

Struktureigenschaftsbeziehungen in Erdalkalisilikat basierenden Leuchtstoffen



Dissertation zur Erlangung des Doktorgrads
in den Naturwissenschaften

vorgelegt von
Wolfram Hempel
beim Institut für Physik

Universität Augsburg 2007

Tag der mündlichen Prüfung: 19. März 2008

Erstgutachter: Prof. Dr. rer. nat. Armin Reller

Zweitgutachter: Prof. Dr. rer. nat. Ulrich Eckern

Drittgutachter: Prof. Dr. rer. nat. Albrecht Winnacker

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
2	Grundlagen	5
2.1	Strukturchemische Grundlagen	5
2.2	Physikalische Grundlagen	10
2.3	Messaufbauten	12
3	Erdalkali-Silikate	13
3.1	Oxo-Orthosilikate	13
3.1.1	Strukturen	13
3.1.2	Eu ²⁺ -Lumineszenz	15
3.1.3	Auswertung der Röntgenspektren	16
3.1.4	Synthese	17
3.2	Orthosilikate	20
3.2.1	Strukturen	21
3.2.2	Eu ²⁺ -Lumineszenz	28
3.2.3	Auswertung der Röntgenspektren	36
3.2.4	Mößbauer-Spektroskopie	41
3.2.5	Überlegungen zu den Emissionspektren der Orthosilikatsysteme	43
3.3	Sorosilikate	45
3.3.1	Strukturen	45
3.3.2	Eu ²⁺ -Lumineszenz	47
3.4	Ino- und Cyclosilikate	50
3.4.1	Strukturen	50
3.4.2	Eu ²⁺ -Lumineszenz	54
3.5	Phyllosilikat	55
3.5.1	Strukturen	55
3.5.2	Eu ²⁺ -Lumineszenz	56
3.6	Kapitelzusammenfassung	56
4	Erdalkali-Silikate mit zusätzlichem Kation	58
4.1	Lithiumsilikate	58
4.1.1	Strukturen	58
4.1.2	Eu ²⁺ -Lumineszenz	60
4.2	Alumosilikate	61
4.2.1	Alumosilikate ohne oktaedrisch koordiniertes Al-Ion	61
4.2.2	Alumosilikate mit oktaedrisch koordinierten Al-Ion	64
4.2.3	Eu ²⁺ -Lumineszenz	64
4.2.4	Vergleich der Silikate mit den Aluminaten	66
4.3	Kapitelzusammenfassung	70

5 Erdalkali-Silikate mit zusätzlichen Anionen	72
5.1 Chlorosilikate	72
5.1.1 Strukturen	73
5.1.2 Eu^{2+} -Lumineszenz	78
5.2 Sione und Sialone	81
5.2.1 Strukturen	82
5.2.2 Eu^{2+} -Lumineszenz	88
5.3 Kapitelzusammenfassung	91
6 Strukturelle Einflüsse auf die Eu^{2+}-Lumineszenz	92
6.1 Der Europium-Ionenradius	92
6.2 Die Anionen	93
6.3 Der Koordinationspolyeder	95
6.3.1 Tetragonales Prisma, Kubus und Dodekaeder	95
6.3.2 Tetragonales Antiprisma	100
6.3.3 Trigonaes Prisma	102
6.3.4 Doppelpyramiden	108
6.3.5 Hexagonales Prisma und Ikosaeder	113
6.3.6 Zusammenfassung	114
7 Einsatz als LED- und Lampenleuchtstoff	116
8 Zusammenfassung	123
A Strukturen	124
A.1 Koordinationszahlen der EA-Ionen in Oxiden und Chloriden	124
A.2 Silikatstrukturen mit oktaedrisch koordinierten Ca-Ionen	127
A.3 Tetraederausrichtung in hexagonalen Orthosilikatstrukturen	133
A.4 Strukturierung der Gerüstsilikate	135
B Probenliste	140

Kapitel 1

Einleitung

Die Geschichte der Leuchtstoffe ist noch relativ jung, da für die Lichterzeugung in frühester Zeit noch keine Leuchtstoffe eingesetzt wurden. Zwar waren lumineszierende Stoffe wie der Phosphor bekannt, doch wurde die Raumbeleuchtung über direkte Lichtquellen wie Fackeln, Öl-, oder Petroleumlampen, für die Straßenbeleuchtung auch über Gaslampen erzeugt. Dies änderte sich zunächst auch nicht nach der beginnenden Elektrifizierung im ausgehenden 19. Jahrhundert, da Glühlampen und Lichtbogenlampen als primäre elektrische Lichtquellen verwendet wurden. Erst in den 20er und 30er Jahren zeichneten sich die ersten Anwendungen für den Einsatz von Leuchtstoffen ab.

Quecksilberentladungslampen waren eine vielversprechende Lichtquelle, doch emittierte diese einen Großteil ihres Lichtes im UV-Bereich. So sendet eine Niederdruckentladungslampe 85% des erzeugten Lichtes in Form der 253,7 nm Linie aus, nur 15% verteilen sich auf die übrigen Linien bei 185 nm, 315 nm, 365 nm, 430 nm, 540 nm und 578,5 nm [91]. Im Falle einer Hochdruckquecksilberlampen verschiebt das Gewicht auf die sichtbaren Linien bei 430 nm, 540 nm und 578,5 nm. Doch fehlt bei letzteren immer noch der Rotanteil, um sie als weiße Lichtquelle zu verwenden. Als Lösung fand sich der Einsatz von Leuchtstoffen.

Für die Niederdruckentladungslampe fand von 1938 bis 1948 vor allem eine Mischung aus MgWO_4 und $(\text{Zn}, \text{Be})_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ als Lampenleuchtstoff Verwendung [6]. Ein Nachteil des $(\text{Zn}, \text{Be})_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ war jedoch, dass es leicht Quecksilber aus dem Gas aufnahm und leicht unter dem UV-Licht zerfiel. Daher wurden 1948 diese Leuchtstoffe durch Sb^{3+} oder Mn^{2+} dotierte Halophosphate $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{X}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$) ersetzt. Die nächste Entwicklungsstufe in diesem Bereich stellte die Dreibandlenleuchtstofflampe dar. Bei diesen werden drei Leuchtstoffe für die drei Grundfarben Blau Grün und Rot verwendet. Als Blauleuchtstoff werden $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ (BAM), $\text{Sr}_2\text{Al}_6\text{O}_{11}$ oder $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}$ verwendet. Als Grünleuchtstoffe finden vor allem $\text{LaPO}_4:\text{Ce}, \text{Tb}$ (LAP), $\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{17}:\text{Tb}$ und $\text{GdMgB}_5\text{O}_{10}$ Anwendung. Als Rotleuchtstoff schließlich setzt man vor allem $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ ein.

Auch für die Hochdruckquecksilberentladungslampen wurden Leuchtstoffe benötigt [30]. Ab 1950 nutzte man vor allem manganaktivierte Magnesiumgermanate oder Magnesiumfluorgermanate wie z.B. $\text{Mg}_{28}\text{Ge}_{7.5}\text{O}_{38}\text{F}_{10}:\text{Mn}^{4+}$. Drei Jahre später wurden zinn-dotierte Halophosphate wie $(\text{Sr}, \text{Mg})_3(\text{PO}_4)_2:\text{Sn}^{2+}$ eingeführt. Ab 1967 fanden europiumbasierte Leuchtstoffe aus der Fernsehtechnik Einzug in den Bereich Hochdruckentladungslampen. Dies waren Vanadate und Halo-Vanadate wie z.B. $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$.

Ein zweiter großer Bereich neben den Lampenleuchtstoffen findet sich in den Leuchtstoffen für die Kathodolumineszenz. Als erster Phosphor wurde ab 1934 das blau emittierende $\text{ZnS}:\text{Ag}^+$ verwendet. Er wurde neben $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}:\text{Ag}^+$ und $\text{Zn}_{0.9}\text{Cd}_{0.1}\text{S}:\text{Cu}, \text{Al}$ als Leuchtstoff für Schwarz-Weiß-Fernseher verwendet. Für die Entwicklung des Farbfernsehers war die Entwicklung eines schmalbandigen bei 610 nm rot emittierenden Leuchtstoffes notwendig. Hierfür wurde zunächst ab 1964 $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ verwendet. Ab 1968 kam wegen seiner großen Helligkeit $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ zum

Einsatz [7]. ZnS: Ag⁺ diente weiterhin als Blauleuchtstoff und ZnS: Cu, Cl/Ag als Grünleuchtstoff.

Ein drittes Anwendungsfeld ist seit den 1980ern der Einsatz der Leuchtstoffe als Röntgendetektoren. Als erster wurde CaWO₄ verwendet [8]. Ab 1985 kamen auch Leuchtstoffe mit Seltenenerdionen zum Einsatz. Dies waren zunächst BaFCl: Eu²⁺ und LaOBr: Tm³⁺ und Gd₂O₂S: Tb³⁺. Die nächste Generation der sogenannten Szintillatorleuchtstoffe basierte auf terbiumaktivierte Gadolinium-Phasen, so GdTaO₄: Tb³⁺, Gd₂SiO₅: Tb³⁺ und Gd₃Ga₅O₁₂: Tb³⁺. Ein weiterer Leuchtstoff war YTaO₄. Neben diesen reinen Röntgendetektoren fanden gerade die Röntgenbildplatten zur Aufnahme von Röntgenbildern immer größeren Einsatz. Die wichtigsten Leuchtstoffe für diese Anwendungen sind BaFBr: Eu²⁺ und CsBr: Eu²⁺.

Ein neuer Anstoß für die Leuchtstoffentwicklung ging von der Einführung der ersten effizienten blauen LED auf InGaN-Basis 1994 aus. Nun war es möglich, mit Leuchtstoffen aus dem monochromatischen Licht der LEDs über Lichtkonversion weißes Licht zu erzeugen. Ein Leuchtstoff der ersten Stunde war YAG:Ce³⁺, der sich wegen seiner breiten grün-gelben Bande und seiner hohen Quantenausbeute sehr gut eignet. Er wird in zahlreichen Modifikationen eingesetzt. Als LED-Leuchtstoffe werden seit kurzem auch auf Nitrid basierende Leuchtstoffe eingesetzt, wie Sialone, Nitridosilikate oder Oxinitridsilikate. Beispiele hierfür sind das α-Sialon, (Ba, Sr, Ca)₂Si₅N₈ oder (Sr,Ca)Si₂N₂O₂. Mit ihrer Hilfe können wärmere Farbtemperaturen und bessere Farbwiedergaben erzielt werden. Mittlerweile sind weiße LEDs wegen ihrer Effizienz von weit über 100 $\frac{lm}{W}$ bei kleinen Strömen und wegen ihrer Langlebigkeit so attraktiv geworden, dass sie in viele Bereiche der klassischen Lichtquellen eingedrungen sind, dort erfolgreich konkurrieren und vor allem die Glühlampen verdrängen wie z.B. im Bereich der Auto-Innenbeleuchtung.

Die wachsende Bedeutung der Leuchtstoffe im Lichtbereich erfordert daher eine ständige Suche nach neuen geeigneten Materialien. Hierzu ist es notwendig die Einflüsse der Zusammensetzungen und der Strukturen auf die Lumineszenzeigenschaften zu kennen. Einen ersten Ansatz liefert Dorenbos [18]. Er untersuchte die Einflüsse der Anionen auf die Emissionseigenschaften des Eu²⁺-Ions. Die vorliegende Arbeit soll nun zum einen als Überblick über die bekannten Erdalkali-Silikate sowie einige neue Verbindungen und deren Eu²⁺-Lumineszenz dienen. Diese Materialien sollen kritisch auf den Einsatz als Leuchtstoffe untersucht werden. In diesem Zusammenhang wird auch auf Fehler in der bekannten Literatur hingewiesen. Zum anderen sollen die Einflüsse der Strukturen auf die Lumineszenz genauer analysiert werden.

Nach der Beschreibung der physikalischen und strukturchemischen Grundlagen und der eingesetzten Messmethoden, wird das Hauptaugenmerk auf die europiumdotierten Erdalkalisilikate gesetzt werden. Als nächstes liegt der Schwerpunkt auf der Untersuchung des Einflusses fremder Kationen und Anionen auf die Lumineszenzeigenschaften. In einem separaten Kapitel werden auf Basis der eigenen Beobachtungen Schlüsse zwischen dem strukturellen Aufbau und der daraus resultierenden Emission gezogen. Die Arbeit schließt mit der Diskussion von Einsatzmöglichkeiten der in dieser Arbeit untersuchten Systeme als Lampen- oder LED-Leuchtstoff.

Kapitel 2

Grundlagen

2.1 Strukturchemische Grundlagen

Die physikalischen Eigenschaften eines Festkörpers sind stark verflochten mit seinem strukturellen Aufbau. Auch die Absorption und die Lage der Emission sind von der strukturellen Umgebung des Aktivators beeinflusst. In welcher Struktur eine Substanz kristallisiert hängt zunächst von der Stöchiometrie und vom Verhältnis der Ionenradien zueinander ab. Aber auch die Kovalenz und die Ionenstärke (Elektronegativität) der Bindungen, sowie das hieraus resultierende Kristallfeld wirken sich auf die Struktur aus. Die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Materialien bilden Ionenkristalle aus. Gattow [29] stellte 1964 eine Beziehung zwischen den Ionenradien der Kationen und den Strukturen in den Verbindungen des Typs A_2BX_4 auf. Er trug in einem Diagramm den Ionenradius r_b gegen den Ionenradius r_a auf und konnte dort Materialien mit gleicher Struktur im gleichen Bereich des Diagramms eintragen. Man bemerkt in dem Diagramm, dass die Grenzen der Phasenbereiche nicht scharf sind, sondern sich die Gebiete überlappen. Trotzdem kann man aus solchen Strukturkarten herauslesen welche Strukturen für eine Verbindung am ehesten auftreten können.

