -, $[\text{AlON}_3]$ - und $[\text{AlN}_4]$ -Tetraedern, die lange Kanäle entlang $[001]$ bilden.^[131] In dem SiAlON $\text{Sr}_5\text{Al}_{5+x}\text{Si}_{21-x}\text{N}_{35-x}\text{O}_{2+x}:\text{Eu}^{2+}$ (mit $x \approx 0$) liegt eine „Inter-growth“-Struktur vor, die aus alternierenden, hochkondensierten Dreier- und Sechsering-Schichten aufgebaut ist und ecken- bzw. kantenverknüpfte $[(\text{Si},\text{Al})(\text{O},\text{N})_4]$ -Tetraeder enthält. Beide Schichtsorten weisen Pseudo-Translations-Symmetrie auf, die zu einer ausgeprägten Fehlordnung der Sechsering-Schichten führen kann.^[132] Kürzlich wurde über das SiAlON $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_{(11+16y-25z)/2}(\text{Si}_{1-y}\text{Al}_y)_{16}(\text{N}_{1-z}\text{O}_z)_{25}$ ($x \approx 0.24, y \approx 0.18, z \approx 0.19$)^[133] berichtet. Seine anionische Teilstruktur besteht aus hochkondensierten Dreiering-Schichten, die sich parallel zur $[100]$ -Richtung erstrecken und über gemeinsame N- und O-Atome verbunden sind.

Dieser Aufsatz kann nur einen kleinen Einblick in die Vielseitigkeit der SiAlONE geben. Bei der experimentellen Charakterisierung der SiAlONE durch Röntgenbeugung ist die Ähnlichkeit der Atomformfaktoren von O und N bzw. von Al und Si ein generelles Problem. Dementsprechend wird für die meisten veröffentlichten SiAlON-Strukturen eine statistische Verteilung von Al/Si und N/O angenommen. Aller-

dings können sowohl Schwierigkeiten bei der Herstellung homogener Proben wie auch die Ungenauigkeit im Zusammenhang mit der chemischen Analyse großer Probenmengen quantitative Aussagen bei dieser Verbindungsklasse limitieren, was weitere systematische Untersuchungen nötig macht.

5.4. Zeolith-artige Strukturen

Nitridosilicate stellen eine beträchtliche Erweiterung der vielfältigen Kristallchemie klassischer Oxosilicate dar, obwohl beide Verbindungsklassen auf einer atomaren Basis aus analogen und isosteren Baueinheiten bestehen ($[\text{SiO}_4]$ - bzw. $[\text{SiN}_4]$ -Tetraeder). Daher überrascht es nicht, dass auch nitridische Zeolith-Strukturen gefunden wurden. Im Hinblick auf die Materialeigenschaften der Nitridosilicate, wie z. B. hohe chemische und thermische Stabilität, erscheint die Synthese von Zeolith-artigen mikroporösen Raumnetz-Strukturen, bestehend aus $[\text{SiN}_4]$ -Tetraedern als attraktives Ziel. Derzeit sind Nitridosilicate allerdings nur durch Hochtemperaturreaktionen zu gewinnen, wobei unter solchen Bedingungen Standard-Template ungeeignet sind, wie sie bei der Synthese konventioneller Zeolithe verwendet werden. Darüber hinaus scheint ein für Templatsynthesen typischer, kinetisch kontrollierter Reaktionsverlauf bei solch hohen Temperaturen ($> 700^\circ\text{C}$) nur schwer realisierbar zu sein. Im Vergleich zu SiO_2 oder $[\text{SiAlO}_4]^-$ wird die höhere Ladung von $[\text{SiN}_2]^{2-}$ -Raumnetzen gewöhnlich durch Metallionen ausgeglichen. Nitridosilicate mit protonierten N-Atomen (Imidogruppen), z. B. $\text{K}_3\text{Si}_6\text{N}_5(\text{NH})_6$, sind relativ empfindlich gegen Luft und es sind nur sehr wenige Beispiele bekannt.^[134,135] In allen bisher synthetisierten, Zeolith-artigen Nitridosilicaten sind die Hohlräume mit großen Erdalkali- oder Lanthanoid-Ionen gefüllt. In einigen Fällen sind auch komplexe Anionen wie $[\text{BN}_3]^{6-}$ oder $[\text{CN}_2]^{2-}$ in die Raumnetze eingelagert.^[29,136] Über einen umfangreichen Ionenaustausch, wie er für klassische Zeolithe typisch ist, wurde unseres Wissens nach bei nitridischen Zeolithen bislang noch nicht berichtet. Dennoch können (Oxo)nitridosilicate ungewöhnliche Gerüst-Strukturen aufweisen. Die Gerüstdichte (FD, framework density) solcher nitridischer Raumnetze (d. h. die Zahl der Tetraederzentren in einem Volumen von 1000 \AA^3) variiert in einem für die klassischen oxidischen Zeolithe typischen Bereich. Bei diesen letzteren Verbindungen reichen die FD-Werte von ungefähr 12 bis 20.^[137] Anzumerken ist, dass Si-N-Bindungen aufgrund des größeren Ionenradius von N^{3-} im Vergleich zu O^{2-} länger sind als Si-O-Bindungen. Demzufolge sind $[\text{SiN}_4]$ -Tetraeder und dementsprechend auch das gesamte nitridische Netzwerk ungefähr 20 % größer als isostrukturelle oxidische Raumnetze.^[138] Um vergleichbare Werte für den zugänglichen Raum innerhalb des Gerüsts zu erhalten, sollten die FD-Werte von Nitridosilicaten um einen Faktor 1.2 korrigiert werden. In Tabelle 1 werden solche FD-Werte mit den Werten zweier klassischer Zeolithe verglichen, für die fiktive Werte für das $[\text{SiN}_4]$ -Volumen berechnet wurden. So erhält man das gleiche Volumen wie in Faujasit in einem nitridischen Zeolithen mit $\text{FD} = 10.2$.

Die Oxonitridosilicate $\text{Ba}_3\text{Si}_3\text{N}_5\text{OCl}$ und $\text{Ba}_6\text{Si}_6\text{N}_{10}\text{O}_2(\text{CN}_2)$ sind Zeolithe vom *NPO*-Typ (Nitridophosphate

One).^[29,139] Dieses Raumnetz wurde ursprünglich als ein möglicher Strukturtyp von SiO_2 angenommen, der aber bislang für SiO_2 oder Oxosilicate nicht beobachtet wurde. Die ersten Vertreter dieser Topologie waren die beiden Oxonitridophosphate $\text{Li}_x\text{H}_{12-x-y-z}[\text{P}_{12}\text{O}_y\text{N}_{24-y}]\text{X}$ mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$.^[140,141] Das Gerüst besteht aus eckenverknüpften Dreieringen. Im Fall von $\text{Ba}_3\text{Si}_3\text{N}_5\text{OCl}$ und $\text{Ba}_6\text{Si}_6\text{N}_{10}\text{O}_2(\text{CN}_2)$ werden die großen Zwölferring-Kanäle der *NPO*-Zeolith-Struktur aus $[\text{Si}(\text{N/O})_4]$ -Tetraedern gebildet. Im Innern der Kanäle befinden sich Stränge von Cl^- - und $[\text{CN}_2]^{2-}$ -Ionen, die von Ba^{2+} -Ionen umgeben sind (Abbildung 23 a).

Tabelle 1: Gerüstichten bekannter Zeolithe im Vergleich zu Zeolith-artigen (Oxo)nitridosilicaten.^[a]

Verbindung	$[\text{SiO}_4]$	$[\text{SiN}_4]$
Zeolith Beta	15.1	(12.1)
Faujasit	12.7	(10.2)
$\text{Ba}_3\text{Si}_3\text{N}_5\text{OCl}$	(16.3)	13.6
$\text{Ba}_6\text{Si}_6\text{N}_{10}\text{O}_2(\text{CN}_2)$	(17.3)	14.4
$\text{Li}_2\text{O}@\text{[SrSiN}_2\text{]}_4$	(20.0)	16.7
$\text{Ba}_2\text{Nd}_7\text{Si}_{11}\text{N}_{23}$	(22.2)	18.5
$\text{SE}_7\text{Si}_6\text{N}_{15}$ ($\text{SE} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$)	(18.2)	15.2
$\text{Ba}_4\text{SE}_7[\text{Si}_{12}\text{N}_{23}\text{O}][\text{BN}_3]$ ($\text{SE} = \text{Pr-Sm}$)	(20)	17

[a] Zahlen in Klammern sind fiktive Werte unter der Annahme eines 20 % größeren Volumens der $[\text{SiN}_4]$ -Tetraeder im Vergleich zu den $[\text{SiO}_4]$ -Tetraedern.

Durch Stapelung von Schichten, die ausschließlich aus Viererringen aufgebaut sind, gelangt man zum *BCT*-Zeolith-Strukturtyp, dem ersten Gerüsttyp, der sowohl bei Oxo- als auch Nitridosilicaten festgestellt werden konnte. Das Gerüst enthält Viererringe und Achterringe entlang $[001]$ und Sechseringe entlang $[100]$. Das Nitridosilicatoxid $\text{Li}_2\text{Sr}_4\text{Si}_4\text{N}_8\text{O}$ kristallisiert im *BCT*-Zeolith-Typ und kann auch als $\text{Li}_2\text{O}@\text{[SrSiN}_2\text{]}_4$ formuliert werden, da die Oxidionen zusammen mit den Li^+ -Ionen in den Viererring-Kanälen entlang $[001]$ verlaufen (Abbildung 23 b). Im Gegensatz zu den klassischen Oxosilicaten vom *BCT*-Typ sind die Achterring-Kanäle in $\text{Li}_2\text{O}@\text{[SrSiN}_2\text{]}_4$ verzerrt und mit Sr^{2+} -Ionen gefüllt. Mit ihrer verzerrten Struktur entsprechen die Schichten denen des Schichtsilicats Apophyllit.^[1] Demnach kann das Gerüst von $\text{Li}_2\text{O}@\text{[SrSiN}_2\text{]}_4$ auch als Kondensationsprodukt

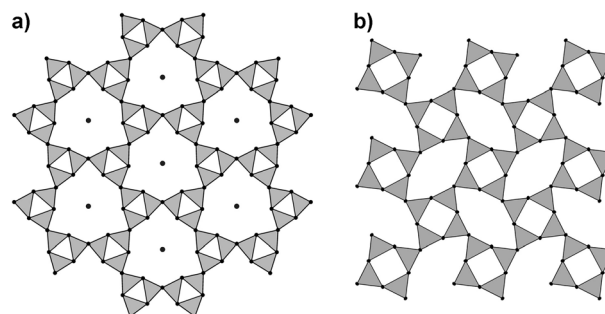


Abbildung 23. a) Struktur von $\text{Ba}_3\text{Si}_3\text{N}_5\text{OCl}$ und $\text{Ba}_6\text{Si}_6\text{N}_{10}\text{O}_2(\text{CN}_2)$ mit Blick entlang $[001]$ (Ba-Atome nicht abgebildet). Die Cl^- - und $[\text{CN}_2]^{2-}$ -Ionen befinden sich in der Mitte der Zwölferring-Kanäle, umgeben von Ba^{2+} -Ionen. b) $[\text{SiN}_4]$ -Gerüst von $\text{Li}_2\text{O}@\text{[SrSiN}_2\text{]}_4$; Blick entlang $[001]$.