Koordinationszahlen

In jeder Phase besitzen die beteiligten Atome oder Ionen eine bestimmte Zahl von Nachbarn. In den untersuchten und erwähnten Phasen, sind die Kationen durch die Anionen (O^{2-} , N^{3-}) wie folgt koordiniert:

Ion	KZ	Ionenradien
Li	4, 6	73 ⁴ , 90 ⁶
Mg	4, 5, 6	71 ⁴ , 80 ⁵ , 86 ⁶
Ca	6, 7, 8, 9, 10, (12)	114 ⁶ , 120 ⁷ , 126 ⁸ , 132 ⁹ , 137 ¹⁰ , 148 ¹²
Sr	(7), 8, 9, 10, (12)	135 ⁷ , 140 ⁸ , 145 ⁹ , 150 ¹⁰ , 158 ¹²
Ba	8, 9, 10, 12	156 ⁸ , 161 ⁹ , 166 ¹⁰ , 175 ¹²
Eu ²⁺	7, 8, 9, 10	134 ⁷ , 139 ⁸ , 144 ⁹ , 149 ¹⁰
Eu ³⁺	6, 7, 8	109 ⁶ , 115 ⁷ , 121 ⁸
Al	4, 5, 6	53 ⁴ , 62 ⁵ , 68 ⁶
Si	4, (6)	40 ⁴ , 54 ⁶

Tabelle 2.1: Koordinationszahlen (KZ) und Ionenradien der Kationen nach Shannon[101]; die Ionenradien sind in pm angegeben die hochgestellte Zahl bezeichnet die Koordinationszahl; in Klammern stehen die selteneren Koordinationszahlen

Wie man aus der Tabelle 2.1 erkennen kann, besitzt das Eu^{2+} -Ion etwa die Ionengröße des Sr-Ions. In Strontiumhaltigen Strukturen lässt sich daher das Ion am besten einbauen. Geeignet sind auch Calcium- und Bariumverbindungen. Zwar sind diese Ionen etwas kleiner bzw. etwas größer als das Europium-Ion, doch ist die Differenz in der Größe noch klein genug, so dass sich keine eigene Europium-Phase ausbildet. Magnesium und Beryllium sind dagegen zu klein, um einen Einbau von zweiwertigen Europium in ihrer Struktur zu gewährleisten. Statt dessen findet man das Auftreten von Eu^{3+} -Ionen auf ihrem Platz.

Koordinationspolyeder

Je nach ihren Koordinationszahlen treten unterschiedliche Koordinationspolyeder auf. In Tabelle 2.2 sind die gängigsten Polyeder nach ihrer Koordinationszahl aufgelistet, die in der Abbildung 2.1 graphisch abgebildet sind.

KZ	Polyedertypen
4	Tetraeder
5	quadratische Pyramide, trigonale Doppelpyramide
6	Oktaeder, trigonales Prisma
7	einfach überkappter Oktaeder, einfach überkapptes trigonales Prisma, pentagonale Doppelpyramide
8	Kubus, Dodekaeder, quadratisches Antiprisma, einfach überkappte pentagonale Doppelpyramide, zweifach überkappter Oktaeder, zweifach überkapptes trigonales Prisma
9	dreifach überkapptes trigonales Prisma, einfach überkappter Kubus, zweifach überkappte pentagonale Doppelpyramide
10	zweifach überkappter Kubus, pentagonales Prisma
12	hexagonales Prisma, Ikosaeder

Tabelle 2.2: Koordinationszahlen (KZ) und zugehörige Koordinationspolyeder

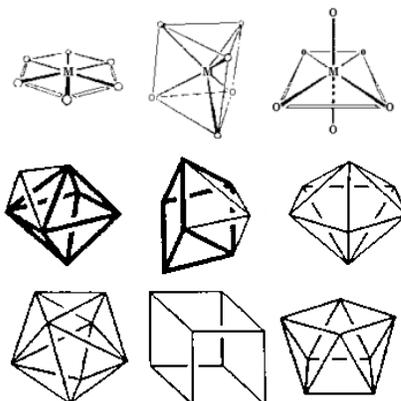


Abbildung 2.1: häufig auftretende Koordinationspolyeder [63]; 1. Reihe mitte: trigonales Prisma; 1. Reihe rechts Oktaeder; 2. Reihe links: einfach überkappter Oktaeder; 2. Reihe mitte: einfach überkapptes trigonales Prisma; 2. Reihe rechts: pentagonale Doppelpyramide; 3. Reihe links: Dodekaeder; 3. Reihe mitte: Kubus; 3. Reihe rechts: quadratisches Antiprisma; der hexagonal planare Polyeder (1. Reihe links) tritt in den untersuchten Polyedern nicht auf.

Der Oktaeder ist ein recht häufig auftretender Koordinationspolyeder. Vor allem das Mg- und das Ca-Ion sind oft oktaedrisch von Sauerstoff-Ionen umgeben. Der Kubus kommt in den Silikat-Phasen meist verzerrt vor. Bei starker Deformation geht er in den Dodekaeder über. Eine andere achtfache Koordination ist das quadratische Antiprisma. Häufig treten überkappte Polyeder auf. Vor allem überkappte trigonale Prismen kann man beobachten. Aber auch überkappte Doppelpyramide auf.

Einteilung der Silikate

Das Si^{4+} -Ion bildet in Verbindungen, die unter Normaldruck hergestellt wurden, bevorzugt eine tetraedrische Sauerstoffkoordination aus. Im Magnesium oder Calcium-Perowskit, die nur unter Druckeinwirkung entstehen, findet man dagegen auch oktaedrische Sauerstoffkoordinationen des Siliziums vor [26]. Dieser Effekt wird durch die Druck-Koordinations-Regel nach A. Neuhaus beschrieben. Sie besagt, dass bei steigendem Druck eine Erhöhung der Koordinationszahl eintritt [80]. Die Tetraeder können einzeln oder verknüpft vorliegen. Die Verknüpfung der Silikattetraeder untereinander verläuft prinzipiell über die Ecken. Bei den Siliziumnitridtetraedern findet man jedoch auch Strukturen, in denen eine Kantenverknüpfung vorliegt. Jene Strukturen lassen sich jedoch schwerer synthetisieren als die Phasen mit reiner Eckenverknüpfung. Aufgrund der dominierenden Rolle der Silikate für die Gesteine wurde in der Mineralogie die Klassifizierung nach der Anordnung der Silikattetraeder gewählt. Die Silikate sind dabei eingeteilt in:

Orthosilikate(EA_2SiO_4)

Bei den Orthosilikaten liegen die Tetraeder zueinander isoliert als Inseln vor. Das Verhältnis Silizium zu Sauerstoff beträgt 1 : 4, bei den Oxo-Orthosilikaten, die zusätzlich noch ein tetraederfremdes Sauerstoffion besitzen, 1 : 5.

Sorosilikate($EA_3Si_2O_7$)

Die Sorosilikate weisen Tetraedergruppen auf. In Zweiergruppen teilen sich jeweils zwei Tetraeder ein Sauerstoffatom. Das Verhältnis Silizium-Sauerstoff sinkt auf 2 : 7. Dreiergruppen haben zwei gemeinsame Sauerstoffatome. Das Verhältnis verringert sich weiter auf 3 : 10. entsprechend lassen sich die Gruppen beliebig verlängern bis man strukturell zu den Inosilikaten gelangt.

Inosilikate($EASiO_3$)

Die Tetraeder sind über jeweils zwei Sauerstoffatome zu langen Ketten verbunden. Das Silizium-Sauerstoff-Verhältnis beträgt nur noch 1 : 3. Aufgrund der Lage der Tetraeder zueinander stellen sich verschiedene periodische Abfolgen in den Ketten ein. Bei den Zweierketten nimmt jeder zweite Tetraeder eine identische Position ein, bei den Dreierketten jeder dritte, usw. Die Ketten können über ein drittes Sauerstoffion zu Doppelketten verbunden sein. Das Verhältnis Silizium zu Sauerstoff verringert sich bei Zweierdoppelketten auf 4 : 11, bei Zweierdreifachketten zu 6 : 16, bei Zweiervierfachketten zu 8 zu 21 usw. Diese Mehrfachketten werden auch als Bänder bezeichnet. Verbreitert man die Bänder beliebig weit, so erhält man Phyllosilikate.

Cyclosilikate($EASiO_3$)

Cyclosilikate weisen Silikatringe unterschiedlicher Zähligkeit auf. Das Verhältnis Silizium zu Sauerstoff beträgt wie die einfach kettigen Inosilikaten 1 : 3. Die Ringe können zu Doppel- oder Mehrfachringen verknüpft sein. Entsprechend ändert sich das Verhältnis.

Phyllosilikate($EASi_2O_5$)

Die Silikattetraeder sind bei den Phyllosilikaten über drei Sauerstoffatome zu Schichten verknüpft. Das Verhältnis Silizium zu Sauerstoff liegt bei 2 : 5. Es können sich über das vierte Sauerstoffatom auch Mehrfachschichten bis hin zu den Tectosilikate bilden.

Tectosilikate(SiO_4)

Die Silikattetraeder bilden dreidimensionale Gerüststrukturen. Das Verhältnis Silizium zu Sauerstoff beträgt 1 : 2. Da dies jedoch eine Ladungsneutralität bedeutet, sind genau genommen nur die Modifikationen des Siliziumdioxids Gerüstsilikate. Da jedoch auch das Aluminiumion meist tetraedrisch koordiniert ist, werden auch vereinzelt Alumosilikate, insbesondere die Feldspäte zu den Gerüstsilikaten gezählt.

Diese Einteilung lässt sich auch auf die Siliziumnitride oder die Sialone übertragen. Beide liegen dabei bevorzugt als Phyllo- oder Tectosilikate vor. Neben dem strukturellen Aufbau der Silikate kann man auch den Aufbau der Kationen betrachten. So bilden die Erdalkalitionen bei den Orthosilikaten und Phyllosilikaten hexagonale oder tetragonale Schichten, die teilweise verzerrt sind. Für die Inosilikate dagegen findet man häufig die Erdalkalitionen in Ketten angeordnet.

Kovalenter und Ionischer Bindungsanteil in Ionenkristallen

Die chemische Bindung in Ionenkristallen ist nicht rein ionisch, sondern besitzt einen kovalenten Anteil. Dieser richtet sich nach der Elektronegativität der beteiligten Elemente. Je größer dabei der Unterschied der Elektronegativitätswerte (EN) ist, desto größer ist der ionische Anteil. Das Li-Ion, die EA-Ionen und das Eu-Ionen besitzen einen EN von etwa 1,0, das Al-Ion von 1,5, das Si von 1,7, das Cl-Ion von 2,8, das N-Ion von 3,1 und das O-Ion von 3,5. Der Ionische Anteil der Bindung zwischen den Erdalkali-Ionen, dem Eu-Ion und dem Li-Ion einerseits und dem O-Ion andererseits ist also am größten.

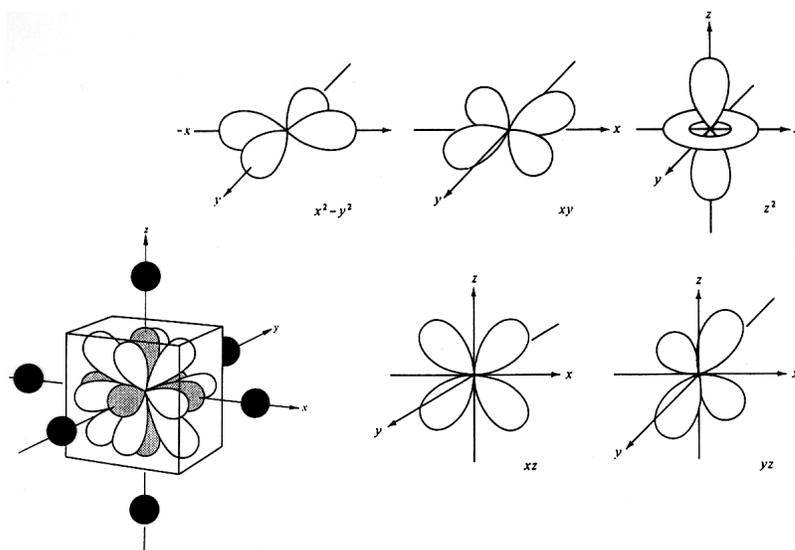


Abbildung 2.2: links unten: Lage der d-Orbitale zu einer oktaedrischen Liganden-Koordination [83]. Das $d_{x^2-y^2}$ - und das d_{z^2} -Orbital (grau) sind frontal zu den Liganden ausgerichtet. rechts die Raumausrichtung der fünf d-Orbitale.

Den Einfluss der Ionenbindung auf das Europium-Ion und damit auf dessen Emission lässt sich mittels der Ligandenfeldtheorie beschreiben. Die Emission des Eu^{2+} -Ions ist zum einen abhängig von den Abständen der umgebenden Liganden zu den d- zu den f-Orbitalen. Während

die f-Orbitale durch die äußeren Elektronen abgeschirmt sind, unterliegen die d-Orbitale stark der Wechselwirkung mit der Kristallumgebung. Je näher die d-Orbitale des Eu^{2+} -Ions zu den benachbarten Liganden liegen, desto stärker ist die Wechselwirkung. Zum Anderen spielt die Lage der Anionen zum zentralen Kation eine wichtige Rolle für die Energieniveaus des Eu^{2+} -Ions. In Abb. 2.2 ist die Lage der d-Orbitale zu den Liganden einer oktaedrischen Koordination angegeben. Aus der Darstellung wird ersichtlich, dass ein Teil der Orbitale (grau gezeichnetes $d_{x^2-y^2}$ - und d_{z^2} -Orbital) frontal zu den Liganden (schwarz) stehen, während die anderen Orbitale (weiß) zwischen den Liganden ausgerichtet sind. Das $d_{x^2-y^2}$ - und das d_{z^2} -Orbital liegen zu den umgebenden Anionen energetisch ungünstiger als das d_{xy} -, das d_{xz} - und das d_{yz} -Orbital (Abb. 2.3 oben). Für eine tetraedrische (Abb. 2.3) oder kubische Koordination (Abb. 2.3 unten) ist die Situation umgekehrt. In diesen Fällen befinden sich das $d_{x^2-y^2}$ -Orbital und das d_{z^2} -Orbital günstig zu den Liganden gelegen. Ihre Energieniveaus sind niedriger als die des d_{xy} -, d_{xz} - und des d_{yz} -, die ungünstig zu den Liganden positioniert sind.

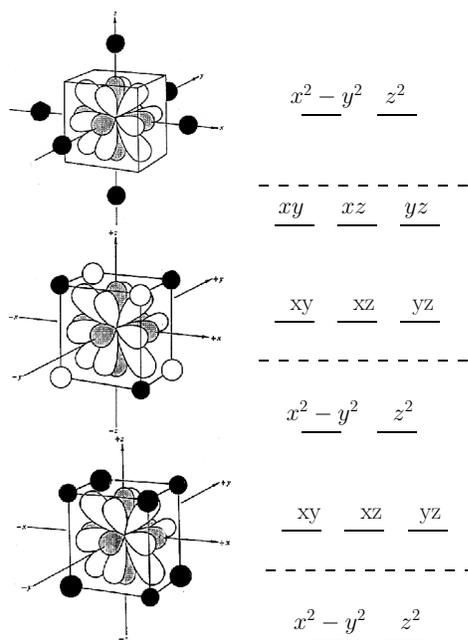


Abbildung 2.3: oktaedrische, tetraedrische und kubische Koordination mit entsprechender Lage der d-Orbitale[83]

Die kovalente Bindung wird in der Chemie mit der Molekülorbitaltheorie für Moleküle und mit der Bändertheorie für den Festkörper beschrieben. Für zwei Atome bilden sich bei der Überlappung ihrer Orbitale aufgrund ihrer Wellenfunktion zwei Zustände aus. Sind die Vorzeichen der Wellenfunktionen gleich, so erhält man ein bindendes Molekülorbital, für unterschiedliche Vorzeichen ein antibindendes Molekülorbital. Das bindende Orbital besitzt ein niedrigeres Energieniveau als ein antibindendes. Die Energiezustände spalten sich also auf. Beim Übergang zu einem Festkörper nimmt die Anzahl der Energieniveaus aufgrund der Anzahl der wechselwirkenden Atomorbitale massiv zu. Da die Niveaus dicht zusammenliegen erhält man Energiebänder. Die Breite der einzelnen Bänder ist abhängig von der Wechselwirkung der jeweiligen Orbitale untereinander. Je stärker die Wechselwirkung mit der Umgebung ist, desto größer ist die Aufspaltung. Bei einer oktaedrischen Koordination (Abb. 2.2) liegen das d_{z^2} -Orbital und das $d_{x^2-y^2}$ -Orbital frontal zu den umgebenden Liganden. Die Anionen treten also in eine starke

Wechselwirkung mit deren Orbitalen. Es kommt daher zu einer starken Aufweitung der Energiebänder des d_{z^2} -Orbitals und des $d_{x^2-y^2}$ -Orbitals. Anders ist der Fall für das d_{xy} -Orbital, das d_{xz} -Orbital und das d_{yz} -Orbital. Diese treten nicht in starke Wechselwirkung mit den Ligandenorbitalen. Es kommt daher nur zu einer geringen Aufweitung der Energiezustände.

2.2 Physikalische Grundlagen

Um die Eigenschaften von Leuchtstoffen zu untersuchen sind eine ganze Reihe von unterschiedlichen Messtechniken nötig. Im Folgenden sollen die physikalischen Grundlagen der Messtechniken dargestellt werden. Dies ist die Photolumineszenz, auf deren Effekt die Leuchtstoffe basieren. Als weiteres wird die Röntgendiffraktion behandelt, mit der die Phasenanalyse durchgeführt wurde. Im letzten Punkt wird auf die Mößbauerspektroskopie eingegangen, die als Messmethode für die Bestimmung der Europiumumgebung in Kristall verwendet wurde.

Photolumineszenz

Die Eigenschaft von Materialien absorbiertes Licht wieder zu emittieren, bezeichnet man als Photolumineszenz. Die Elektronen der Atome werden dabei durch das absorbierte Licht energetisch angeregt. Bei der Rückkehr in den energetischen Grundzustand emittieren die Elektronen diese Energie wiederum in Form von Lichtquanten. In einem isolierten Atom, wie es bei den Edelgasen der Fall ist, besitzen die Elektronen diskrete Energiezustände. Die Absorption wie auch die Emission erfolgt in Form eines Linienspektrums. In einem Festkörper dagegen werden die Energiezustände aufgrund der Wechselwirkung der Elektronen mit der Gitterumgebung zu Bändern aufgespalten. Entsprechend findet man auch in den Absorptions- und Emissionsspektren Bänder. Im angeregten Energiezustand kommt es im Gitter des Festkörpers zu einer Relaxation des Gitters und somit zur Änderung in der Koordinationssphäre des Atoms. Diese führt wiederum zu einer Veränderung der Energiedifferenz vom angeregten Zustand zum Grundzustand. Das Elektron emittiert somit beim Rückfall in den Grundzustand Licht in einer anderen Wellenlänge als es von ihm absorbiert wurde. Liegt das Maximum der Emissionsbande langwelliger als das der Absorptionsbande so spricht man von einem positiven Stokes Shift. Im umgekehrten Fall von einem negativen Stokes Shift. Nachdem das Elektron wieder in den Grundzustand zurückgekehrt ist, relaxiert das Gitter wieder.

Nicht immer erfolgt der Übergang zum Grundzustand unter Abgabe eines Lichtquants. Häufig wird die Energie an das umliegende Gitter in Form von Phononen abgegeben. Um diese strahlungslose Rekombination oder die Emission des Lichtquants in einem unerwünschten Wellenlängenbereich wie im UV-Bereich zu vermeiden, werden Luminophore eingesetzt. Die Photonen werden noch vom ganzen Kristallgitter absorbiert. Die Emission findet jedoch ausschließlich an den Luminophoren statt, die als aktive Emissionszentren auch als Aktivator bezeichnet werden.

In der vorliegenden Arbeit handelt es sich bei dem eingesetzten Luminophor um das Seltenerelement Europium. Dieses kommt in zwei Oxidationszuständen vor. In der dreiwertigen stabileren Form findet man f-f-Übergänge vor. Da die f-Elektronen durch die äußeren Elektronen vom umgebenden Kristallfeld abgeschirmt werden, kommt es zu einer nur geringen Wechselwirkung mit dem Gitter. Das Eu^{3+} -Ion weist also Lumineszenzlinien auf. Einen anderen Fall hat man dagegen bei der zweiwertigen Form des Europiums. Hier sind die f-Orbitale halb aufgefüllt und die Anregung führt zu f-d-Übergängen. Die Wechselwirkung der d-Orbitale mit dem Gitter ist größer als die der f-Orbitale und es kommt zu einer stärkeren Aufspaltung der Energiezustände. Die Emission findet daher in Form eines Lumineszenzbandes statt.

Mößbauerspektroskopie

Als Mößbauereffekt bezeichnet man die rückstoßfreie Absorption und Emission von γ -Quanten durch Atomkerne. Die γ -Quanten erhält man von radioaktiven Kernen, während die absorbierenden Kerne des gleichen Isotops strahlungsfrei sind.

Das emittierte Photon ω , das von einem angeregten Atomkern E_{vor} beim Übergang in den Grundzustand E_{nach} emittiert wird, verursacht bei einem einzeln liegenden Atomkern einen Rückstoß $\frac{\vec{k}^2}{2M}$. Nimmt man das Spektrum mehrerer emittierter Photonen auf, so erhält man ein Spektrum in Form einer Lorenzverteilung, die eine natürlichen Linienbreite trägt. Diese wird von dem Dopplerterm (\vec{k}, \vec{v}) , der wegen des sich durch den Rückstoß bewegenden Atomkern entsteht, aufgeweitet. So lässt sich der Zusammenhang, der auch für die Absorption von γ -Quanten gilt, in folgender Formel darstellen:

$$\omega = E_{vor} - E_{nach} = \omega + (\vec{k}, \vec{v}) - \frac{\vec{k}^2}{2M} \quad (2.1)$$

In einem Kristallgitter dagegen sind die Atomkerne nicht frei beweglich. Der Rückstoß kann aufgrund der Quantelung der Energiezustände nicht beliebig sondern nur in Form eines Phonons aufgenommen werden. Ist dies nicht der Fall, so wird der Rückstoß vom gesamten Gitter aufgenommen. Da jedoch die Masse des gesamten Gitters gegenüber der Photonenenergie sehr groß ist, kann der Rückstoßterm ($\sim 1/M$) quasi vernachlässigt werden und es liegt eine rückstoßfreie Absorption bzw. Emission vor. Dies stellt den Mößbauer-Effekt dar. Da auch die Wärmebewegung der Gitterbausteine vernachlässigt werden kann, kommt es so auch zu keiner merklichen Doppler-Verschmierung. Die Spektrallinie verschiebt sich also kaum noch und weitet sich auch kaum auf.

In der Realität kommt es im Gegensatz zum idealen Atomkern durch die Elektronenhülle zu weiteren Effekten, die eine Verschiebung der Spektrallinie bewirken. Ist die Elektronendichte in dem Bereich des Atomkerns nicht gleich null, so können unterschiedliche Kernradien zu unterschiedlichen Elektronendichten am Kernort führen. So sind die Kernradien des Grundzustand und des angeregten Zustands unterschiedlich, was zu einer Verschiebung der Spektrallinie führt, die Isomerie-Verschiebung bezeichnet wird. Aufgrund der Abhängigkeit vom Radius ist sie auch von der Oxidationszahl abhängig. Die Isomerie-Verschiebung kann aber nur beobachtet werden, wenn die Quelle und der Absorber unterschiedliche Elektronendichteverteilungen besitzen, also unterschiedliche Bindungen eingehen. Vor allem die der Elektronen der S-Schale spielt eine große Rolle.

Eine unsymmetrische, nicht kubisch-symmetrische Elektronenhülle führt in der Kombination mit einem deformierten Kern zu einer hyperfeinen Quadrupolaufspaltung, die jedoch nur den angeregten Zustand betrifft. Diese Aufspaltung ist daher stark von der Kristallumgebung und somit von der Verbindung und der Phase abhängig. Über ein äußeres Magnetfeld oder das durch die Gitterbausteine erzeugte Magnetfeld lassen sich die Zustände noch weiter aufspalten. Dies führt zu der so genannten Zeeman-Aufspaltung.

Der wesentliche Unterschied der Mößbauerspektroskopie zu anderen Verfahren liegt nun darin, dass nicht die elementare Zusammensetzung bestimmt wird sondern die Verbindung selbst. Das Gesamtspektrum ist die Summe der Einzelspektren der Verbindungen. Dadurch lassen sich auch verschiedene Gitterpositionen bestimmen. Jedoch wird die Auswahl der Gitterkerne durch verschiedene Kriterien eingeschränkt. So muss der Debeye-Waller-Faktor, der die Wahrscheinlichkeit für einen rückstoßfreie Übergang angibt, groß genug sein damit sich die Intensitäten der Mößbauerlinien vom Untergrund abheben. Außerdem sollten angeregte Niveaus unterhalb von 100keV existieren, da sonst der Rückstoß wiederum zu groß wird.

2.3 Messaufbauten

Im Folgenden werden die Messaufbauten der angewandten Messungen dargestellt.

Messaufbau zur Emissionsmessungen

Zur optischen Charakterisierung wird ein Fluoreszenz-Spektrometer vom Typ Fluromax der Firma Horiba Jobui verwendet. Das zu vermessene Leuchtpulver wurde zunächst zu einer Tablette gepresst. Im Spektrometer wird das Licht einer Xenon-Hochdruck-Lampe mittels eines Monochromators auf die vorgegebene Anregungswellenlänge gefiltert und in einem durch das Messgerät vorgegebenen Winkel auf die Probe geleitet. Diese absorbiert einen Teil des Lichtes und emittiert dieses aufgrund des Stokesshift wieder in einer anderen Wellenlänge. Dessen Spektrum wird mittels eines Monochromators auf der Detektorseite in halben Nanometerschritten vom Detektor aufgenommen. Etwaige höhere Beugungsordnungen des Anregungslichts werden sofern sie in gemessenen Wellenlängenbereich fallen durch ausgefiltert. Da die Lampe aufgrund der Alterung und der Fluktuation im Stromnetz von Messung zu Messung in der Helligkeit leicht variiert, muss das Spektrum des Leuchtstoffes mit dem aufgenommenen Spektrum eines Standardleuchtstoffes bekannter QE verglichen werden. Für die Messungen wurden folgende Standards verwendet: BAM:Eu²⁺ für 254 nm Anregung, SrAl₂O₄:Eu²⁺ für 400 nm und YAG:Ce³⁺ für 460 nm.

Messaufbau zur Remissionsmessung

Die Absorption wird über die Reflexion der Probe, der Remission ermittelt. Hierbei müssen sowohl der Monochromator zwischen Lampe und Probe sowie der zwischen der Probe und Detektor im Gleichtakt laufen, um nur das reflektierte Licht des Primärstrahls zu erfassen. Die Werte werden in 2 nm-Schritten für 1 sec gemessen. Der Spalt auf der Lampenseite ist weit geöffnet, um einen möglichst großen Oberflächenanteil für die Reflexion zu nutzen. Da die Intensität des reflektierten Lichtes für den Detektor zu hoch ist müssen auf der Detektorseite Filter eingesetzt werden, um die Intensität des reflektierten Lichtes zu begrenzen. Messbedingte Streuung oder lampenbedingte Fluktuationen aus der Messung werden eliminiert, indem das Spektrum der Probe mit dem einer nicht absorbierenden Referenzprobe verglichen wird. Als Referenzprobe wurde dabei α -Al₂O₃ verwendet. Die Absorption erhält man nun, indem man die Remissionkurve auf ein Spektrum ohne Absorption, also der nicht absorbierende Referenzprobe, normiert und das normierte Remissionspektrum von eins abzieht.