von apophyllitartigen Schichten entlang [001] aufgefasst werden. Die durch Synthese im HF-Ofen erhaltene Verbindung $\text{Ba}_2\text{Nd}_7\text{Si}_{11}\text{N}_{23}$ (Abbildung 24a) war das erste Beispiel

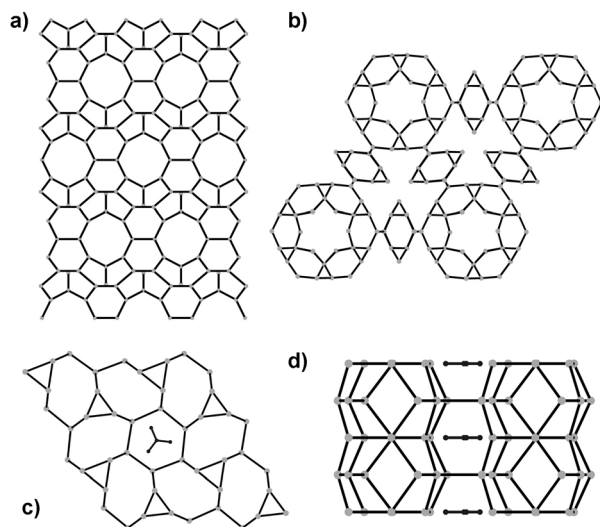


Abbildung 24. a,b) Darstellungen des Zeolith-artigen Gerüsts von a) $\text{Ba}_2\text{Nd}_7\text{Si}_{11}\text{N}_{23}$ mit Blick entlang [001] und b) $\text{SE}_7\text{Si}_6\text{N}_{15}$ ($\text{SE} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$) mit Blick entlang [100]. O- und N-Atome nicht abgebildet, benachbarte Si-Zentren (grau) sind direkt verbunden. c,d) Gerüst von $\text{Ba}_4\text{SE}_7[\text{Si}_{12}\text{N}_{23}\text{O}][\text{BN}_3]$ mit $\text{SE} = \text{Pr-Sm}$ – mit Blick entlang [001] (c) und [100] (d) –, das isolierte $[\text{BN}_3]^{6-}$ -Ionen (schwarz) enthält.

eines Nitridosilicats mit einer Gerüstichte im Bereich von klassischen Zeolithen ($\text{FD} = 18.5$; Tabelle 1).^[142] Gemäß der Formel ${}^3_{\infty}[\text{Si}^{[4]}_{11}\text{N}^{[1]}_2\text{N}^{[2]}_{21}]^{25-}$ finden sich verbrückende $\text{N}^{[2]}$ -Atome sowie terminal an Si gebundene Stickstoffatome ($\text{N}^{[1]}$). Mit einem molarem Verhältnis von $\text{Si}:\text{N} = 11:23$ ist der Kondensationsgrad geringfügig kleiner als bei typischen oxidischen Zeolithen ($(\text{Al},\text{Si}):\text{O} = 1:2$). Das Charakteristische an der ungewöhnlichen Struktur von $\text{Ba}_2\text{Nd}_7\text{Si}_{11}\text{N}_{23}$ sind Sechseringe und Achterringe entlang [001], die Ba^{2+} -Ionen befinden sich dabei in den Hohlräumen der großen Achterringe, die Nd^{3+} -Ionen besetzen die kleineren Lücken. Für die Nitridosilicate $\text{SE}_7\text{Si}_6\text{N}_{15}$ mit $\text{SE} = \text{La}, \text{Ce}$ und Pr wurde ein neuer Strukturtyp mit ausgedünntem Netzwerk beschrieben (Abbildung 24).^[143] Die Struktur besteht aus durchweg eckenverknüpften Tetraedern vom Q^2 -, Q^3 - und Q^4 -Typ, die eine Vielzahl unterschiedlicher Ringgrößen innerhalb eines relativ gering kondensierten dreidimensionalen Raumnetzes bilden.

Die isotypen Verbindungen $\text{Ba}_4\text{SE}_7[\text{Si}_{12}\text{N}_{23}\text{O}][\text{BN}_3]$ ($\text{SE} = \text{Pr-Sm}$) sind aufgebaut aus Oxonitridosilicat-Käfigen mit eingeschlossenen Orthonitridoborat-Ionen $[\text{BN}_3]^{6-}$,^[136] daher kann die Struktur auch als Clathrat klassifiziert werden. Nitridische Clathrate wurden bislang in der Literatur sehr selten beschrieben, das einzig weitere bekannte Beispiel ist $\text{P}_4\text{N}_4(\text{NH})_4(\text{NH}_3)$.^[144] Aus topologischer Sicht besteht das Gerüst von $\text{Ba}_4\text{SE}_7[\text{Si}_{12}\text{N}_{23}\text{O}][\text{BN}_3]$ aus ausschließlich eckenverknüpften Tetraedern, die alle möglichen Ringgrößen $\text{Si}_n(\text{O},\text{N})_n$ außer $n = 2, 4$ und 5 bilden (Abbildung 24c,d). Zu-

sammen mit den Seltenerd-Ionen sind die $[\text{BN}_3]^{6-}$ -Ionen in den Sechsering-Kanälen entlang [001] gestapelt. Im Hinblick auf eine rationale Synthesepaltung für Zeolith-artige (Oxo)nitridosilicate wurde angenommen, dass die $[\text{BN}_3]^{6-}$ -Einheiten, ähnlich wie die Carbodiimid-Ionen in $\text{Ba}_6\text{Si}_6\text{N}_{10}\text{O}_2(\text{CN}_2)$,^[29] nicht mit dem Nitridosilicat-Raumnetz kondensieren, sondern als hochtemperaturstabile Template agieren, um die herum sich das Gerüst bildet.

6. Chemische Bindung in Nitridosilicaten

6.1. Bindungslängen und Kondensationsgrad

Die genauere Betrachtung der $[\text{SiN}_4]$ -Tetraeder in Nitridosilicaten offenbart ein breites Spektrum an Si-N-Bindungslängen und N-Si-N-Winkeln. Die Werte sind stark abhängig von der Verknüpfungsart der Tetraeder (z. B. ecken- oder kantenverknüpft). Auch die unterschiedlichen Verknüpfungsweisen der Stickstoffatome ($\text{N}^{[1]}$, $\text{N}^{[2]}$, $\text{N}^{[3]}$ und $\text{N}^{[4]}$) führen zu flexiblen Si-N-Bindungslängen, die von 164 bis 196 pm variieren. In Abbildung 25 sind typische Bereiche von Si-N-Bindungslängen ausgewählter Nitridosilicate aufgeführt, geordnet nach der Koordinationszahl der Stickstoffatome. Trotz einer direkten Beziehung zwischen Bindungslängen und Bindungsstärken in Nitridosilicaten besteht kein direkter Zusammenhang mit der Stabilität einer Verbindung. $\text{BaYbSi}_4\text{N}_7$ ($\text{Si-N}^{[4]}$ 189–196 pm) zeigt beispielsweise eine

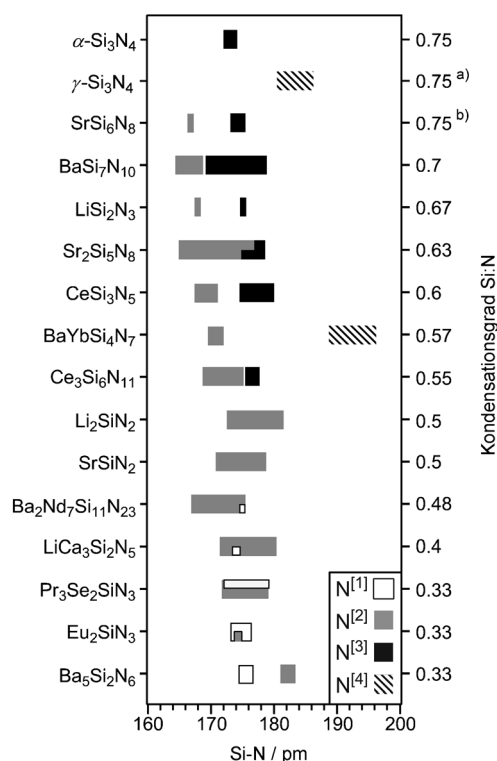


Abbildung 25. Si-N-Bindungslängen in Nitridosilicaten. Der Kondensationsgrad und das Molverhältnis Si:N steigen von unten nach oben an. a) Die $\text{N}^{[4]}$ -Atome in $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$ sind Bestandteil von oktaedrischen $[\text{SiN}_6]$ -Einheiten. b) SrSi_6N_8 hat zusätzliche Si-Si-Bindungen.

thermische Stabilität bis 1700 °C.^[104] Berechnungen der mittleren Si^[4]-N-Bindungslänge ergeben für die meisten der bisher beschriebenen Nitridosilicate einen Wert von ungefähr 174 pm. Im Vergleich dazu berechnete Liebau für die Si^[4]-O-Bindung^[1] in Oxosilicaten eine mittlere Bindungslänge von 162 pm. Diese Unterschiede in den Bindungslängen ermöglichen eine Zuweisung der O/N-Positionen in geordneten Oxonitridosilicaten wie CaSi₂O₂N₂ (Si–O: 159–162 pm und Si–N: 168–178 pm). Die Si–N–Si-Winkel zeigen eine größere Bandbreite als die Werte für Si–O–Si in Oxosilicaten,^[1] sie reichen von 82° in Ca₇[NbSi₂N₉] (aufgrund der Kantenverknüpfung)^[43] bis hin zu 180° in Ba₂Nd₇Si₁₁N₂₃^[42] oder La₁₆–[Si₈N₂₂][SiON₃]₂ (Vernetzung von [Si₂N₆]₁₀-Einheiten durch ein einzelnes N).^[41]