Messaufbau zur strukturellen Charakterisierung

Für die Aufnahme der Pulverdifraktometrie-Spektren wurde ein Gerät der Firma Seiffert benutzt. Als Röntgenquelle dient eine Cu-Anode. Der Röntgenstrahl wird über ein Blendensystem auf die Probe geleitet. Deren K β -Linie wird mittels einer Sekundärblende herausgefiltert. Den von der Probe reflektierten Strahl nimmt ein Röntgenschlitz auf. Für die Messung wurde ein Winkelbereich von 10 bis 60° gewählt und eine variable Blende verwendet um die untersuchte Probenfläche konstant zu halten. Die Probe wird zusätzlich gedreht, um bestehende Unregelmäßigkeiten in der Probenpräparation auszugleichen.

Messaufbau zur Mößbauerspektroskopie

Als Quelle für die γ -Strahlung wird ¹⁵¹Sm₂O₃ verwendet. Der β^- -Zerfall führt vom Sm-Kern zu einem angeregten ¹⁵¹Eu-Kern. Durch die Emission von γ -Strahlung gelangt der Kern in den Grundzustand.

Kapitel 3

Erdalkali-Silikate

Im Folgenden werden die Strukturen und Eu^{2+} -Lumineszenzen im Erdalkalisilikatsystem untersucht. In diesem System bilden sich Oxo-Orthosilikate, Orthosilikate, Sorosilikate, Inosilikate, Cyclosilikate und Phyllosilikate aus.

3.1 Oxo-Orthosilikate

Die Oxo-orthosilikate waren in den 1950er Jahren in der Zementindustrie in Verwendung [32]. Als Leuchtstoffe werden sie erstmals von Poort und Blasse [89] angegeben. Doch erst in jüngerer Zeit finden sie wieder Interesse [120] [87]. In dieser Arbeit konnten Sr- und Ba-Oxo-Orthosilikat-Leuchtstoffe in guter Qualität hergestellt werden. Daher soll neben der Beschreibung der Phasen und Lumineszenzen, auch ein Schwerpunkt auf die Synthese der Oxo-Orthosilikate gelegt werden.

3.1.1 Strukturen

Das Charakteristikum der Oxo-Orthosilikate gegenüber den eigentlichen Orthosilikaten ist das zusätzliche, tetraederfremde O^{2-} -Ion. Es bildet sich für die Erdalkalisilikate ein tetragonaler und ein hexagonaler Strukturtyp aus (Tab. 3.1).

Phase	Nr.	RG	a	b	c	α	β	γ
Ca_3SiO_5 [33]	2	P-1	11,67	14,24	13,72	$105,5^\circ$	$94,33^\circ$	90°
Ca_3SiO_5 [81]	8	Cm	12,24	7,07	9,30	90°	$116,31^\circ$	90°
Ca_3SiO_5 [85]	160	R3m H	7,08	7,08	24,94	90°	90°	120°
Sr_3SiO_5 [32]	130	P4/ncc	6,93	6,93	10,72	90°	90°	90°
$\text{Sr}_2\text{EuAlO}_5$ [20]	140	I4/mcm	6,74	6,74	10,97	90°	90°	90°
Ba_3SiO_5 [109]	140	I4/mcm	7,30	7,30	11,22	90°	90°	90°
Cd_3SiO_5 [22]	129	P4/nmm	6,74	6,74	10,97	90°	90°	90°

Tabelle 3.1: Zellparameter der Oxo-Orthosilikate

Ca_3SiO_5 Hatrurit

Das Hatrurit Ca_3SiO_5 bildet viele Modifikationen aus, die jedoch meist triklin oder monoklin verzerrungen der hexagonalen Hochtemperaturphase sind. Zum genauen Aufbau siehe Anhang. Die Calciumionen der drei Gitterpositionen sind sechsfach in Form von Oktaedern koordiniert.

Strontium- und Barium-Oxo-Orthosilikat

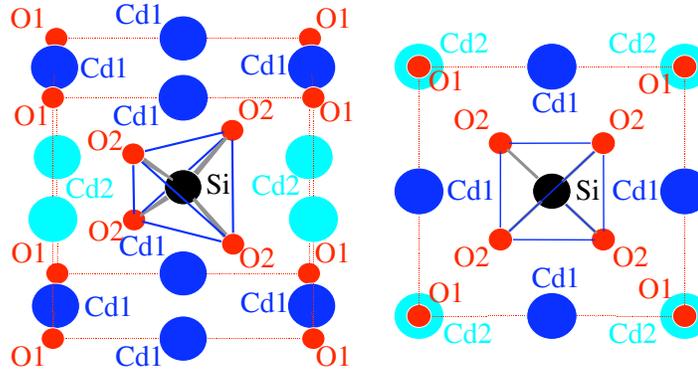


Abbildung 3.1: Aufbau des Cd-Oxo-Orthosilikats; links: Seitenansicht; rechts: Aufsicht auf die tetragonale Grundfläche

Das Sr- und das Ba-Oxo-Orthosilikat lassen sich beide strukturell vom Cd-Oxo-Orthosilikat ableiten (Abb. 3.1). Im Cd_3SiO_5 sitzen die freien Sauerstoff-Ionen auf den Ecken eines quadratischen Prismas. Die Cd-Ionen besetzen die Kantenmitten des Prismas. Der Silikat-Tetraeder befindet sich im Zentrum des Prismas. Zwei Kanten des Tetraeders sind parallel zur Basisflächendiagonale ausgerichtet. Die Cd-Ionen sind Oktaedrisch von Sauerstoff-Ionen umgeben.

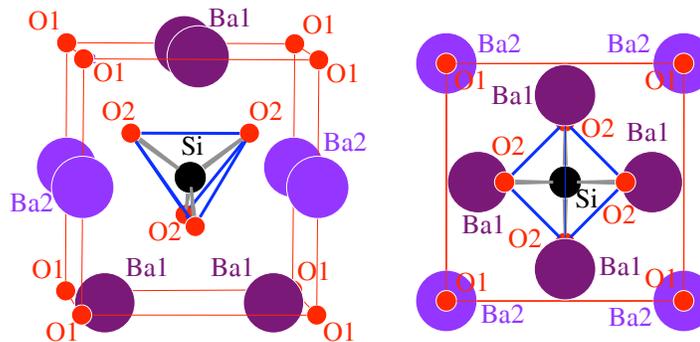


Abbildung 3.2: Aufbau des Ba-Oxo-Orthosilikats; links Seitenansicht und rechts Aufsicht auf die tetragonale Grundfläche; Der a-Gittervektor verläuft entlang der Flächendiagonalen.

Im Barium-Oxo-Orthosilikat (Abb. 3.2) sitzen die Barium-Ionen nicht mehr vollständig auf den Kantenmitten, sondern sind im Bereich der quadratischen Grundfläche (Ba1) leicht zur Flächenmitte verschoben. Zusätzlich sind die Kanten des Silikat-Tetraeders parallel zur Kante der tetragonalen Grundfläche ausgerichtet. Im Sr-Oxo-Orthosilikat schließlich (Abb. 3.3) findet man die Silikattetraeder außerdem noch um $16,5^\circ$ gegenüber der Flächendiagonalen verdreht [72]. Die Tetraeder wechseln von Prisma zu Prisma die Orientierung. Im Ba_3SiO_5 ändert sie um 90° , im Sr_3SiO_5 entsprechend der Verdrehung, um einen kleineren Winkel. Die Erdalkalitionen des Sr_3SiO_5 und des Ba_3SiO_5 , die auf den Kantenmitten liegen, sind zehnfach koordiniert. Hierbei bilden die zu den Silikattetraedern gehörigen Sauerstoff-Ionen ein quadratisches Antiprisma, dessen quadratische Deckflächen von zwei tetraederfremden Sauerstoff-Ionen

überkappt sind. Die Erdalkali-Ionen, die von den Kantenmitten zu den quadratischen Grundflächenmitten verschoben sind, werden achtfach von Sauerstoff-Ionen umgeben. Die zu den Tetraedern gehörigen Sauerstoff-Ionen bilden ein trigonales Prisma, das an zwei Seitenflächen von zwei tetraederfremden Sauerstoff-Ionen überkappt werden.

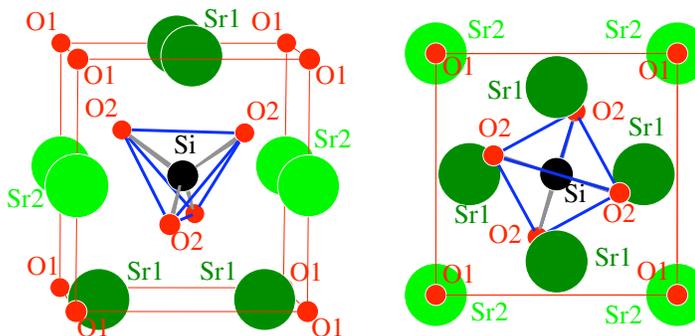


Abbildung 3.3: Aufbau des Sr-Oxo-Orthosilikats; links Seitenansicht und rechts Aufsicht auf die tetragonale Grundfläche; Der a-Gittervektor verläuft entlang der Flächendiagonalen

3.1.2 Eu^{2+} -Lumineszenz

Das Barium-Oxo-Orthosilikat besitzt ein Lumineszenzmaximum von 590 nm (Abb. 3.4). Dieses schiebt mit zunehmender Sr-Konzentration in den langwelligen Bereich. Bei einer Barium-Konzentration von 50 bis 20 Atom% Ba liegt das Maximum bei 600 nm. Für Ba-Konzentrationen von 15 Atom% und kleiner befindet sich die Maximumswellenlänge bei 580 nm (Abb. 3.5), welches die Lage der Lumineszenzbande der Strontium-Oxo-Orthosilikat-Phase ist. Der Phasenübergang zwischen diesen beiden Oxo-Orthosilikaten scheint also zwischen 15 und 20 Atom% Ba zu liegen.

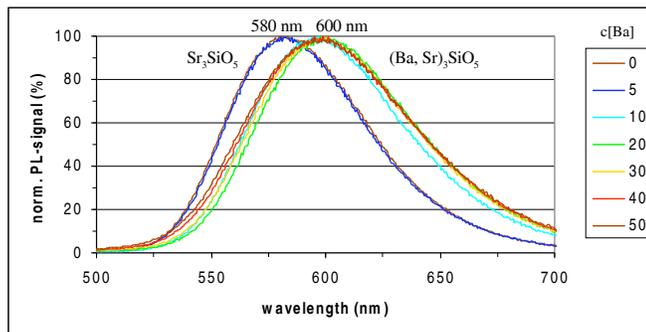


Abbildung 3.4: Emissionsspektren des Ba-Oxo-Orthosilikats ab zu einer Ba-Konzentration von 50 Atom%

Die Calcium-Phase konnte mittels des Ansatzes $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}_4$ hergestellt werden. Sie zeigt bei 254 nm und 460 nm keinerlei Lumineszenz. Eine schwache Emission bei 400 nm dürfte nicht der Ca-Oxo-Orthosilikatphase zuzuordnen sein. Der bei Dorenbos [18] auftretende Literaturwert von 510 nm konnte nicht bestätigt werden. Diese Bande gehört wohl eher zur Ca-Larnit-Phase, die auch bei eigenen Ansätzen mit der Oxo-Orthosilikat-Stöchiometrie auftritt. Es scheint so,

3.1. OXO-ORTHOSILIKATE

als dass das zweiwertige Eu-Ion nicht in die Ca-Phase eingebaut werden kann. Die oktaedrische Koordination ist also für das Eu^{2+} -Ion zu klein. Statt dessen bilden sich Spuren von Fremdphasen. Für die meisten Einwaagen mit der Oxo-Orthosilikat-Stöchiometrie blieb die Bildung von Ca-Oxo-Orthosilikat sogar ganz aus.

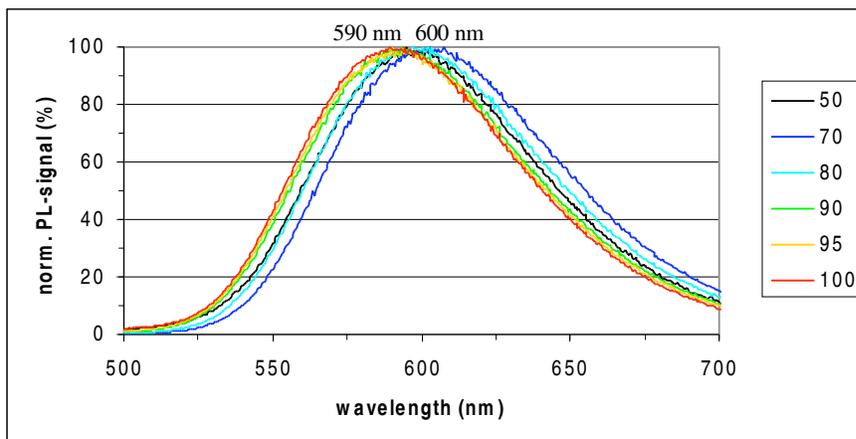


Abbildung 3.5: Emissionsspektren des Ba-Oxo-Orthosilikats bis zu einer Ba-Konzentration von 50 Atom%

3.1.3 Auswertung der Röntgenspektren

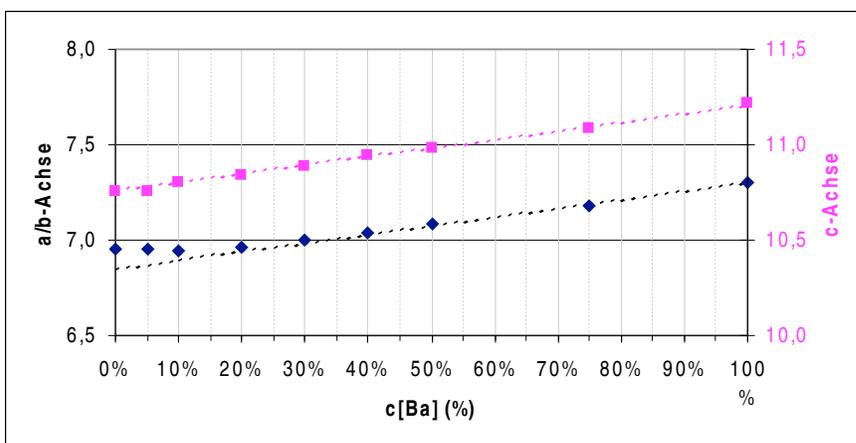


Abbildung 3.6: Änderung der Gitterparameter im Ba-Sr-Oxo-Orthosilikatmischsystem

Der Lumineszenzverlauf der Ba-Sr-Mischreihe deutet auf die Phasenänderung von Ba_3SiO_5 -Phase zur Sr_3SiO_5 -Phase hin. Diese konnten durch die XRD-Spektren bestätigt werden. Aus den XRD-Spektren der Ba-Sr-Mischphase wurden weiterhin die Gitterparameter mittels des Programms Fullprof ermittelt. Trägt man die Gitterparameter entlang der Ba-Konzentration auf (Abb. 3.6), so beobachtet man, dass die Gitterparameter der Vegardschen Regel genügen.

Nur bei einer Ba-Gehalt unterhalb von 20 Atom% erkennt man beim a-Parameter eine Abweichung vom linearen Verlauf. Dies liegt am Phasenübergang, der auch für die Emission bei dieser Konzentration zu finden ist. Der SiO_4 -Tetraeder dreht für den Phasenübergang um $16,5^\circ$ gegenüber der Flächendiagonalen. Dies verhindert wohl- wie man aus dem Diagramm erkennen kann - eine weitere Abnahme der Länge des a-Gitterparameters.

3.1.4 Synthese

Die Synthese der Oxo-Orthosilikate bereitete einige Schwierigkeiten. Die Festphasensynthese erzeugt bei stöchiometrischer Einwaage mit SrCO_3 und SiO_2 eine große Fraktion von Orthosilikat-Phase, die auch unter veränderten Mischungsverhältnis nicht verringert werden konnte. Eine Optimierung war erst durch den Einsatz von Siliziumnitrid möglich. Der Einsatz von Siliziumnitrid bei der Synthese eines Silikats überrascht zunächst. Deshalb wurde eine Thermogravimetrie-Messung bei gleichzeitiger IR-Auswertung der entweichenden Gase für eine Mischung aus SrCO_3 , SiO_2 und Si_3N_4 durchgeführt, um einen genaueren Einblick in den Ablauf der Reaktion zu erhalten.

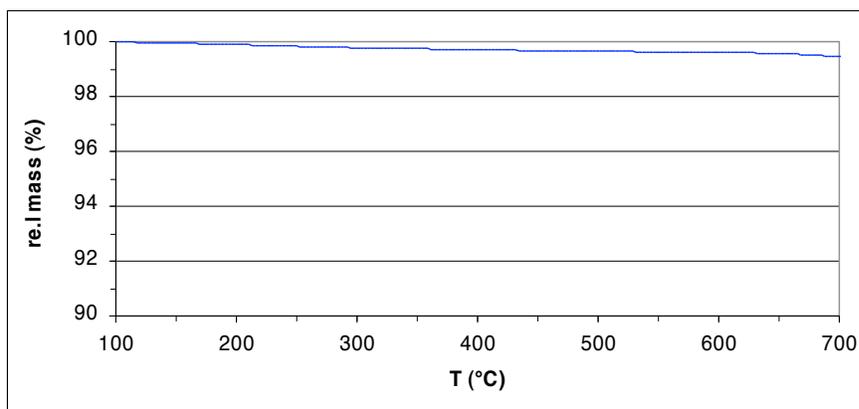
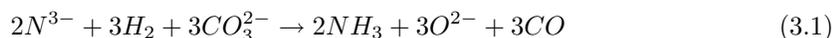


Abbildung 3.7: Masseänderung in der Oxo-Orthosilikat-Synthese bis 700°C

Die Probe zeigt bis 700°C (Bereich I) nur einen geringen Masseverlust (Abb. 3.7). Bei den IR-Messungen findet man gleichzeitig eine leichte Abnahme des Wassergehalts (gelbe Linie) im Abgasstrom (Abb. 3.8). Für einen Temperaturbereich von 120 bis 380°C zeigt sich in den Spektren zusätzlich ein CO_2 -Peak (violette Linie). Dieser kann jedoch noch nicht von einer Carbonatzersetzung verursacht worden sein, da für diese die Temperaturen zum Ablauf der Reaktion zu niedrig sind. Das Auftreten beider Gasen dürfte eher auf adsorbiertes Wasser und CO_2 hindeuten, die sich beim Erhitzen vom Pulver lösen und zu den geringen Gewichtsverlust der Probe führen. Ein starker Masseverlust (Abb. 3.9) zeigt sich dagegen für Temperaturen oberhalb von 700°C (Bereich II), der ab 795°C starkt zunimmt (Bereich III), in einem Bereich von 950 bis 1050°C schwächer wird (Bereich IV), darüber wieder zunimmt (Bereich V), bis er ab einer Temperatur von 1100°C (Bereich VI) fast vollständig zum Erliegen kommt. In der Gaszusammensetzung (Abb. 3.8) erkennt man eine starke Zunahme des CO_2 -Gehalts (violette Linie) ab einer Temperatur von 790°C (Bereich II). Der NH_3 -Gehalt (grüne Linie) und der CO-Gehalt (blaue Linie) steigen jedoch schon ab einer Temperatur von etwa 650°C (Bereich I bis II) erkennbar an. Es scheinen also zwei Reaktionen unabhängig voneinander aufzutreten. Die Hauptreaktion setzt Kohlendioxid frei und dürfte mit der Carbonat-Zersetzung des SrCO_3 gleichzusetzen sein, was auch den hohen Masseverlust in der TG erklärt.

3.1. OXO-ORTHOSILIKATE

In einer Nebenreaktion muss wohl aus dem Stickstoff des Siliziumnitrids Ammoniak entstehen, da keine weiteren Stickstoffquellen in der Probe oder in der Probenatmosphäre vorhanden sind. Es fällt auf, dass bei Temperaturen bis etwa 850°C die Kohlenmonoxid-Kurve (blaue Linie) parallel zur NH₃-Kurve verläuft. Es scheint also der Sauerstoff, der zusätzlich für eine Stickstoffsubstitution der Probe benötigt wird, aus einer Kohlenstoffverbindung zu stammen. Da die NH₃- und CO-Kurven bei niedrigeren Temperaturen ansteigen als die auf die Carbonatzersetzung basierende CO₂-Kurve, muss der Sauerstoff wohl direkt von den Carbonaten stammen. Die Reaktion dürfte also wie folgt zu formulieren sein:



Diese Reaktion stellt also eine Substitution des Stickstoff durch Sauerstoff dar, die mit Hilfe des vorliegenden Carbonats als Sauerstoffquelle und des Wasserstoffs aus dem Formiergas als Reduktionsmittel abläuft. Hierbei reduziert der Wasserstoff den Kohlenstoff des Carbonats und wird selbst oxidiert. Nun könnte sich aus den Sauerstoffionen zusammen mit den Wasserstoffionen Wasser bilden. Dieses tritt zwar auch auf, doch verläuft die Linie des H₂O (gelb) parallel mit der CO₂-Linie (violett). Dies deutet darauf, dass das Wasser aus einer Nebenreaktion, in der H₂ das Kohlendioxid zu Kohlenmonoxid reduziert, stammt. Daher muss aus den Verlauf der Kurven auf die Bildung von NH₃ geschlossen werden. Es scheint also, dass sich nitridische Verbindung bei Temperaturen oberhalb von 600°C bei gleichzeitiger Anwesenheit von möglichen Sauerstoffquellen zersetzen können. Dieser Befund konnte mittels einer Mehrfachsynthese einer nitridhaltigen Probe in einem Kammerofen bestätigt werden. In der Probe nahm der Anteil der Sr₂Si₅N₈-Phase gegenüber der Sr₂SiO₄ und der Sr₃SiO₅-Phase mit jeder weiteren Synthese ab. Da der Kammerofen im Vergleich zu einem Rohrofen relativ viel Sauerstoff enthält, dürfte dieser als Quelle für die Nitridzersetzung dienen. Diese Zersetzungsreaktion stellt damit ein Problem für Nitridverbindungen dar, für die Bildung der Oxo-Orthosilikate ist sie dagegen sehr hilfreich.

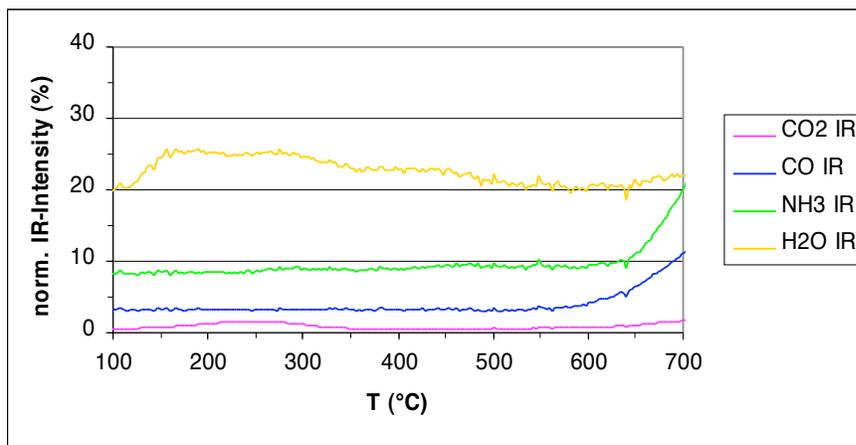


Abbildung 3.8: Gasgehalt im Abgas der Oxo-Orthosilikat-Synthese bis 700°C

Die gleichzeitige Anwesenheit von H⁺ und N³⁻-Ionen führt wohl gerade bei tieferen Temperaturen (Bereich III) dazu, dass sich die Nitridverbindung zersetzt und NH₃ frei wird. Diese Reaktion verringert sich stark ab einer Temperatur von 962°C (Bereich IV), ebenso die Hauptreaktion, was eine verminderte Massenabnahme in der TG zur Folge hat. Für eine Temperatur zwischen 1050 und 1100°C (Bereich V) scheint die Carbonatzersetzung wieder zuzunehmen. Dieser zweite Bereich der Carbonatzersetzung basiert auf der thermischen Zersetzung. Aufgrund des Boudouard-Gleichgewicht entsteht jedoch hauptsächlich Kohlenmonoxid.

3.1. OXO-ORTHOSILIKATE

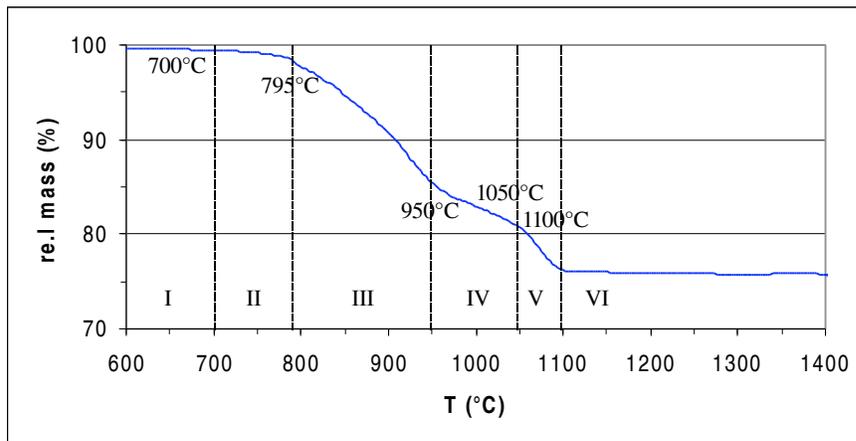


Abbildung 3.9: Masseänderung in der Oxo-Orthosilikat-Synthese oberhalb 700°C

Beide Reaktionen, sowohl die Nitrid- als auch die Carbonatzersetzung scheinen ab einer Temperatur von 1100°C zum Erliegen zu kommen. Dies deckt sich gut mit dem Ergebnis der TG-Kurve (Abb. 3.8). In dieser endet die starke Massenabnahme der Probe ebenfalls bei dieser Temperatur. Es scheint so, als ob an diesem Punkt das Carbonat komplett zersetzt worden ist. Trotzdem lässt sich auch weiterhin eine leichte Abnahme der Probenmasse erkennen. Ab einer Temperatur von 1300°C ist eine schwarzer Rauchentwicklung zubeobachten. Untersuchungen der Rauchablagerungen haben einen hohen Silikatanteil ergeben. Ab dieser Temperatur scheint also eine Zersetzung des Materiales statt zu finden.

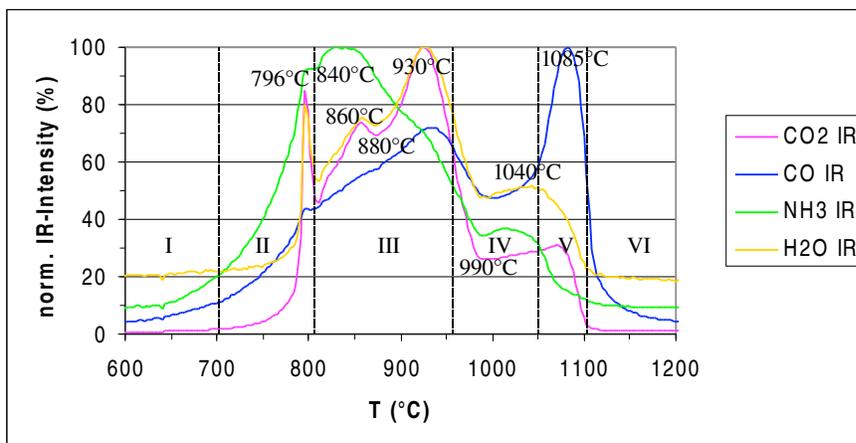


Abbildung 3.10: Gasgehalt im Abgas der Oxo-Orthosilikat-Synthese oberhalb 700°C

Durch die Ergebnisse kann gefolgert werden, dass während der Nitridzersetzung die Bildung von Orthosilikaten durch das fehlende SiO_2 verhindert wird. Das aus dem Siliziumnitrid entstehende Siliziumoxid wird durch den starken EA-Oxidüberschuss direkt in das Oxo-Orthosilikat eingebaut. Eine weiter Verbesserung der Effizienz konnte daher über einen leichten Erdalkali-Überschuss in der Gesamteinwaage erreicht werden. Weiterhin half auch ein Verschließen der Tiegel eine zusätzliche Steigerung der Effizienz. Schließlich konnte noch festgestellt werden, dass für den Einbau des Europiums sich eine Auskleidung des Tiegels mit Wolframblech als günstig

erweist. Beim Einsatz von Aluminiumoxid oder Aluminiumnitridtiegeln ergeben sich Eu^{3+} -Lumineszenzen, die wohl auf das Entstehen einer Phase mit der Zusammensetzung EuAlSiO_5 (Tabelle 3.1) zurückzuführen sein dürfte. Sie ist strukturgleich mit der Ba-Phase, was einen Nachweis dieser Phase im XRD-Spektrum schwierig macht.