In Abbildung 25 sind die Nitridosilicate nach ihrem formalen Kondensationsgrad geordnet, der von 0.75 für Si₃N₄ bis 0.33 für 1D-Nitridosilicate reicht. Der letztere Wert gilt auch für Strukturelemente wie isolierte [Si₂N₆]^{10–}-Doppeltetraeder, unverzweigte Einzelketten und isolierte Dreieringe. Ein für nicht-kondensierte Orthosilicate typischer Kondensationsgrad von 0.25 konnte bei Nitridosilicaten bislang nicht verifiziert werden, wurde aber für Oxonitridosilicate beschrieben. Das Vorliegen von Si–Si-Bindungen im reduzierten Nitridosilicat SrSi₆N₈ führt zu einem höheren formalen Kondensationsgrad als für ein klassisches Nitridosilicat mit alternierenden Si- und N-Atomen zu erwarten wäre.^[111]

6.2. Berechnung von Gitterenergien nach dem MAPLE-Konzept

Eine geeignete Methode, um Kristallstrukturen auf elektrostatische Plausibilität zu prüfen, ist die Berechnung des Coulomb-Anteils der Gitterenergie mit dem Algorithmus MAPLE (Madelung-Anteil der Gitterenergie)^[145–147]. Für jedes Atom wird ein partieller MAPLE-Wert berechnet, der für jede Spezies in einem charakteristischen (empirischen) Bereich liegt. Diese Rechnungen berücksichtigen ausschließlich elektrostatische Wechselwirkungen in Ionenkristallen und hängen vom Abstand, der Ladung und der Koordination der beteiligten Atome ab. Daher scheint diese Methode besonders nützlich, um Elemente bestimmten Lagen zuzuordnen, die durch Röntgenmethoden schwer zu differenzieren sind (z.B. O/N oder Al/Si). Zur Bestimmung der MAPLE-Summen einer Verbindung werden die partiellen MAPLE-Werte aller Atome aufsummiert. MAPLE-Werte sind mit hoher Genauigkeit additiv, was einen Vergleich zwischen der Summe der MAPLE-Werte der Ausgangsverbindungen und der MAPLE-Summe des Produkts ermöglicht, um so auf elektrostatische Konsistenz zu prüfen. Es sei angemerkt, dass dieser Algorithmus für die Berechnung von Strukturen mit höherem ionischen Charakter entworfen wurde (z.B. Oxosilicate). Er kann aber dennoch auf die kovalenteren Nitridosilicate übertragen werden und führt dort zu exakten Berechnungen. Tabelle 2 vergleicht die partiellen MAPLE-Werte von Eu₂SiN₃ (berechnet auf der Grundlage der Kristallstruktur) mit geeigneten Ausgangsverbindungen (aufsummiert zu Eu₂SiN₃).^[47] In diesem Fall erfasst die kleine Abweichung von 0.4% sogar die korrekte Zuordnung der gemischtvalenten Europium-Ionen (Eu²⁺/Eu³⁺).

Tabelle 2: MAPLE-Rechnungen für Eu₂SiN₃.^[a]

Eu ₂ SiN ₃	
Summe der partiellen MAPLE-Werte	31 146
Summe der MAPLE-Werte der Ausgangsverbindungen	31 270
EuN + 1/2 Eu ₂ Si ₅ N ₈ – 1/2 Si ₃ N ₄	
Abweichung	0.4%

[a] Die Werte sind in kJ mol^{–1} angegeben.

Wie bereits erwähnt, liegen die partiellen MAPLE-Werte für jedes Ion in einem charakteristischen Bereich, der durch den Vergleich dieser Werte der jeweiligen ionischen Spezies in unterschiedlichen, aber wohldefinierten Nitridosilicaten bestimmt wurde. Tabelle 3 vergleicht die partiellen MAPLE-Werte für die in Nitridosilicaten am häufigsten vorkommenden Ionen, die allerdings nur als Trend angesehen werden können, da die Bereiche empirisch ermittelt wurden.^[148–150] Dennoch ist eine klare Tendenz der partiellen MAPLE-Werte zu erkennen: MAPLE(N^[1]) ≤ MAPLE(N^[2]) ≤ MAPLE(N^[3]) ≤ MAPLE(N^[4]).

Tabelle 3: Typische partielle MAPLE-Werte in Nitridosilicaten.^[a]

Ion		Typische partielle MAPLE-Werte
Si ⁴⁺		9000–10 200
Al ³⁺		5500–6000
(N ^[1]) ^{3–}		4300–5000
(N ^[2]) ^{3–}		4600–6000
(N ^[3]) ^{3–}		5000–6200
(O ^[1]) ^{2–}		2000–2800
(O ^[2]) ^{2–}		2400–2800
Ca ²⁺		1700–2200
Sr ²⁺		1500–2100
Ba ²⁺		1500–2000
Eu ²⁺		1700–2100
SE ³⁺		3500–5100

[a] Die Werte sind in kJ mol^{–1} angegeben.

7. Materialeigenschaften

(Oxo)nitrido(alumo)silicate sind vor allem deshalb von besonderem Interesse, weil ihre interatomaren Bindungsverhältnisse ein breites Spektrum aufweisen von teilweise ionisch (wie in den oxidischen Verbindungen) bis hoch kovalent (wie in den nitridischen Verbindungen). Es ist eine Vielfalt an bislang unbekannten Kristallstrukturen zu erwarten, wobei die Aufklärung der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen dabei ein wichtiges Forschungsziel sein wird.

7.1. Nitridkeramiken

Vor allem wegen ihrer physikalischen und mechanischen Eigenschaften, die für Hochtemperaturanwendungen interessant sind, wurden in den letzten Jahrzehnten zahlreiche

Untersuchungen an Siliciumnitrid durchgeführt. Diese Materialien mit geringer Dichte vereinen hohe Zersetzungstemperaturen (ca. 1900 °C) mit hoher mechanischer Stabilität, guten thermischen Schockeigenschaften, guter Oxidationsbeständigkeit, niedrigen Reibungszahlen und guter Resistenz gegen korrosive Umgebungen.^[19,124] Aufgrund der hohen Anfälligkeit gegen mechanische Beschädigungen wie Risse und Absplitterungen ergeben sich jedoch Einschränkungen. Aus diesem Grund wurden Struktur-Eigenschafts-Beziehungen und die Mikrostruktur solcher Materialien intensiv erforscht. Wichtige mikrostrukturelle Elemente in Siliciumnitrid sind elongierte Matrixkristallite, die zufällig verteilt, ineinander verzahnt und mit einer Sekundärphase durchsetzt sind und so insbesondere die mechanischen Materialeigenschaften beeinflussen.^[19,151,152] Folglich wurde viel Aufwand zum Verständnis dieser anisotropen Kristallite betrieben, zumal es eine starke Abhängigkeit von den Sinteradditiven (wie Seltenerdoxiden) und damit von der Art der kationischen Dotierung gibt (z. B. Y^{3+} , La^{3+} , Ce^{3+}).^[152–154] Untersuchungen zur Dotierung mit Oxiden führten dann zur Entdeckung der SiAlONe, die vor allem für eine gezielte Entwicklung von Keramiken und die Verbesserung von Fertigungsverfahren durch den Einsatz keramischer Materialien von Interesse sind. Verbesserungen der mechanischen Stärke, der Oxidationsbeständigkeit und der Kriechbeständigkeit von heißgepresstem Siliciumnitrid erforderten ein Verständnis der Oxid-Nitrid-Wechselwirkungen und der Bildung von Oxynitridgläsern.^[124]

Auch Nitridosilicate mit interessanten Eigenschaften, wie z. B. hoher Härte, wurden neben quasi-binär dotierten Siliciumnitrid/oxid-Keramiken beschrieben. Laut Nanoindentationsstudien hat $SrSi_7N_{10}$ eine Vickers-Härte von 16.1(5) GPa ($E = 115(2)$ GPa),^[103] was mit den Werten für gesinterte polykristalline α -SiAlONe^[155,156] und α - Al_2O_3 ^[157] (21–22 GPa) vergleichbar ist. Dieser hohe Wert kann mit dem 3D-Raumnetz dieser Struktur erklärt werden in Verbindung mit einem sehr hohen Kondensationsgrad der $[SiN_4]$ -Tetraeder (siehe Abschnitt 5.1). Sehr hohe Vickers-Härten von 22.0 GPa wurden an Einkristallen des SiAlONs $Sr_3Pr_{10}Si_{18}Al_{12}O_{18}N_{36}$ gemessen.^[130]

7.2. Wärmeleitfähigkeit

Als Kühlkörpermaterialien in integrierten Schaltkreisen sind keramische Materialien mit hohem elektrischem Widerstand in Verbindung mit einer hohen Wärmeleitfähigkeit von potenziell hohem Interesse. Bereits 1973 postulierte Slack, dass mehrere Verbindungen mit Zinkblende- oder Wurtzit-Struktur eine hohe thermische Leitfähigkeit haben könnten ($> 100 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$).^[158] Insbesondere AlN war von besonderem Interesse.^[159,160] Aber auch die Nitridosilicat-Materialien $MgSiN_2$ (die von AlN durch den Ersatz von $2Al^{3+}$ durch Mg^{2+}/Si^{4+} abgeleitet werden können)^[161] und, in jüngerer Zeit β - Si_3N_4 ,^[162] wurden als potenziell wirkungsvolle und relativ stabile Wärmeleiter in Betracht gezogen. Die mit einer modifizierten Slack-Gleichung bestimmten Wärmeleitfähigkeiten von $MgSiN_2$ -, AlN- und β - Si_3N_4 -Keramiken bei 300 K betragen 28, 200 bzw. $105 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, in Übereinstimmung mit

den jeweils höchsten experimentellen Werten von 25–27, 266 und $105\text{--}120 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$.^[161,163,164]

Geringere Wärmeleitfähigkeiten im Bereich von 3–6 $\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ wurden für $CaSiN_2$, $BaSi_7N_{10}$ und $M_2Si_5N_8$ mit $M = Ca, Sr, Ba$ gemessen. Dabei ist zu erkennen, dass die Wärmeleitfähigkeit in Zusammenhang mit der Art der Raumnetzstruktur mit sinkendem M:Si-Verhältnis steigt.^[165]

7.3. Lithium-Ionenleitung

Mit Blick auf Anwendungen als effiziente Ionenleiter und Stickstoffsensoren werden seit einiger Zeit die Eigenschaften und die Synthese von Lithiumnitridosilicaten untersucht.^[5,39,166] Lithium-Ionen sind zur effektiven Wanderung durch Siliciumnitridgerüste befähigt. Diese Materialien sind mögliche Kandidaten für Festkörperelektrolyte in Lithiumbatterien.^[167] Wie oben erwähnt (Abschnitt 3), wurden mehrere Lithiumnitridosilicate beschrieben (z. B. $LiSi_2N_3$,^[36,37] Li_2SiN_2 ,^[37–39] Li_5SiN_3 ,^[5,40] Li_8SiN_4 ,^[37,39] $Li_{18}Si_3N_{10}$ und $Li_{21}Si_3N_{11}$).^[39] Lithium-Ionenleitfähigkeit wurde bei Li_2SiN_2 ($\sigma(400 \text{ K}) = 1.1 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und Li_8SiN_4 ($\sigma(400 \text{ K}) = 5 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$) beobachtet und umfassend untersucht.^[37,81,168] Die $[SiN_4]^{8-}$ -Tetraeder vom Orthosilicat-Typ sowie auch der hohe Lithiumgehalt könnten die hohe Lithiumleitfähigkeit von Li_8SiN_4 begünstigen.^[37,39] Die Strukturaufklärung von Li_2SiN_2 offenbarte das Vorliegen von kleinen Li-Li-Abständen und kanten-/flächenverknüpften $[LiN_3]$ -Polyedern und ermöglichte es, mögliche Lithium-Transportpfade vorzuschlagen.^[38] Demnach könnten sich die Li^+ -Ionen in Schichten parallel zu $[001]$ bewegen (Abbildung 26). Tatsächlich ist Lithium-Ionenleitfähigkeit jedoch das Ergebnis komplexer Wechselwirkungen zwischen Strukturmerkmalen, Defekten und Leerstellen und kann nicht ausschließlich durch strukturelle Aspekte erklärt werden.

Vor kurzem wurde ein neuartiger Syntheseweg für Lithiumnitridosilicate beschrieben, der die Verwendung von Lithium-Schmelzen zur Grundlage hat.^[28] Dies führte zur Entdeckung einiger neuartiger Verbindungen, die vielversprechende Lithium-Ionenleiter darstellen könnten (z. B. $Li_4M_3Si_2N_6$ mit $M = Ca, Sr$,^[28,44] $LiCa_3Si_2N_5$,^[28] $Li_5Se_5Si_4N_{12}$

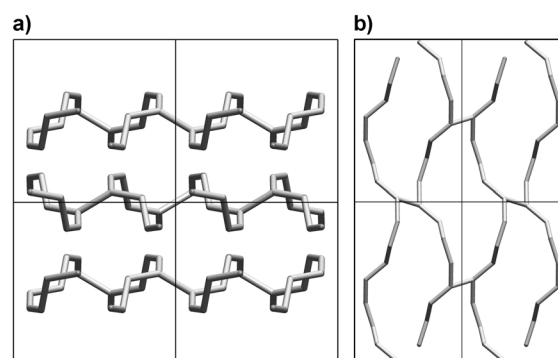


Abbildung 26. Mögliche Transportkanäle für Li^+ -Ionen, die durch kleine Li-Li-Abstände erzeugt werden. Blick entlang a) $[001]$ und b) $[010]$. Die Li^+ -Ionen sind über Bindungen (dunkelgrau) verknüpft, die Schichten parallel zu $[001]$ bilden.^[38]

(SE = La, Ce),^[46] $\text{Li}_2\text{MSi}_2\text{N}_4$ mit $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$ ^[85] und $\text{Li}_2\text{Sr}_4\text{Si}_4\text{N}_8\text{O}$ ^[28]).

7.4. Nichtlinear-optische Materialien

In den letzten Jahrzehnten kam es zu einem zunehmenden Interesse an nichtlinear-optischen (NLO) Phänomenen (z. B. SHG) und der Entwicklung nichtlinear-optischer Materialien, die bei der optischen Signalverarbeitung (z. B. optische Schalter, optische Datenverarbeitung),^[169,170] als optische Frequenzwandler und in der Telekommunikation verwendet werden. Mit fortschreitender Entwicklung der Optotechnologien sind neue Materialien mit einer hohen nichtlinear-optischen Suszeptibilität und hoher Stabilität besonders interessant. Transparente und farblose Materialien mit nicht-zentrosymmetrischen Kristallstrukturen, wie Erdalkalinitridosilicate mit ihren hervorragenden mechanischen Eigenschaften und ihrer außergewöhnlichen chemischen und thermischen Stabilität, sind attraktive Kandidaten für diesen Zweck. Nichtlinear-optische Eigenschaften von Nitridosilicaten wurden bislang sehr wenig untersucht.^[171] Da große Nitridosilicat-Einkristalle gegenwärtig nicht verfügbar sind, wurden Pulvertechniken eingesetzt. Dabei wurden zur Messung der nichtlinearen Suszeptibilität $\chi^{(2)}$ die Kurtz-Perry-Methode^[172] und die SHEW-Methode (Erzeugung einer zweiten Harmonischen durch eine evaneszente Welle) verwendet.^[173,174] Die SHEW-Studien offenbarten für $\text{M}_2\text{Si}_3\text{N}_8$ mit $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$ hohe Brechungsindizes mit Werten zwischen 2 und 3. Die mittlere effektive Gütezahl $M_{\text{eff}} = (d_{\text{eff}}^2)/(n_{2\omega}n_{\omega}^2)$ mit $d_{\text{eff}} = 0.5 \chi^{(2)}$ (ein Maß für die Effizienz des nichtlinearen Wechselwirkungsprozesses) bewegte sich in der gleichen Größenordnung wie der Wert für LiIO_3 in den effizientesten Proben (Tabelle 4).^[171,175] Diese Werte sind ein vielverspre-

Tabelle 4: Mittlere Gütezahlen M_{eff} .^[a]

Probe	n_{ω}	$n_{2\omega}$	$M_{\text{eff}} [\text{pm}^2 \text{V}^{-2}]$ Kurtz-Perry	$M_{\text{eff}} [\text{pm}^2 \text{V}^{-2}]$ SHEW
LiIO_3	1.72	1.90	1.6	1.6
$\text{Ba}_2\text{Si}_3\text{N}_8$	–	–	–	–
$\text{Sr}_2\text{Si}_3\text{N}_8$	2.5	2.6	0.2	0.8
$\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{N}_8$	2.55	2.65	0.04	0.9
$\text{BaYbSi}_4\text{N}_7$	–	–	0.02	–
CeSi_3N_5	–	–	0.4	–
KDP ^[b]	1.49	1.51	0.02	–

[a] $M_{\text{eff}} = (d_{\text{eff}}^2)/(n_{2\omega}n_{\omega}^2)$; bestimmt mit der Kurtz-Perry- und der SHEW-Methode.^[171] [b] KDP = KH_2PO_4 .

chender Ausgangspunkt für Einkristallstudien an Nitridosilicat-Materialien, die Kristallzucht-Techniken für große Nitridosilicate sind bisher jedoch noch wenig ausgereift.

Bei Bestrahlung mit einem Infrarot-Laser ($\lambda = 1047 \text{ nm}$) wurde bei $\text{Eu}_2\text{Si}_3\text{N}_8$ eine interessante Zwei-Photonen-Absorption beobachtet, die zu einer roten Fluoreszenz-Emission führte.^[175] Neben effektiven Lumineszenzeigenschaften (siehe Abschnitt 7.5) zeigt dotiertes $\text{Ba}_2\text{Si}_3\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ ebenfalls eine relativ starke Zwei-Photonen-Absorption, die für Up-conversion-Prozesse genutzt werden kann. Regt man dieses

Material mit intensiven ultrakurzen Pulsen eines Nd:YLF-Lasers an (Wellenlänge $1.047 \mu\text{m}$, 7 ps Pulsdauer), wird Fluoreszenz bei ungefähr 600 nm erzeugt, die rund 10^{-7} der Fluoreszenz nach Anregung bei 523 nm durch einen frequenzverdoppelten Laser beträgt.^[176] Die Tatsache, dass eine solche Effizienz mit einer relativ niedrigen Anregungsintensität von ca. 1 MW cm^{-2} erreicht wird, weist auf einen relativ hohen Zwei-Photonen-Absorptionsquerschnitt hin.

7.5. Lumineszenz

In den letzten Jahren hat sich ein spannendes neues Forschungsgebiet für (Oxo)nitrido(alumo)silicate aufgetan, die Verwendung als eine neuartige Klasse von anorganischen Leuchtstoffen. Mit dem technologischen Zugang zu p-dotiertem GaN^[177] ebnete Nakamura den Weg zur Entwicklung effizienter blauer LEDs. Dieser Fortschritt führte zu einem Bedarf an geeigneten Lumineszenzmaterialien (Leuchtstoffen) für die Erzeugung von weißem Licht, was normalerweise erreicht wird durch: 1) die Verwendung von drei einzelnen monochromatischen LEDs (blau, grün, rot); 2) die Kombination einer ultravioletten LED mit blauen, grünen und roten Leuchtstoffen; oder 3) die Verwendung einer blauen LED zur optischen Anregung von gelben oder grünen und roten Leuchtstoffen.^[94] Insbesondere in den letzten beiden Fällen benötigt man zu diesem Zweck geeignete Lumineszenzmaterialien zur Abwärtskonvertierung für leuchtstoffkonvertierte (pc-)LEDs. Diese Leuchtstoffe sollten eine Reihe von Anforderungen erfüllen, angefangen bei der effizienten Absorption von UV-Licht oder blauem Licht, das von der Primär-LED erzeugt wird. Weitere Merkmale wie z. B. hohe Umwandlungseffizienzen und hohe chemische und thermische Stabilität sind ebenfalls notwendige Anforderungen an diese Materialien. Während es früher mit den Ce^{3+} -dotierten YAGs (Yttrium-Aluminium-Granaten) nur eine einzige Klasse von Materialien für LED-Leuchtstoffe gab, hat sich das Gebiet in den letzten Jahren enorm entwickelt. Es steht nun eine Vielzahl von zumeist Ce^{3+} - oder Eu^{2+} -dotierten Verbindungen wie Orthosilicate,^[178–180] Aluminate,^[180] Sulfide^[180,181] und Fluoride^[182,183] zur Verfügung, bei einigen dieser Leuchtstoffe tritt indes das Problem einer geringen Absorption im sichtbaren Spektrum oder einer hohen thermischen Lumineszenzlöschung auf. Vor allem sulfidbasierte Leuchtstoffe sind wärme- und feuchtigkeitsempfindlich, so dass eine effektive Einbettung der Leuchtstoffkristalle in pc-LEDs erforderlich ist.