3.2 Orthosilikate

Die Strukturen der Orthosilikate lassen sich aus der Phasenkarte für die Verbindungen mit der Zusammensetzung AM_2O_4 [92] herauslesen. Mit einem Ionenradius für die A-Komponente $r_{Si} = 40$ pm bewegt man sich auf einer Linie von der Phenakit- über die Olivin und Sr_2PbO_4 - zur β - K_2SO_4 -Phase. Nimmt man die Sr_2PbO_4 -Phase heraus, da in dieser Phase das Silizium-Ion eine oktaedrische Koordination besitzen müsste, so findet man für entsprechende Ionenradien der M-Komponente - also Be, Mg, Ca, Sr und Ba - die beobachtbaren Phasen (Tab. 3.2). Doch beschreibt die Phasenkarte nicht alle möglichen Modifikation, so den Glaserit oder den Larnit. Eine Zusammenstellung, der in der Literatur ermittelten Phasen ist in folgender Tabelle aufgeführt:

Phase	Nr.	RG	a	b	c	α	β	γ
γ - Ca_2SiO_4 (Olivin) [16]	62	Pbnm	5,08	11,23	6,76	90°	90°	90°
β - Ca_2SiO_4 (Larnit) [15]	14	$\text{P2}_1/\text{n}$	5,48	9,28	6,76	90°	90°	$85,45^\circ$
α_l' - Ca_2SiO_4 [113]	33	$\text{P2}_1\text{cn}$	5,57	9,35	20,57	90°	90°	90°
α_h' - Ca_2SiO_4 [82]	62	Pbmn	5,60	9,56	6,87	90°	90°	90°
α - Ca_2SiO_4 (Glaserit) [112]	194	$\text{P6}_3\text{mmc}$	5,58	5,58	7,15	90°	90°	120°
β' - Sr_2SiO_4 (Larnit) [10]	14	$\text{P2}_1/\text{n}$	5,66	9,77	7,08	90°	90°	$92,67^\circ$
α' - Sr_2SiO_4 (Arcanit) [11]	62	Pmcn	5,68	9,77	7,09	90°	90°	90°
Ba_2SiO_4 (Arcanit) [41]	62	Pmcn	5,81	10,20	7,50	90°	90°	90°
$\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ (Merw.) [78]	14	$\text{P2}_1/\text{n}$	5,30	9,33	13,25	$91,90^\circ$	90°	90°
CaAl_2O_4 (g.T.) [46]	14	$\text{P2}_1/\text{n}$	15,19	8,70	8,09	90°	90°	$90,17^\circ$
SrAl_2O_4 (g.T.) [100]	4	P2_1	5,15	8,45	8,82	90°	90°	$93,42^\circ$
BaAl_2O_4 (g.T. LT) [47]	173	P6_3	10,45	10,45	8,79	90°	90°	120°
BaAl_2O_4 (g.T. HT) [47]	182	P6_322	10,45	10,45	8,79	90°	90°	120°
BaMgSiO_4 (g.T.) [71]	62	P6_3	9,12	9,12	8,74	90°	90°	120°

Tabelle 3.2: Zellparameter der Orthosilikate und der MAl_2O_4 ; so weit es notwendig war, wurden die Strukturdaten in die geeignete Aufstellung transformiert. g.T. = gestopfter Trydimit

Nicht zu finden sind in dieser Tabelle der Sr- und Ba-Merwinit, deren Strukturen dem des Ca-Merwinit entsprechen, von denen jedoch die genauen Strukturdaten bisher noch nicht ermittelt wurden. Des weiteren fehlt die hexagonale Ba-Ca-Orthosilikat-Phase, für die auch noch keine genauen Daten vorliegen.

Das Ca-Orthosilikat liegt bis 973 K in der Olivin-Phase vor. Oberhalb dieser tritt die α_L -Phase, eine Variante der Arcanit-Phase, auf, die beim Abkühlen unterhalb 953 K zunächst in die Larnit-Phase und unterhalb 773 K wieder in die Olivin-Struktur übergeht. Der Larnit stellt also für das Calcium-Orthosilikat eine Metastabile Phase dar. Oberhalb 1433 K findet man die Arcanit-Phase vor, die wiederum oberhalb von 1732 K in die Glaserit-Phase übergeht. Bei 2403 K findet man den Schmelzpunkt des Calcium-Orthosilikats[2].

Der Sr-Larnit liegt bis 358 K vor, oberhalb dieser Temperatur befindet sich das Sr-Orthosilikat in der Arcanit-Phase [11]. Bei 750 K wandelt sich das Sr-Orthosilikat in die Arcanit-Variante mit der RG 33 um, die auch für das Ca-Orthosilikat zu finden ist. Oberhalb 2023 K bis zum

Schmelzpunkt bei 2598 K liegt das Sr-Orthosilikat in der Glaserit-Phase vor [24]. Das Eu^{2+} -Orthosilikat verhält sich ähnlich wie das Sr-Orthosilikat. Der Übergang von der Larnit- zu Arcanit-Phase liegt dort höher, nämlich bei 480 K.

Für das Ba-Orthosilikat findet man keine Phasenumwandlungen. Für die Aluminate existieren dagegen verschiedene Modifikationen, auf die jedoch nicht weiter eingegangen werden soll.

3.2.1 Strukturen

Die Struktur des Olivins findet man vereinzelt als eine hexagonale Schichtung der Sauerstoffionen dargestellt [93]. In deren Tetraederlücken sitzen zum Teil die Silizium-Ionen und in deren Oktaederlücken die Erdalkali-Ionen (siehe Anhang). Das $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ (Arcanit) und der Olivin werden von Barbier und Hyde [2] als trigonale Prismen dargestellt, in denen die Silikat-Tetraeder sitzen. Die Darstellung der Modifikationen der Erdalkali-Orthosilikate lässt sich jedoch bis auf den Phenakit vereinheitlichen, wenn man von einer Abfolge hexagonaler Erdalkali-Schichten ausgeht. Die Erdalkali-Ionen bilden eine Schichtung in der Abfolge A-B-A-C-A. Die SiO_4 -Tetraeder füllen dabei die trigonal-prismatischen Lücken in der B- und C-Schicht aus. Aufgrund dieser Anordnung der Silikat-Tetraeder in den Schichten bilden sich zwei Erdalkaliplätzte aus. Die erste Position setzt sich zu der silikathfreien A-Schicht zusammen, die zweite Position liegt in der silikathaltigen B- und C-Schicht. Von diesem Grundaufbau unterscheiden sich die einzelnen Modifikationen über die verschiedenen Verzerrungen des Grundgitters und der variierenden Ausrichtung der Silikat-Tetraeder zur c-Achse. Die Unterschiede der Strukturen im Einzelnen:

Gestopfter Tridymit

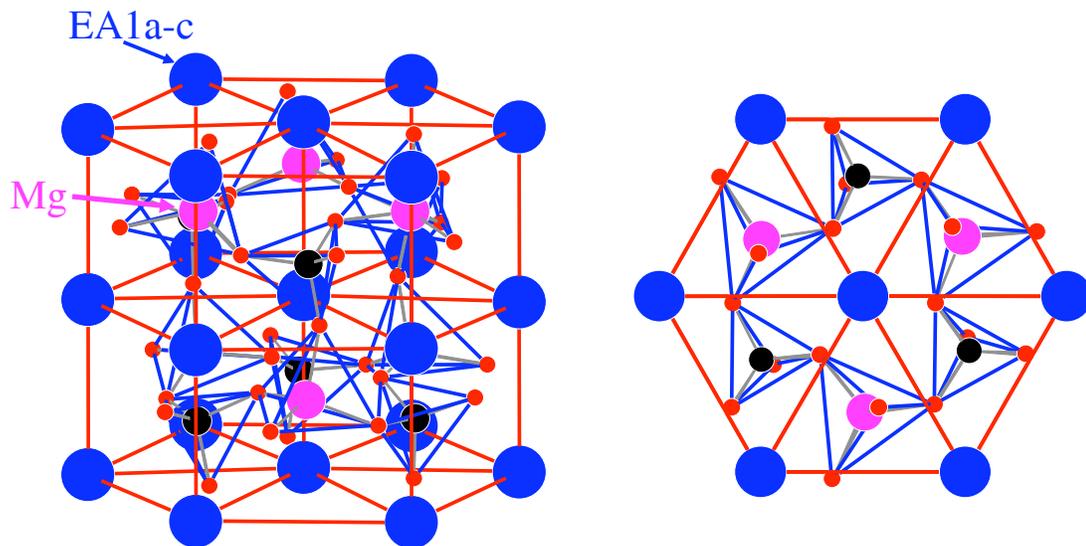


Abbildung 3.11: Aufbau des gestopften Tridymits; links: Blick entlang der a-b-Ebene unter einem Winkel von 15° ; rechts: Blick auf die halbe Schichtabfolge; man erkennt die miteinander verknüpften Tetraeder

In der Struktur des gestopften Tridymits kristallisieren das BaMgSiO_4 , das SrAl_2O_4 , das BaAl_2O_4 und eine Modifikation des CaAl_2O_4 . Im gestopften Tridymit sind die Silikat-Tetraeder in der von der a- und b-Achse aufgespannte Ebene so ausgerichtet, dass die EA-Ionen der B-

und C-Schicht tetraedrisch koordiniert sind. Die Koordination der Erdalkali-Ionen in der A-Schicht hängt von der Ausrichtung der Tetraeder ab (näheres im Anhang). Sie werden in der BaMgSiO_4 -, der SrAl_2O_4 - und in der BaAl_2O_4 -Phase neunfach in Form eines dreifach überkappeten trigonalen Prismas von den Sauerstoff-Ionen umgeben. In der Ca-Phase dagegen sechsfach in Form eines Oktaeders und zwölffach in Form eines Ikosaeders.

Olivin

Das Magnesium-Orthosilikat kristallisiert unter Normaldruck allein in der Olivin-Struktur. Das Calcium-Orthosilikat liegt dagegen nur undotiert und bei Raumtemperatur in dieser vor. Schon bei kleinen Konzentrationen von Europium, Strontium oder Barium geht es in die Larnit-Struktur über, die bei undotierten Calcium-Orthosilikaten erst bei Temperaturen von oberhalb 490°C als metastabile Phase auftritt. In der Olivinstruktur kristallisiert auch die Calcium-Magnesium-Mischphase Monticellit.

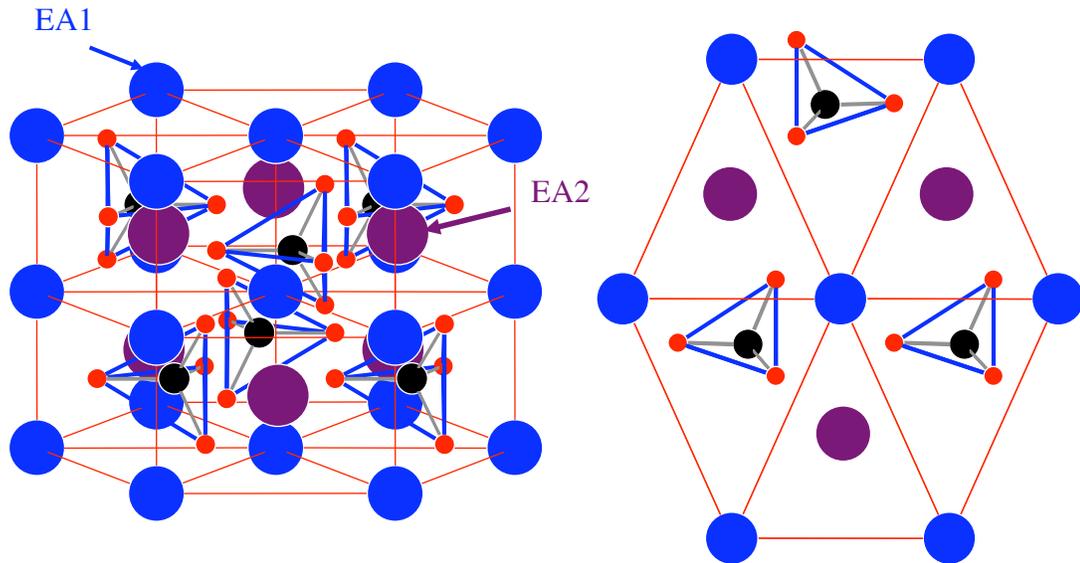


Abbildung 3.12: Aufbau des Olivins; links: Blick entlang der a-b-Ebene unter einem Winkel von 15° ; rechts: Blick auf die halbe Schichtabfolge. Man erkennt gut die Verschiebung der Silikat-Tetraeder aus den Prismenmitten und die Streckung des hexagonalen Gitters in b-Richtung.

Das Olivin (Abb. 3.12) ähnelt sehr dem gestopften Tridymit. Durch eine Streckung entlang der b-Achse - der b-Parameter ist um knapp ein Viertel größer als bei den anderen orthorhombischen Strukturen - kommt es jedoch zu einer orthorhombischen Symmetrie mit der Raumgruppe $Pcmm$. Die SiO_4 -Tetraeder sind dabei aus der Mitte der Oktaeder gekippt und zeilenweise gleich ausgerichtet. Dies führt nicht nur zu einer oktaedrischen Koordination der Erdalkali-Ionen der B- und C-Schicht, sondern auch der Erdalkali-Ionen der A-Schicht.