Eu^{2+} -dotierte (Oxo)nitridosilicate haben sich wegen ihrer hohen chemischen und thermischen Stabilität in Verbindung mit niedriger thermischer Lumineszenzlöschung und hohen Umwandlungseffizienzen als Hochleistungsmaterialien für pc-LEDs hervorgetan.^[93,94,184] Des Weiteren wird die Energie des $\text{Eu}^{2+}/\text{Ce}^{3+}-4f^{N-1}5d^1$ -Niveaus und der $4f^N \rightarrow 4f^{N-1}5d^1$ -Übergänge in anorganischen Wirtsgittern durch die Kovalenz und Polarisierbarkeit der $\text{Eu}^{2+}/\text{Ce}^{3+}$ -Ligand-Bindungen beeinflusst.^[185–187] In (Oxo)nitridosilicaten ist der Aktivator hauptsächlich von einem Netzwerk aus $[\text{SiN}_4]$ -Tetraedern umgeben. Die stärker polarisierbare nitridische Umgebung erniedrigt den angeregten Zustand der 5d-Elektronen der

Seltenerd-Element-Dotierungen aufgrund der größeren Kristallfeldaufspaltung und des stärkeren nephelauxetischen Effekts im Vergleich zu oxidischen Umgebungen. Dieser Effekt kann die Anregungs- und Emissionsbanden hin zu längeren Wellenlängen verschieben, indem die Energiedifferenz zwischen dem Grundzustand und dem angeregten Zustand der Seltenerdionen verkleinert wird. Es ist die strukturelle Vielseitigkeit der (Oxo)nitridosilicate, die die Erzeugung von Emissionsfarben über das gesamte sichtbare Spektrum hinweg – von Blau nach Rot – erlaubt und dies insbesondere in Wellenlängenbereichen, in denen die direkte Strahlung nicht-konvertierter LEDs relativ ineffizient ist: das so genannte „Yellow Gap“.^[89]

Man kennt heute mehrere seltenerd-dotierte (Oxo)nitridosilicate, die interessante Lumineszenzeigenschaften zeigen. Dieser Aufsatz gibt nur einen kurzen Überblick über einige der vielversprechendsten Leuchtstoffe. Ausführlichere Übersichten zur Lumineszenz von (Oxo)nitridosilicaten wurden durch Höppe,^[188] Xie,^[94] Setlur,^[189] He^[190] und andere publiziert.

Erstmals berichtete Huppertz im Jahr 1997 über die rote Lumineszenz von $\text{Eu}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ bei Anregung mit UV-Licht (Abbildung 27).^[175] Ein Jahr später beschrieben van Kreveld



Abbildung 27. Aufnahme von $\text{Eu}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ unter UV-Licht.^[175]

et al. neue Ce^{3+} -dotierte Leuchtmittel wie $\text{Y}_5(\text{SiO}_4)_3\text{N}$, $\text{Y}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$, YSiO_2N und $\text{Y}_2\text{Si}_3\text{O}_3\text{N}_4$,^[191] danach folgte Eu^{2+} -dotiertes $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$), beschrieben von Höppe et al.^[176] und van Kreveld.^[192] Seither sind die Lumineszenz- und Materialeigenschaften der 2-5-8-Familie und ihrer Mischkristalle vielfach untersucht worden.^[23,34,35,193] Diese Verbindungen sind für pc-LEDs sehr nützlich, da sie neben ihren bemerkenswerten optischen Eigenschaften auch die Möglichkeit bieten, die Emissionswellenlänge über die chemische Zusammensetzung der Mischkristalle gezielt abzustimmen.^[194,195] Tatsächlich findet diese Leuchtstoffklasse bereits industrielle Anwendung in Hochleistungs-LEDs und LEDs mit warmweißem Licht.^[93] Auf der Basis einer Lumiramic-Version eines 2-5-8-Leuchtmittels mit inhärent guter thermischer und Belastungsstabilität wurden hocheffiziente monochromatische pc-LEDs mit sehr guten Kenndaten und einer Farbreinheit von über 96 % entwickelt (Abbildung 28).^[15,89,196]

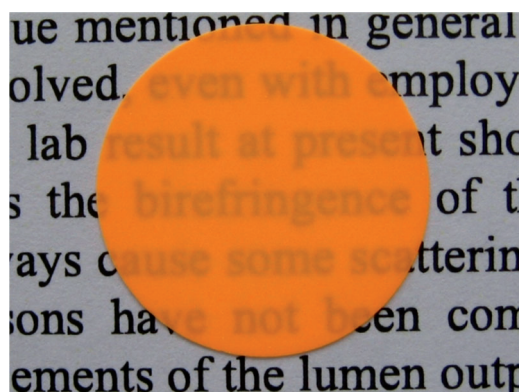


Abbildung 28. Lichtdurchlässiger Lumiramic-Wafer aus Eu^{2+} -dotiertem $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ (Foto: Philips Research).

Eu^{2+} -dotierte Oxonitridosilicate des Formeltyps $\text{MSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; so genannte 1-2-2-2-Materialien) erwiesen sich als eine sehr effiziente und vielversprechende Klasse von Leuchtstoffen. Die Emission variiert über einen weiten Bereich von etwa 498 nm ($\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$) über 540 nm ($\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$) bis 560 nm ($\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$).^[197,198] Dank der Verfügbarkeit von Mischkristallen ist auch hier eine punktgenaue Farbabstimmung und darüber hinaus eine Anwendung für Weißlicht-LEDs möglich.^[64] Zudem kann die Lumineszenz-Intensität von $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ durch Co-Dotierung mit Ce^{3+} , Dy^{3+} und Mn^{2+} beachtlich erhöht werden.^[199] 2005 berichteten Müller-Mach et al. über eine hocheffiziente, rein nitridische pc-LED mit warmweißem Licht, bestehend aus Eu^{2+} -dotiertem 2-5-8- (orange-rot) und 1-2-2-2-Leuchtstoff (gelb-grün), die mit einer GaN-basierten blauen LED angeregt wurde (Abbildung 29).^[93]

$\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ (CASN), ein sehr vielversprechender Leuchtstoff mit roter Emission ($\lambda_{\text{max}} \approx 650$ nm) und Quantenausbeuten (QEs) $> 85\%$ jenseits von 200°C , wurde von Uheda et al.^[184] synthetisiert und charakterisiert. Besonders interessant ist die Synthese der Mischkristalle $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlSiN}_3:\text{Eu}^{2+})$ sowie der vollständige Austausch von Ca durch Sr, wodurch das Emissionsmaximum auf bis 610 nm verschoben werden kann.^[200] Um die metastabilen $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ -Verbindungen zu erhalten, war eine Hochdruck-Nitridierung bei Drücken von bis zu 190 MPa nötig.^[201]

In den letzten Jahren erhielten SE-aktivierte α -SiAlONe (vor allem Eu^{2+} -dotierte) viel Aufmerksamkeit als Lumineszenzmaterialien, da ihre Photolumineszenz-Eigenschaften über die Zusammensetzung des α -SiAlON-Wirtsgitters oder die Eu^{2+} -Konzentration beeinflusst werden können.^[202–204] Intensiv geforscht wurde an Eu^{2+} -dotiertem Ca- α -SiAlON, das eine einzelne intensive Breitband-Emission bei 583–603 nm zeigt^[205] sowie an dotiertem Li- α -SiAlON, dessen Emission durch Verändern der Al/Si- oder O/N-Verhältnisse des Wirtsgitters oder über die Eu^{2+} -Konzentration über einen breiten Bereich von 563–586 nm abgestimmt werden kann.^[206] Hirosaki et al. beschrieben einen Eu^{2+} -aktivierten, grün emittierenden β -SiAlON-Leuchtstoff, der Intensitätsmaxima im Bereich 528–550 nm aufweist und eine geringe thermische

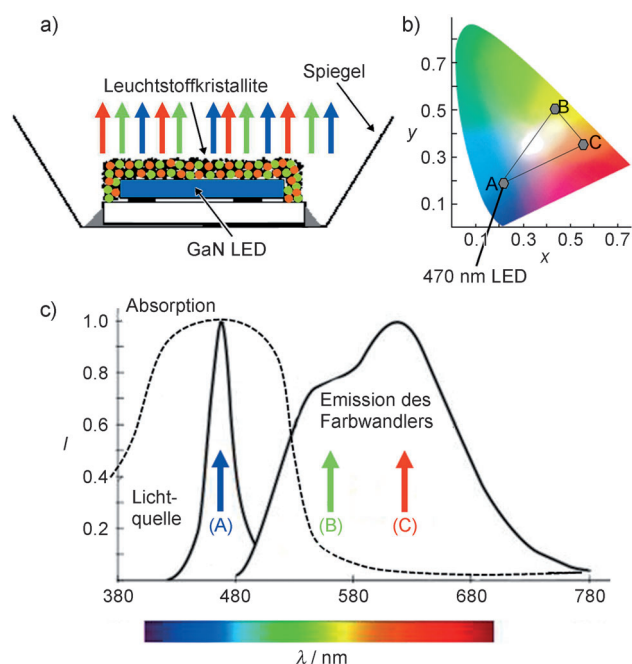


Abbildung 29. a) Prinzip einer zwei pc-LED. b) CIE-Farbdiaagramm (CIE = Commission Internationale d'Eclairage); durch Mischen der drei durch ihre Farbkoordinaten definierten Emissionen A, B und C sind alle Farben innerhalb des Dreiecks durch additive Farbmischung zugänglich. c) Absorptions- und Emissionsspektren einer zwei pc-LED. A: GaN, B: $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$, C: $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$.

Lumineszenzlöschung sowie eine Farbpunktstabilität bei hohen Temperaturen zeigt.^[207,208]

Es wurden intensive Anstrengungen auf das Auffinden neuer (Oxo)nitrido(alumo)silicate verwendet. Diese Studien führten zur jüngsten Entdeckung interessanter Lumineszenzmaterialien, wie z.B. gelbem $\text{Ba}_2\text{AlSi}_5\text{N}_9:\text{Eu}^{2+}$ ^[117] und orangerotem $\text{SrAlSi}_4\text{N}_7:\text{Eu}^{2+}$ ^[116] sowie grünem $\text{Sr}_5\text{Al}_{5+x}\text{Si}_{21-x}\text{N}_{35-x}\text{O}_{2+x}:\text{Eu}^{2+}$ (mit $x \approx 0$)^[132] und grünem $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$.^[67,209]

Seit kurzem gibt es ein zunehmendes Interesse an „First-Principles“-Rechnungen an Nitridosilicaten.^[210–212] Dabei sind Berechnungen der Bandlücken und des Bindungscharakters besonders wichtig, um damit mehr Kenntnisse zu den elektronischen Übergängen zu erlangen. Die Berechnung von Bandstrukturen scheint jedoch sehr komplex zu sein, z.B. wurde die Bandlücke von $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2$ mit 4.63 eV angegeben,^[209] während neuere Berechnungen mit dem mBJ-GGA-Potential eine Bandlücke von 6.93 eV ergaben.^[67] Für die Bandlücke von $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ wurde mit Röntgenemissionsspektroskopie (XES) und Röntgen-Nahkanten-Absorptionsspektroskopie (XANES) ein Wert von (7.05 ± 0.25) eV gemessen.^[67] In jedem Fall sind weitere Fortschritte auf dem Gebiet der „First-Principles“-Rechnungen nötig, um vielleicht schon in naher Zukunft verlässliche Informationen über die Bandlücken und über elektronische Übergänge unter Beteiligung der angeregten Zustände von Lumineszenzmaterialien zu erhalten.