β -K₂SO₄/Arcanit

Das Barium-Orthosilikat kristallisiert unter Normaldruck allein in der Arcanit-Struktur. Für das Calcium-Orthosilikat und das Strontium-Orthosilikat existieren Hochtemperaturmodifikationen in dieser Struktur. Auch die Ba-Sr-Mischreihe bis 95 mol% Sr und die Sr-Ca-Mischreihe von 5 bis 95 mol% Ca kristallisieren in dieser Struktur.

Die α -K₂SO₄-Struktur, wie die β -K₂SO₄-Struktur, unterscheiden sich von den zwei vorherigen beschriebenen deutlich. Die SiO₄-Tetraeder sind im Gegensatz zum gestopften Tridymit nicht verdreht, sondern parallel zu den hexagonalen Schichten ausgerichtet. In der Arcanit-Struktur (Abb. 3.13) sind die Spitzen der Tetraeder reihenweise in die gleiche c-Richtung orientiert. Dies bedeutet, dass in der B- und in der C-Schicht sich die Orientierung der Tetraeder reihenweise ändert, was wiederum zu einer zeilenweisen Verschiebung der EA-Ionen der A-Schicht aus der idealen hexagonalen Lage führt. Die Struktur ist deshalb orthorhombisch verzerrt und trägt die gleiche Raumgruppe wie der Olivin, nämlich Pcmn.

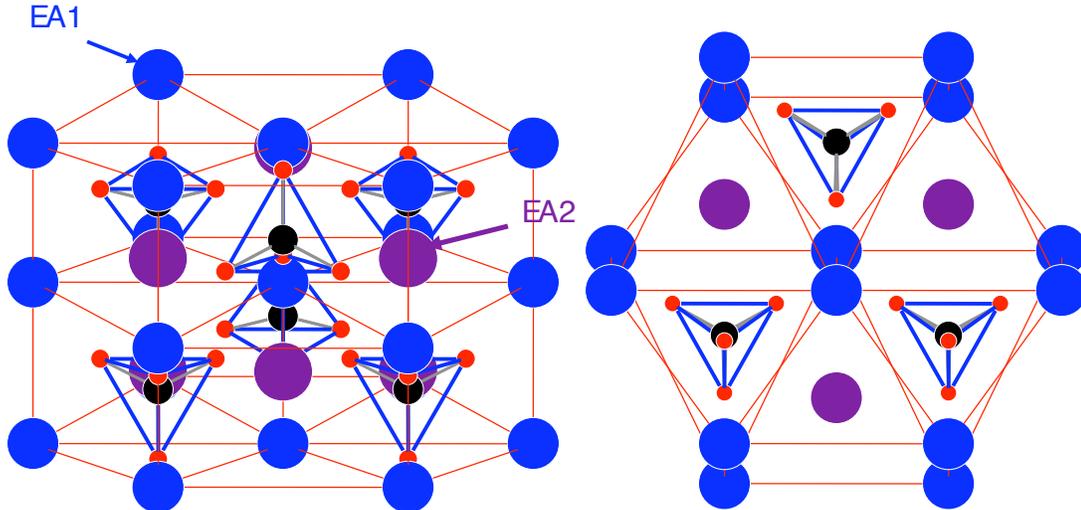


Abbildung 3.13: Aufbau des Arcanits; links: Blick entlang der a-b-Ebene unter einem Winkel von 15°; rechts: Blick auf die halbe Schichtabfolge. Durch die unterschiedliche Ausrichtung der SiO₄-Tetraeder in der c-Richtung kommt es zu einer zeilenweisen Verschiebung der EA-Ionen des hexagonalen Gitters aus der idealen Lage in die b-Richtung.

Die EA-Ionen der A-Schicht sind durch sechs SiO₄-Tetraeder - je drei aus der B- und aus der C-Schicht - neunfach mit O²-Ionen in Form eines dreiseitigen Antiprismas, das an einer Deckschicht und zwei Seitenflächen von drei Sauerstoff-Ionen überkappt ist, koordiniert. Die EA-Ionen der B- und C-Schicht dagegen werden durch fünf SiO₄-Tetraeder - drei aus der eigenen und jeweils eins aus den beiden benachbarten Schichten zehnfach von Sauerstoff-Ionen umgeben. Der Koordinationspolyeder ist in Form eines trigonalen Prismas, das an den beiden Deckflächen und an zwei Seitenflächen vierfach überkappt ist.

Bei hohen Temperaturen liegt die α -K₂SO₄-Struktur leicht verzerrt vor. Zwei Drittel der Silikat-Tetraeder sind seitlich verkippt, was zu drei verschiedenen Siliziumpositionen und sechs Erdalkaliplätze führt. Diese sind jedoch wie im Arcanit zur Hälfte neunfach und zur Hälfte zehnfach koordiniert.

Larnit

Strontium-Orthosilikat liegt bei Raumtemperatur in der Larnitstruktur vor, genauso wie das Eu^{2+} -Orthosilikat. Auch das Calcium-Orthosilikat liegt bei geringen Mengen von Strontium, Europium oder Barium bei etwa fünf bis zehn Atom% in der Larnitstruktur vor.

Der Larnit (Abb.3.14) ist mit dem $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ strukturell nahezu identisch mit der Ausnahme, dass durch eine leichte Verdrehung der SiO_4 -Tetraeder die Struktur monoklin verzerrt wird. Die Raumgruppe ist $P2_1/n$. Die Koordinationen gleichen denen in der $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ -Struktur, nur dass die Koordinationpolyeder leicht verzerrt vorliegen.

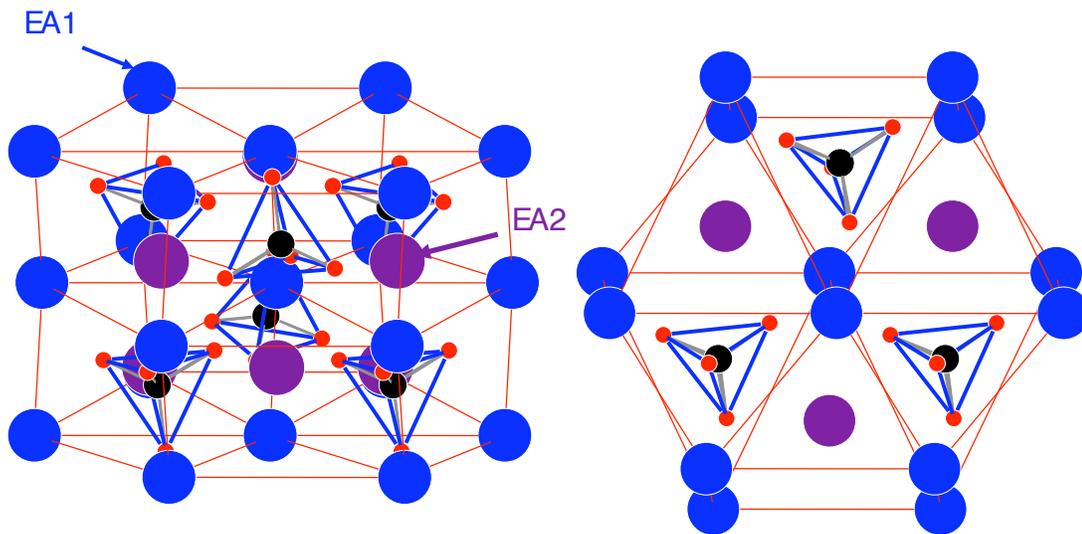


Abbildung 3.14: Aufbau des Larnits; links: Blick entlang der a-b-Ebene unter einem Winkel von 15° ; rechts: Blick auf die halbe Schichtabfolge. Man erkennt gut die monokline Verzerrung gegenüber der Arcanit-Struktur: die Verdrehung der Tetraeder um die c-Achse mit einer leichten Verkipfung, sowie eine zusätzliche leichte Verschiebung des EA-Ionen der A-Schicht in die a-Richtung.

$\alpha\text{-K}_2\text{SO}_4$ /Glaserit

Eine HT-Modifikation des Ca-Orthosilikats kristallisiert in dieser Struktur. Der Glaserit zeigt eine hexagonale Symmetrie. In der $\alpha\text{-K}_2\text{SO}_4$ -Struktur (Abb. L16) orientieren sich jeweils die Tetraeder einer Schicht in die gleiche c-Richtung. Dies hat zur Folge, dass durch die abwechselnde Stapelung der B- und C-Schichten die EA-Ionen der A-Schicht in zwei unterschiedlichen Koordinationen auftritt. Es liegen also im Gegensatz zum gestopften Tridymit oder zum Olivin 3 EA-Positionen vor. Die EA-Ionen der B- und C-Schichten weisen durch die fünf sie umgebenden SiO_4 -Tetraeder - drei aus der eigenen Schicht und der mit der Spitze zugewandte Tetraeder der Nachbarschicht - eine zehnfache Koordination auf. Die EA-Ionen der A-Schicht liegen durch die sechs SiO_4 -Tetraeder schichtweise abwechselnd in einer sechser oder neuner Koordination vor. Die $(\text{BaCa})_2\text{SiO}_4$ -Mischphase bildet eine zum Glaserit modifizierte Form. Hierbei ergibt sich wohl eine komplexere Schichtabfolge.

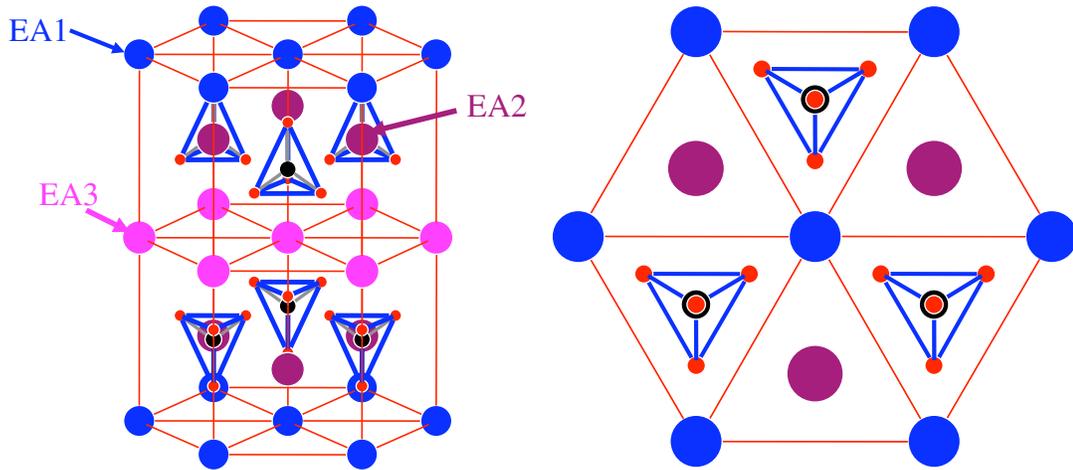


Abbildung 3.15: Aufbau des Glaserits; links: Blick entlang der a-b-Ebene unter einem Winkel von 15° ; rechts: Blick auf die halbe Schichtabfolge. Es fällt die schichtweise gleiche Orientierung der Tetraeder auf.

Merwinit

Die Mischphasen $EA_3MgSi_2O_8$ mit $EA = Ca, Sr$ oder Ba kristallisieren in der Merwinit-Struktur. Diese stellt durch die aus der c-Achse verdrehten SiO_4 -Tetraeder eine monokline verzerrte Glaserit-Struktur mit der Raumgruppe $P2_1/a$ dar. Der Merwinit (Abb. 3.16) besitzt also die gleiche Raumgruppe wie Larnit. Die Koordination der EA-Ionen-Plätze ist identisch mit denen des Glaserits. Die Koordinationspolyeder gleichen denen des Arcanits. Die Magnesium-Ionen besetzen dabei die sechsfach koordinierten Plätze, so dass sich bei den A-Schichten die Mg-Schichten und die Schichten, die aus den größeren EA-Ionen bestehen, abwechseln.

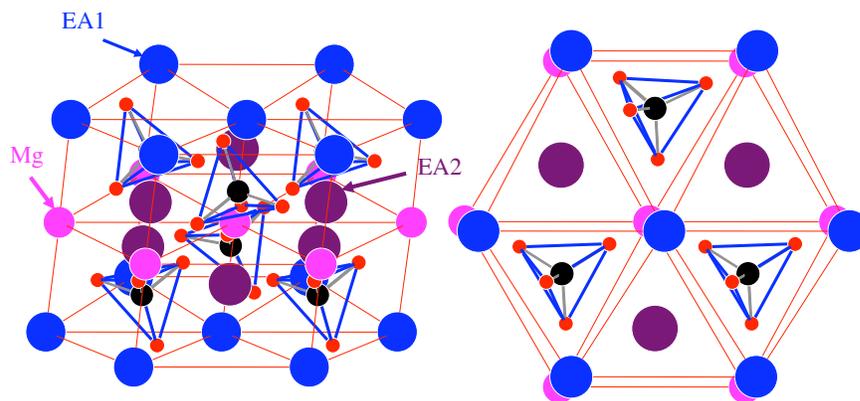


Abbildung 3.16: Aufbau des Merwinit; links: Blick entlang der a-b-Ebene unter einem Winkel von 15° ; rechts: Blick auf die halbe Schichtabfolge. Gut zu erkennen ist die monokline Verzerrung gegenüber der Glaserit-Struktur.

Vergleich der Strukturen

Die Gemeinsamkeit der Strukturen lässt sich auch an den Gitterparametern ablesen (Tab. 3.2).