(Oxo)nitrido(alumo)silicate haben sich als eine überlegene Klasse von Wirtsverbindungen Eu^{2+} -dotierter Lumineszenzmaterialien für weiße pc-LEDs erwiesen – dank ihrer

ausgezeichneten Eigenschaften wie hohe Lichtausbeute, hohe Farbstabilität, einem breiten Weißlichtbereich mit Einstellbarkeit der korrelierten Farbtemperaturen (CCT) und einer brillanten Farbwiedergabe in Verbindung mit einer großen Strukturvielfalt, die Raum für die Entdeckung weiterer interessanter Lumineszenzmaterialien lässt.

8. Ausblick

Historisch betrachtet war die Erforschung der Nitridosilicate und verwandter Verbindungen zunächst hauptsächlich von rein grundlagenwissenschaftlicher Neugier getrieben. Präparative Herausforderungen wurden gemeistert durch die Entwicklung neuer Hochtemperaturreaktionen, den Einsatz flüssiger Alkalimetalle als nichtkonventionelle Lösungsmittel, „Precursor“-Strategien oder carbothermale Reduktions- und Nitridierungsprozesse, ausgehend von den entsprechenden Oxiden. Nach und nach ist eine gänzlich neue Materialklasse an Nitridosilicaten, Oxonitridosilicaten und SiAlONen mit mannigfachen Strukturen und einem bemerkenswert breiten Spektrum an Materialeigenschaften verfügbar geworden. Verglichen mit der großen und facettenreichen Welt der klassischen Oxosilicate ist allerdings die Zahl der Nitridosilicate und verwandter Verbindungen noch immer klein. Dennoch wurde eine faszinierende Strukturdiversität bei dieser Klasse von Verbindungen gefunden, die in jeder Hinsicht die Strukturvariabilität (Verknüpfungs- und Vernetzungsmuster) der Oxosilicate deutlich übertrifft. Von einem systematischen Standpunkt aus betrachtet sind Oxosilicate ebenso wie Nitridosilicate, Oxonitridosilicate und Nitridoalumosilicate nur Untergruppen der noch variableren übergeordneten Klasse der Oxonitridoalumosilicate (SiAlONe).

Ähnlich wie Siliciumnitrid zeigen viele Nitridosilicate und verwandte Verbindungen hohe thermische, chemische sowie mechanische Stabilität, eine große Bandlücke und einen beträchtlichen Brechungsindex. Die Kristallstrukturen hoch-kondensierter Nitridosilicate weisen auf eine merkliche Anhäufung von nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppen hin. Dementsprechend scheinen Anwendungen auf der Grundlage nichtlinearer Phänomene (z.B. SHG, Zwei-Photonen-Absorption) für diese Klasse von Verbindungen in Reichweite zu sein. Dafür wären deutliche Fortschritte bei der Kristallzucht wünschenswert. Ammonothermale Ansätze in überkritischem NH_3 könnten den Weg zu großen und optisch reinen Einkristallen dieser widerstandsfähigen nitridischen Materialien ebnen. Es scheint auf dem Gebiet der selten-erddotierten Nichtmetallnitride ein außergewöhnliches Potenzial für die weitere wissenschaftliche Entwicklung zu geben, da einige von diesen Materialien als abwärtskonvertierende Lumineszenzmaterialien extrem wirkungsvoll sind. Im Unterschied zu den meisten anderen Substanzklassen zeigen einige Nitrido- und Oxonitridosilicate reizvolle Materialeigenschaften wie sehr hohe chemische und thermische Stabilität, keine Absorption und hohe Transparenz im sichtbaren Spektralbereich sowie eine große Bandlücke. All das macht diese Materialien zu idealen Wirtsgittern für die Dotierung mit Eu^{2+} oder Ce^{3+} . Solche Verbindungen erwiesen sich als sehr effiziente optische Funktionsmaterialien für pc-

LEDs auf der Basis von GaN-basierten blauen Hochleistungs-Primär-LEDs. Diese Bauelemente haben das Potenzial, sowohl Glüh- als auch Fluoreszenzlampen vollständig zu ersetzen und somit weltweit bedeutende Energieeinsparungen zu erzielen.^[15] Derzeit haben Eu^{2+} -dotierte Nitridosilicate, Oxonitridosilicate und verwandte Verbindungen, die bereits industriell hergestellt werden, das größte Potenzial für Anwendungen als Lumineszenzmaterialien in pc-LEDs.^[89] Überlegungen dieser Art sollten einen starken Ansporn für die weitere Erforschung der mannigfaltigen Welt der Nitridosilicate, Oxonitridosilicate und SiAlONe bieten.

Die Autoren danken Manuel Klein für den Entwurf des Vortitelbildes, der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) und dem Fonds der Chemischen Industrie (FCI) für großzügige finanzielle Unterstützung sowie der Dr. Klaus-Römer-Stiftung, München, für Stipendien an M.Z. und S.P.

Eingegangen am 14. September 2010

Online veröffentlicht am 19. Juli 2011

- [1] F. Liebau, *Structural Chemistry of Silicates*, Springer, Berlin, **1985**.
- [2] F. Liebau, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1845–1850; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1733–1737.
- [3] A. Weiss, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 843–854; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 850–860.
- [4] M. Lundqvist, P. Nygren, B.-H. Jonsson, K. Broo, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 8349–8353; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 8169–8173.
- [5] R. Juza, H. H. Weber, E. Meyer-Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1953**, *273*, 48–64.
- [6] H. Lange, G. Wötting, G. Winter, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1606–1625; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1579–1597.
- [7] W. Schnick, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 846–858; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 806–818.
- [8] K. Kim, W. R. L. Lambrecht, B. Segall, *Phys. Rev. B* **1996**, *53*, 16310–16326.
- [9] Y. Oyama, O. Kamigaito, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1971**, *10*, 1637.
- [10] K. H. Jack, W. I. Wilson, *Nature Phys. Sci.* **1972**, *238*, 28–29.
- [11] W. H. Baur, *Nature* **1972**, *240*, 461–462.
- [12] A. Bischoff, T. Grund, T. Jording, B. Heying, R.-D. Hoffmann, U. C. Rodewald, R. Pöttgen, *Z. Naturforsch. B* **2005**, *60b*, 1231–1234.
- [13] W. Schnick, H. Huppertz, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 679–683.
- [14] A. Weiss, A. Weiss, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1954**, *276*, 95–112.
- [15] W. Schnick, *Phys. Status Solidi RRL* **2009**, *3*, A113–A114.
- [16] G. Routschka, H. Wuthnow, *Pocket Manual Refractory Materials: Design, Properties and Testing*, Vulkan-Verlag, Essen, **2008**.
- [17] M. K. Cinibulk, G. Thomas, *J. Am. Ceram. Soc.* **1992**, *75*, 2050–2055.
- [18] G. N. Babini, A. Bellosi, P. Vincenzini, *J. Am. Ceram. Soc.* **1981**, *64*, 578–584.
- [19] A. Ziegler, J. C. Idrobo, M. K. Cinibulk, C. Kisielowski, N. D. Browning, R. O. Ritchie, *Science* **2004**, *306*, 1768–1770.
- [20] W. Schnick, H. Huppertz, R. Lauterbach, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 289–296.
- [21] P. S. Gopalakrishnan, P. S. Lakshminarasimhan, *J. Mater. Sci. Lett.* **1993**, *12*, 1422–1424.
- [22] E. I. Givargizov, *Curr. Top. Mater. Sci.* **1978**, *1*, 79–145.
- [23] X. Piao, T. Horikawa, H. Hanzawa, K. Machida, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 161908.
- [24] H. Yamane, F. J. DiSalvo, *J. Alloys Compd.* **1996**, *240*, 33–36.
- [25] Z. A. Gál, P. M. Mallinson, H. J. Orchard, S. J. Clarke, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 3998–4006.
- [26] P. Hubberstey, P. G. Roberts, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 667–673.
- [27] R. J. Pulham, P. Hubberstey, *J. Nucl. Mater.* **1983**, *115*, 239–250.
- [28] S. Pagano, S. Lupart, M. Zeuner, W. Schnick, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 6453–6456; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6335–6338.
- [29] S. Pagano, O. Oeckler, T. Schröder, W. Schnick, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2678–2683.
- [30] T. Hashimoto, F. Wu, M. Saito, K. Fujito, J. S. Speck, S. Nakamura, *J. Cryst. Growth* **2008**, *310*, 876–880.
- [31] D. Peters, *J. Cryst. Growth* **1990**, *104*, 411–418.
- [32] B. Wang, M. J. Callahan, *Cryst. Growth Des.* **2006**, *6*, 1227–1246.
- [33] J. Li, T. Watanabe, N. Sakamoto, H. Wada, T. Setoyama, M. Yoshimura, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 2095–2105.
- [34] M. Zeuner, F. Hintze, W. Schnick, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 336–342.
- [35] M. Zeuner, P. J. Schmidt, W. Schnick, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 2467–2473.
- [36] M. Orth, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1426–1428.
- [37] J. Lang, J.-P. Charlot, *Rev. Chim. Miner.* **1970**, *7*, 121–131.
- [38] S. Pagano, M. Zeuner, S. Hug, W. Schnick, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 1579–1584.
- [39] H. Yamane, S. Kikkawa, M. Koizumi, *Solid State Ionics* **1987**, *25*, 183–191.
- [40] A. T. Dadd, P. Hubberstey, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1982**, 2175–2179.
- [41] C. Schmolke, S. Lupart, W. Schnick, *Solid State Sci.* **2009**, *11*, 305–309.
- [42] H. A. Höpfe, G. Kotzbya, R. Pöttgen, W. Schnick, *J. Solid State Chem.* **2002**, *167*, 393–401.
- [43] F. Ottinger, R. Nesper, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 1597–1602.
- [44] S. Pagano, S. Lupart, S. Schmiechen, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, 636, 1907–1909.
- [45] F. Lissner, T. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 2226–2230.
- [46] S. Lupart, M. Zeuner, S. Pagano, W. Schnick, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 2636–2641.
- [47] M. Zeuner, S. Pagano, P. Matthes, D. Bichler, D. Johrendt, T. Harmening, R. Pöttgen, W. Schnick, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11242–11248.
- [48] Der Streckungsfaktor wird von Liebau als $f_s = I_{\text{Kette}} / (l_T P)$ definiert; I_{Kette} ist die Länge einer Periode, l_T die Kantenlänge des Tetraeders und P die Periodizität der Kette.
- [49] Liebau führte die Begriffe Zweier-, Dreier-, Vierer-, Fünferketten ein. Eine Zweierkette kann beschrieben werden als zwei Polyeder innerhalb einer Wiederholungseinheit des linearen Teils der Ketten. F. Liebau, *Structural Chemistry of Silicates*, Springer, Berlin, **1985**.
- [50] C. Schmolke, D. Bichler, D. Johrendt, W. Schnick, *Solid State Sci.* **2009**, *11*, 389–394.
- [51] S. Lupart, W. Schnick, *Acta Crystallogr. Sect. E: Struct. Rep. Online* **2009**, *65*, i43.
- [52] $[\text{SiN}_4]$ -Tetraeder vom Q^1 -Typ sind nur mit einer Ecke an den nächsten Tetraeder geknüpft und stellen daher eine terminale Einheit dar.
- [53] T. Endo, Y. Sato, H. Takizawa, M. Shimada, *J. Mater. Sci. Lett.* **1992**, *11*, 424–426.
- [54] M. Wintenberger, R. Marchand, M. Maunaye, *Solid State Commun.* **1977**, *21*, 733–735.
- [55] P. Eckerlin, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1967**, *353*, 225–235.

- [56] P. Eckerlin, A. Rabenau, H. Nortmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1967**, 353, 113–121.
- [57] J. David, Y. Laurent, J. Lang, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* **1970**, 93, 153–159.
- [58] M. Wintenberger, F. Tcheou, J. David, J. Lang, *Z. Naturforsch.* **1980**, 35b, 604–606.
- [59] S. R. Römer, P. Kroll, W. Schnick, *J. Phys.: Condens. Matter* **2009**, 21, 275408.
- [60] H. A. Höpfe, F. Stadler, O. Oeckler, W. Schnick, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 5656–5659; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 5540–5542.
- [61] O. Oeckler, F. Stadler, T. Rosenthal, W. Schnick, *Solid State Sci.* **2007**, 9, 205–212.
- [62] 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, 6984–6990.
- [63] J. A. Kechele, O. Oeckler, F. Stadler, W. Schnick, *Solid State Sci.* **2009**, 11, 537–543.
- [64] V. Bachmann, C. Ronda, O. Oeckler, W. Schnick, A. Meijerink, *Chem. Mater.* **2009**, 21, 316–325.
- [65] F. Stadler, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 949–954.
- [66] R. Grün, *Acta Crystallogr. Sect.* **1979**, 35, 800–804.
- [67] C. Braun, M. Seibald, S. L. Börger, O. Oeckler, T. D. Boyko, A. Moewes, G. Miehe, A. Tücks, W. Schnick, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 9646–9657.
- [68] E. Irran, K. Köllisch, S. Leoni, R. Nesper, P. F. Henry, M. T. Weller, W. Schnick, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 2714–2720.
- [69] R. Riedel, A. Zerr, G. Miehet, G. Serghiou, M. Schwarz, E. Kroke, H. Fue, P. Kroll, R. Boehler, *Nature* **1999**, 400, 340–342.
- [70] T. Sekine, H. He, T. Kobayashi, M. Zhang, F. Xu, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, 76, 3706–3708.
- [71] C. M. Fang, G. A. deWij, H. T. Hintzen, G. deWith, *J. Appl. Phys.* **2003**, 93, 5175–5180.
- [72] W. Paszkowicz, R. Minikayev, P. Piszora, M. Knapp, C. Bähz, J. M. Recio, M. Marques, P. Mori-Sanchez, L. Gerward, J. Z. Jiang, *Phys. Rev. B* **2004**, 69, 052103.
- [73] J. Z. Jiang, H. Lindelov, L. Gerward, K. Stahl, J. M. Recio, P. Mori-Sanchez, S. Carlson, M. Mezouar, E. Dooryhee, A. Fitch, D. J. Frost, *Phys. Rev. B* **2002**, 65, 161202.
- [74] A. Togo, P. Kroll, *J. Comput. Chem.* **2008**, 29, 2255–2259.
- [75] D. Peters, H. Jacobs, *J. Less-Common Met.* **1989**, 146, 241–249.
- [76] H. Völlenkle, *Z. Kristallogr.* **1981**, 154, 77–81.
- [77] I. Idrestedt, C. Brosset, *Acta Chem. Scand.* **1964**, 18, 1879–1886.
- [78] H. P. Baldus, W. Schnick, J. Lücke, U. Wannagat, G. Bogedain, *Chem. Mater.* **1993**, 5, 845–850.
- [79] H. Mengis, H. Jacobs, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1993**, 30, 45–53.
- [80] R. J. Bruls, H. T. Hintzen, R. Metselaar, C.-K. Loong, *J. Phys. Chem. Solids* **2000**, 61, 1285–1293.
- [81] H. Hillebrecht, J. Churda, L. Schröder, H. G. von Schnering, *Z. Kristallogr. Suppl.* **1993**, 6, 80.
- [82] J. Grins, Z. Shen, S. Esmaeilzadeh, *Silic. Ind.* **2004**, 69, 9–13.
- [83] J. G. Thompson, R. L. Withers, S. R. Palethorpe, A. Melnitchenko, *J. Solid State Chem.* **1998**, 141, 29–49.
- [84] S. R. Römer, P. Kroll, W. Schnick, *J. Phys.: Condens. Matter* **2009**, 21, 275407.
- [85] M. Zeuner, S. Pagano, S. Hug, P. Pust, S. Schmiechen, C. Scheu, W. Schnick, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 4945–4951.
- [86] M. O’Keeffe, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1992**, 48, 670–673.
- [87] M. Marezio, J. P. Remeika, P. D. Dernier, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1969**, 25, 965–970.
- [88] N. L. Ross, R. J. Angel, *J. Solid State Chem.* **1991**, 90, 27–30.
- [89] R. Mueller-Mach, G. O. Mueller, M. R. Krames, O. B. Shchekin, P. J. Schmidt, H. Bechtel, C.-H. Chen, O. Steigelmann, *Phys. Status Solidi RRL* **2009**, 3, 215–217.
- [90] T. Schlieper, W. Milius, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 1380–1384.
- [91] H. Huppertz, W. Schnick, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1997**, 53, 1751–1753.
- [92] S. R. Römer, C. Braun, O. Oeckler, P. J. Schmidt, P. Kroll, W. Schnick, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 7892–7902.
- [93] R. Mueller-Mach, G. Mueller, M. R. Krames, H. A. Höpfe, F. Stadler, W. Schnick, T. Juestel, P. Schmidt, *Phys. Status Solidi A* **2005**, 202, 1727–1732.
- [94] R.-J. Xie, N. Hirotsaki, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2007**, 8, 588–600.
- [95] Z. Inoue, M. Mitomo, N. Ii, *J. Mater. Sci.* **1980**, 15, 2915–2920.
- [96] M. Woike, W. Jeitschko, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 5105–5108.
- [97] J. Gaudé, J. Lang, D. Louer, *Rev. Chim. Miner.* **1983**, 20, 523–527.
- [98] T. Schlieper, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 1535–1538.
- [99] T. Schlieper, W. Schnick, *Z. Kristallogr.* **1996**, 211, 254.
- [100] H. Huppertz, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 371–374.
- [101] F. Stadler, O. Oeckler, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 54–58.
- [102] H. Huppertz, W. Schnick, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 249–252.
- [103] G. Pilet, H. A. Höpfe, W. Schnick, S. Esmaeilzadeh, *Solid State Sci.* **2005**, 7, 391–396.
- [104] H. Huppertz, W. Schnick, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2115–2116; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1983–1984.
- [105] H. Huppertz, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 212–217.
- [106] Y. Q. Li, C. M. Fang, G. deWith, H. T. Hintzen, *J. Solid State Chem.* **2004**, 177, 4687–4694.
- [107] A. Lieb, J. A. Kechele, R. Kraut, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 166–171.
- [108] H.-C. Zhang, T. Horikawa, K.-I. Machida, *J. Electrochem. Soc.* **2006**, 153, H151–H154.
- [109] H. A. Höpfe, G. Kotzyba, R. Pöttgen, W. Schnick, *J. Mater. Chem.* **2001**, 11, 3300–3306.
- [110] A. Friedrich, K. Knorr, B. Winkler, A. Lieb, H. A. Höpfe, W. Schnick, V. Milman, M. Hanfland, *J. Phys. Chem. Solids* **2009**, 70, 97–106.
- [111] F. Stadler, O. Oeckler, J. Senker, H. A. Höpfe, P. Kroll, W. Schnick, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 573–576; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 567–570.
- [112] F. Stadler, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 589–592.
- [113] Z. Shen, J. Grins, S. Esmaeilzadeh, H. Ehrenberg, *J. Mater. Chem.* **1999**, 9, 1019–1022.
- [114] F. Ottinger, *Dissertation*, ETH Zürich, **2004**.
- [115] D. P. Thompson, *Mater. Sci. Forum* **1989**, 47, 21–42.
- [116] C. Hecht, F. Stadler, P. J. Schmidt, J. Schmedt auf der Günne, V. Baumann, W. Schnick, *Chem. Mater.* **2009**, 21, 1595–1601.
- [117] J. A. Kechele, C. Hecht, O. Oeckler, J. Schmedt auf der Günne, P. J. Schmidt, W. Schnick, *Chem. Mater.* **2009**, 21, 1288–1295.
- [118] S. J. Clarke, F. J. DiSalvo, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 1143–1148.
- [119] F. Ottinger, E. Cuervo-Reyes, R. Nesper, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, 636, 1085–1089.
- [120] F. Ottinger, I. Krosiakova, K. Hametner, E. Reusser, R. Nesper, D. Günther, *Anal. Bioanal. Chem.* **2005**, 383, 489–499.
- [121] G. Pilet, J. Grins, M. Eden, S. Esmaeilzadeh, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 3627–3633.
- [122] V. Ischenko, L. Kienle, M. Jansen, *J. Mater. Sci.* **2002**, 37, 5305–5317.
- [123] J. Grins, S. Esmaeilzadeh, Z. Shen, *J. Am. Ceram. Soc.* **2003**, 86, 727–730.
- [124] K. H. Jack, *J. Mater. Sci.* **1976**, 11, 1135–1158.
- [125] R. Lauterbach, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 56–61.

- [126] J. W. H. van Krevel, H. T. Hintzen, R. Metselaar, *Mater. Res. Bull.* **2000**, 35, 747–754.
- [127] F. Stadler, R. Kraut, O. Oeckler, S. Schmid, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 1773–1778.
- [128] R. Lauterbach, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 1154–1158.
- [129] W. Schnick, *Int. J. Inorg. Mater.* **2001**, 3, 1267–1272.
- [130] R. Lauterbach, E. Irran, P. F. Henry, M. T. Weller, W. Schnick, *J. Mater. Chem.* **2000**, 10, 1357–1364.
- [131] R. Lauterbach, W. Schnick, *Solid State Sci.* **2000**, 2, 463–472.
- [132] O. Oeckler, J. A. Kechele, H. Koss, P. J. Schmidt, W. Schnick, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 5311–5319.
- [133] J. A. Kechele, O. Oeckler, P. J. Schmidt, W. Schnick, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 3326–3332.
- [134] D. Peters, E. F. Paulus, H. Jacobs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, 584, 129–137.
- [135] S. I. Ali, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1970**, 379, 68–71.
- [136] M. Orth, R. D. Hoffmann, R. Pöttgen, W. Schnick, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 2791–2797.
- [137] G. O. Brunner, W. M. Meier, *Nature* **1989**, 337, 146–147.
- [138] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A: Cryst. Found. Crystallogr.* **1976**, 32, 751–767.
- [139] A. J. D. Barnes, T. J. Prior, M. G. Francesconi, *Chem. Commun.* **2007**, 4638–4640.
- [140] S. Correll, N. Stock, O. Oeckler, W. Schnick, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 3674–3677; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 3549–3552.
- [141] S. Correll, N. Stock, O. Oeckler, J. Senker, T. Nilges, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 2205–2217.
- [142] H. Huppertz, W. Schnick, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2765–2767; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2651–2652.
- [143] C. Schmolke, O. Oeckler, D. Bichler, D. Johrendt, W. Schnick, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 9215–9222.
- [144] F. Karau, W. Schnick, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 4617–4620; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 4505–4508.
- [145] R. Hoppe, *Angew. Chem.* **1966**, 78, 52–63; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, 5, 95–106.
- [146] R. Hoppe, *Angew. Chem.* **1970**, 82, 7–16; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1970**, 9, 25–34.
- [147] R. Hübenthal, „MAPLE, Programm zur Berechnung des Madelunganteils der Gitterenergie“, Version 4, Universität Gießen **1993**.
- [148] H. A. Höpfe, *Dissertation*, Universität München (LMU), **2001**.
- [149] K. Köllisch, *Dissertation*, Universität München (LMU), **2001**.
- [150] R. Lauterbach, *Dissertation*, Universität Bayreuth, **1999**.
- [151] D. R. Clarke, *J. Am. Ceram. Soc.* **1987**, 70, 15–22.
- [152] N. Shibata, S. J. Pennycook, T. R. Gosnell, G. S. Painter, W. A. Shelton, P. F. Becher, *Nature* **2004**, 428, 730–733.
- [153] A. Ziegler, C. Kisielowski, M. J. Hoffmann, R. O. Ritchie, *J. Am. Ceram. Soc.* **2003**, 86, 1777–1785.
- [154] M. J. Hoffmann, in *Tailoring of Mechanical Properties of Si₃N₄ Ceramics*, NATO ASI Series E, Applied Sciences, Vol. 276, (Hrsg.: M. J. Hoffmann, G. Petzow), Kluwer, Dordrecht, **1994**.
- [155] L.-O. Nordberg, Z. Shen, M. Nygren, T. Ekström, *J. Eur. Ceram. Soc.* **1997**, 17, 575–580.
- [156] S.-L. Hwang, H.-T. Lin, P. F. Becher, *J. Mater. Sci.* **1995**, 30, 6023–6027.
- [157] I. J. McColm, *Ceramic Hardness*, Plenum, New York, London, **1990**.
- [158] G. A. Slack, *J. Phys. Chem. Solids* **1973**, 34, 321–335.
- [159] M. P. Borom, G. A. Slack, J. W. Szymaszek, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **1972**, 51, 852–856.
- [160] G. A. Slack, R. A. Tanzilli, R. O. Pohl, J. W. Vandersande, *J. Phys. Chem. Solids* **1987**, 48, 641–647.
- [161] R. J. Bruls, *Dissertation*, Eindhoven University of Technology, **2000**.
- [162] M. Kitayama, K. Hirao, Watari K., M. Toriyama, S. Kanzaki, *J. Am. Ceram. Soc.* **2001**, 84, 353–358.
- [163] R. J. Bruls, H. T. Hintzen, R. Metselaar, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2005**, 25, 767–779.
- [164] R. J. Bruls, A. A. Kudyba-Jansen, P. Gerharts, H. T. Hintzen, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2002**, 13, 63–75.
- [165] H. T. Hintzen, R. J. Bruls, A. C. A. Delsing, K. Itatani, S. Tanaka, G. de With, R. Metselaar, *Key Eng. Mater.* **2002**, 206–213, 973–976.
- [166] H. Yamane, S. Kikkawa, M. Koizumi, *J. Power Sources* **1987**, 20, 311–315.
- [167] D. R. MacFarlane, J. Huang, M. Forsyth, *Nature* **1999**, 402, 792–794.
- [168] M. S. Bhamra, D. J. Fray, *J. Mater. Sci.* **1995**, 30, 5381–5388.
- [169] S. R. Marder, G. D. Stucky, J. E. Sohn, *Materials for Nonlinear Optics: Chemical Perspectives*, ACS Symp. Ser., **1991**, 455.
- [170] D. S. Chemla, J. Zyss, *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*, Vols. 1, 2, Academic Press, New York, **1987**.
- [171] H. Lutz, S. Joosten, J. Hoffmann, P. Lehmeier, A. Seilmeier, H. A. Höpfe, W. Schnick, *J. Phys. Chem. Solids* **2004**, 65, 1285–1290.
- [172] S. K. Kurtz, T. T. Perry, *J. Appl. Phys.* **1968**, 39, 3798–3813.
- [173] M. Kiguchi, M. Kato, N. Kumegawa, Y. Taniguchi, *J. Appl. Phys.* **1994**, 75, 4332–4339.
- [174] R. Kremer, A. Boudrioua, J. C. Loulergue, A. Iltis, *J. Opt. Soc. Am. B* **1999**, 16, 83–89.
- [175] H. Huppertz, *Dissertation*, Universität Bayreuth, **1997**.
- [176] H. A. Höpfe, H. Lutz, P. Morys, W. Schnick, A. Seilmeier, *J. Phys. Chem. Solids* **2000**, 61, 2001–2006.
- [177] S. Nakamura, M. Senoh, T. Mukai, *Appl. Phys. Lett.* **1993**, 62, 2390–2392.
- [178] J. K. Park, K. J. Choi, J. H. Yeon, S. J. Lee, C. H. Kim, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 88, 043511.
- [179] J. K. Park, C. H. Kim, S. H. Park, H. D. Park, S. Y. Choi, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, 84, 1647–1649.
- [180] D. Jia, D. N. Hunter, *J. Appl. Phys.* **2006**, 100, 113125.
- [181] Y. R. Do, K. Y. Ko, S. H. Na, Y. D. Huh, *J. Electrochem. Soc.* **2006**, 153, H142–H146.
- [182] C. Liu, J. Heo, *Mater. Lett.* **2007**, 61, 3751–3754.
- [183] G. Lakshminarayana, H. Yang, J. Qiu, *J. Solid State Chem.* **2009**, 182, 669–676.
- [184] K. Uheda, N. Hirotsaki, Y. Yamamoto, A. Naito, T. Nakajima, H. Yamamoto, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2006**, 9, H22–H25.
- [185] P. Dorenbos, *Phys. Rev. B* **2000**, 62, 15640–15649.
- [186] P. Dorenbos, *Phys. Rev. B* **2001**, 64, 125117.
- [187] P. Dorenbos, *Phys. Rev. B* **2002**, 65, 235110.
- [188] H. A. Höpfe, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 3626–3636; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 3572–3582.
- [189] A. A. Setlur, *Electrochem. Soc. Interface* **2009**, 18, 32–36.
- [190] X.-H. He, N. Lian, J.-H. Sun, M.-Y. Guan, *J. Mater. Sci.* **2009**, 44, 4763–4775.
- [191] J. W. H. van Krevel, H. T. Hintzen, R. Metselaar, A. Meijerink, *J. Alloys Compd.* **1998**, 268, 272–277.
- [192] J. W. H. van Krevel, *Dissertation*, Eindhoven University of Technology, **2000**.
- [193] 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 Compd.* **2006**, 417, 273–279.
- [194] F. Stadler, *Dissertation*, Universität München (LMU), **2006**.
- [195] Y. Q. Li, G. de With, H. T. Hintzen, *J. Solid State Chem.* **2008**, 181, 515–524.
- [196] O. B. Shchekin, J. E. Epler, T. A. Trottier, T. Margalith, D. A. Steigerwald, M. O. Holcomb, P. S. Martin, M. R. Krames, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 89, 071109.

- [197] Y. Q. Li, A. C. A. Delsing, G. De With, H. T. Hintzen, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 3242–3248.
- [198] V. Bachmann, T. Juestel, A. Meijerink, C. Ronda, P. J. Schmidt, *J. Lumin.* **2006**, *121*, 441–449.
- [199] R.-S. Liu, Y.-H. Liu, N. C. Bagkar, S.-F. Hu, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*, 061119.
- [200] H. Watanabe, H. Yamane, N. Kijima, *J. Solid State Chem.* **2008**, *181*, 1848–1852.
- [201] H. Watanabe, M. Imai, N. Kijima, *J. Am. Ceram. Soc.* **2009**, *92*, 641–648.
- [202] R.-J. Xie, N. Hirosaki, M. Mitomo, Y. Yamamoto, T. Suehiro, K. Sakuma, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 12027–12031.
- [203] H.-L. Li, N. Hirosaki, R.-J. Xie, T. Suehiro, M. Mitomo, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2007**, *8*, 601–606.
- [204] J. W. H. van Krevel, J. W. T. van Rутten, H. Mandal, H. T. Hintzen, R. Metselaar, *J. Solid State Chem.* **2002**, *165*, 19–24.
- [205] R.-J. Xie, N. Hirosaki, K. Sakuma, Y. Yamamoto, M. Mitomo, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 5404–5406.
- [206] R.-J. Xie, N. Hirosaki, M. Mitomo, K. Sakuma, N. Kimura, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 241103.
- [207] N. Hirosaki, R.-J. Xie, K. Kimoto, T. Sekiguchi, Y. Yamamoto, T. Suehiro, M. Mitomo, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 211905.
- [208] R.-J. Xie, N. Hirosaki, H.-L. Li, Y. Q. Li, M. Mitomo, *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154*, J314–J319.
- [209] M. Mikami, S. Shimooka, K. Uheda, H. Imura, N. Kijima, *Key Eng. Mater.* **2009**, *403*, 11–14.
- [210] C. M. Fang, H. T. Hintzen, G. de With, *J. Alloys Compd.* **2002**, *336*, 1–4.
- [211] C. M. Fang, H. T. Hintzen, G. A. de Groot, G. de With, *J. Alloys Compd.* **2001**, *322*, L1–L4.
- [212] C. M. Fang, H. T. Hintzen, G. de With, G. A. de Groot, *J. Phys.: Condens. Matter* **2001**, *13*, 67–76.