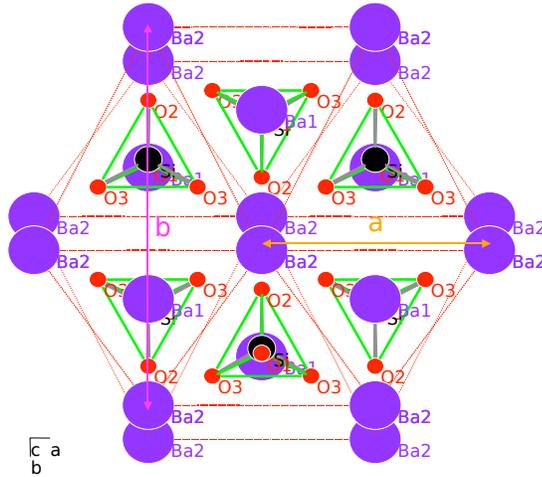


Abbildung 3.17: Lage des a-Parameters und des b-Parameters im Orthosilikataufbau im Falle des Ba-Arcanits

Der a-Parameter entspricht bei den Orthosilikaten dem Gitterparameter einer unverzerrten hexagonalen EA-Schichten (Abb. 3.17). Er variiert von 5,08 Å beim Ca-Olivin bis 5,81 Å beim Ba-Arcanit. Die Variation wird durch die unterschiedlichen Ionen-Größen hervorgerufen. Bei den Aluminaten dagegen beträgt der a-Gitterparameter aus Symmetriegründen teilweise dem doppelten (BaAl_2O_4) oder dreifachen Wert (CaAl_2O_4). Der b-Parameter entspricht bei den Phasen mit orthogonaler Symmetrie in etwa der doppelten Höhe der trigonalen Grundeinheit h_{trig} in der hexagonalen Schicht mit dem a-Parameter als Zellparameter:

$$b = 2 * h_{trig} = 2 * \frac{\sqrt{3}}{2} * a \quad (3.2)$$

Der b-Parameter besitzt jedoch aufgrund der verschiedenen Verzerrungen meist einen etwas kleineren Wert. Er variiert von 8,45 Å beim SrAl_2O_4 bis 10,20 Å bei Ba-Arcanit. Für den Ca-Olivin dagegen ist der b-Parameter um 25% größer, was eine starke Deformation des Grundgitters hinweist.

Der c-Parameter gibt indirekt die Periodizität der Schichtung an (Abb. 3.18). Er beträgt für die meisten Strukturen den doppelten Abstand der A-Schichten untereinander. Für die Orthosilikate reicht er von 6,76 Å beim Ca-Orthosilikat bis 7,50 Å beim Ba-Arcanit. Für die Phasen in der Struktur des gestopften Tridymits findet man im Vergleich dazu, größere Abstände. Dies ist vermutlich durch den Unterschied im Struktur Aufbau bedingt. Anscheinend benötigt ein Tetraedernetzwerk in der c-Achse mehr Raum als Schichten von isolierten Silikat-Tetraedern. Der große c-Parameter in der Arcanitvariante des α_1' - Ca_2SiO_4 kommt durch eine sechsfache Periodizität zustande.

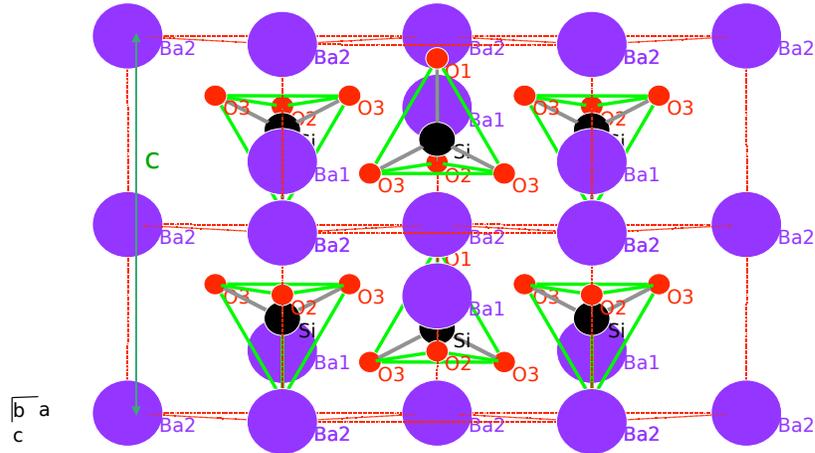


Abbildung 3.18: Lage des c-Parameters im Orthosilikataufbau im Falle des Arcanits

Auch in der Koordination findet man Gemeinsamkeiten. In folgender Tabelle (Tab. 3.3) sind die Koordinationen der Erdalkali-Ionen der einzelnen Orthosilikatstrukturen aufgeführt:

Struktur	EA1/EA3	TZ	EA2	TZ
	KZ		KZ	
Glaserit	9, 6	6	10	4
Merwinit	9, 6	6	10	5
Arcanit	9	6	10	5
Larnit	9	6	10	5
gest. Tridymit	9	6 (12)	4	5
Olivin	6	4	6	5

Tabelle 3.3: Sauerstoff-Koordination (KZ) und Silikattetraederkoordination TZ der Erdalkali-Ionen der A-Schicht (EA1) und der B- und C-Schicht (EA2)

Man erkennt, dass die Erdalkali-Ionen der A-Schichten meist neunfach koordiniert sind, während die der b- und c-Schicht in zehnfacher Koordination vorliegen. Teilweise verringert sich durch Ca- und Mg-Ionen die Koordinationszahl auf sechs. Ebenso sind die sich entsprechenden Ionen der einzelnen Strukturen von der gleichen Anzahl Siliziumtetraeder umgeben, die Erdalkaliionen der a-Schicht von sechs Tetraedern, die der B- und C-Schicht von fünf Tetraedern. Nur beim Glaserit ergibt sich eine niedrigere Tetraederzahl der EA2-Ionen.

3.2.2 Eu^{2+} -Lumineszenz

Barium-Strontium- und Strontium-Calcium-Mischsystem/Arcanit

Die Orthosilikate der Barium-Strontium-Mischreihe kristallisieren überwiegend in der orthorhombischen $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ -Struktur. Nur das Sr_2SiO_4 primär die Larnit-Struktur aus. Die Reihe (Abb. 3.19) zeigt eine Verschiebung der Lumineszenzbande von 505 zu 575 nm auf. Diese Verschiebung wird durch den Austausch der Bariumionen durch Strontiumionen hervorgerufen.

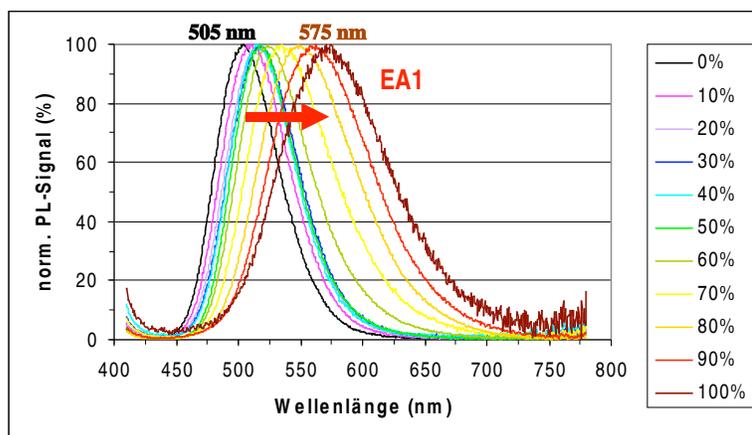


Abbildung 3.19: Eu^{2+} -Emission im EA-Orthosilikat für das Ba-Sr-Mischsystem

Auch das Ca-Sr-System kristallisiert vorwiegend in der Arcanit-Struktur. Die XRD-Daten zeigen, dass im System für einen Calcium-Konzentrationsbereich von 5 bis 90 Atom% die orthorhombische Phase vorliegt. Wie bei dem Barium-Strontium-System kann man eine Verschiebung der Lumineszenzbande (Abb. 3.20 und 3.21) in den langwelligen Bereich beobachten. Gleichzeitig wird jedoch ab einer Calcium-Konzentration von 35 Atom% eine zweite Bande sichtbar, die ab einer Konzentration von 60 Atom% überwiegt.

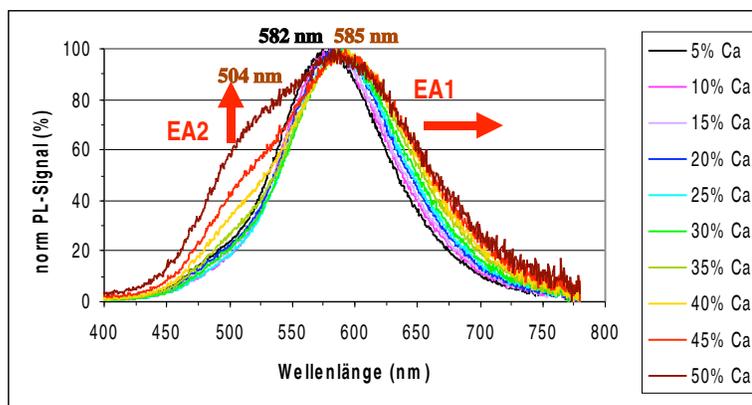


Abbildung 3.20: Eu^{2+} -Emission im EA-Orthosilikat für das Sr-Ca-Mischsystem mit kleinen Ca-Konzentrationen

Diese Ergebnisse widersprechen denen von Kim et al. [61] [62]. Dieses Team kommt einerseits durch Temperatur-Lumineszenz Messungen andererseits durch Mischreihen zum Ergebnis, dass für die Eu-dotierten Erdalkali-Orthosilikate aufgrund der beiden Erdalkali-Plätze jeweils zwei Lumineszenzbanden bestehen. Diese lokalisieren sie für das Barium-Orthosilikat bei 501 und 507 nm, für das Strontium-Orthosilikat bei 469 bis 480 nm und 546 bis 555 nm, sowie für das Calcium-Orthosilikat bei 503 und 514 nm.

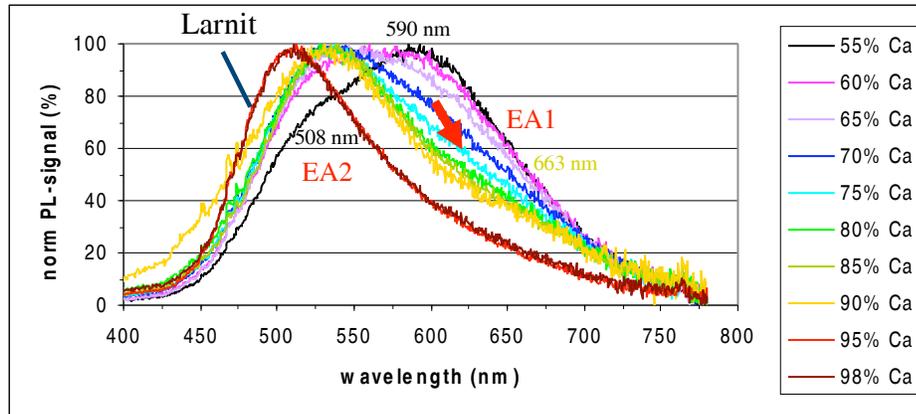


Abbildung 3.21: Eu^{2+} -Emission im EA-Orthosilikat für das Sr-Ca-Mischsystem mit großen Ca-Konzentrationen

Den Effekt, dass die Lumineszenzbanden vom Barium- zum Strontium-Orthosilikat zu längeren Wellenlängen und vom Strontium-Orthosilikat zum Calcium-Orthosilikat zu kürzeren Wellenlängen verschiebt, versuchen sie mit dem unterschiedlich starken Einfluss der konkurrierenden Faktoren Kristallfeld und Kovalenz zu erklären. Dabei sind ihnen jedoch zwei Fehler unterlaufen. Zum einen haben sie das Lumineszenzspektrum des monoklinen Sr_2SiO_4 in eine Mischreihe zu dem orthorhombischen Ba_2SiO_4 gesetzt. Zum anderen ist ihnen durch die geringe Zahl an Messpunkten [62] der Wechsel von einer Lumineszenzbande zur anderen im Sr-Ca-Orthosilikat-Mischsystem entgangen. Zumal da sich aus der Abbildung ihrer temperaturabhängigen Lumineszenzmessung für das Ca-Orthosilikat eine zweite Lumineszenzbande eher bei 620 nm als bei 503 nm bestimmen läßt [61].

Olivin

Für die Phasen mit Olivinstruktur konnte keine Eu^{2+} -Emission detektiert werden. Es tritt viel mehr eine Eu^{3+} -Lumineszenz auf, wie sie auch von Yang et al. [121] berichtet wird. S.H.M. Poort [89] berichtet für den Monticellit Emissionsbanden von 470 nm und 550 nm. Diese Emissionen konnten für die Probe mit der Zusammensetzung CaMgSiO_4 zwar auch gemessen werden, doch sind diese wohl die Emissionsbanden des Calcium-Merwinit (siehe Punkt Mischsysteme mit Magnesium/Merwinit). Darauf deutet sowohl die geringe Quanteneffizienz gegenüber dem $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ und einige Linien im XRD-Spektrum, die dem Ca-Merwinit zugeordnet werden können, hin. Die fehlende Eu^{2+} -Emission der Olivine kann mit der Koordination der Erdalkaliplätze erklärt werden. Calcium und Magnesium liegen sowohl im Olivin als auch im Monticellit in der oktaedrischen Koordination vor. Das Eu^{2+} -Ion, das fast genauso groß wie das Sr^{2+} ist, kommt dagegen nur in höheren Koordinationen vor. Dies hat zur Folge, dass es nicht in die Olivinstruktur eingebaut werden kann. Im Falle des Ca_2SiO_4 tritt statt dessen die Larnit-Phase auf, in der das Calcium-Ion höher koordiniert vorliegt. Hier mag auf die Struktur des Eu_3O_4 hingewiesen sein. In dieser Phase liegen zweiwertige und dreiwertige Europium-Ionen vor. Während

die dreiwertigen oktaedrisch vom Sauerstoff koordiniert sind, liegen die zweiwertigen achtfach koordiniert vor.

Larnit

Im Gegensatz zum Arcanit bilden die Orthosilikate, die in dieser Struktur kristallisieren, kein vollständiges Mischsystem aus. Allein das Calcium- und das Strontium-Orthosilikat bilden unter Abwesenheit größerer zusätzlicher Erdalkali-Beimischungen die Larnit-Phase aus. Der Strontium-Larnit bildet deutlich zu erkennen zwei Lumineszenzbanden (Abb. 3.22) aus. Die Hauptbande liegt bei 545 nm, die Nebenbande bei 470 nm. Auch beim Calcium-Larnit finden wir zwei Banden. Die Hauptbande kann bei 515 nm lokalisiert werden die zweite liegt in etwa bei 590 nm.

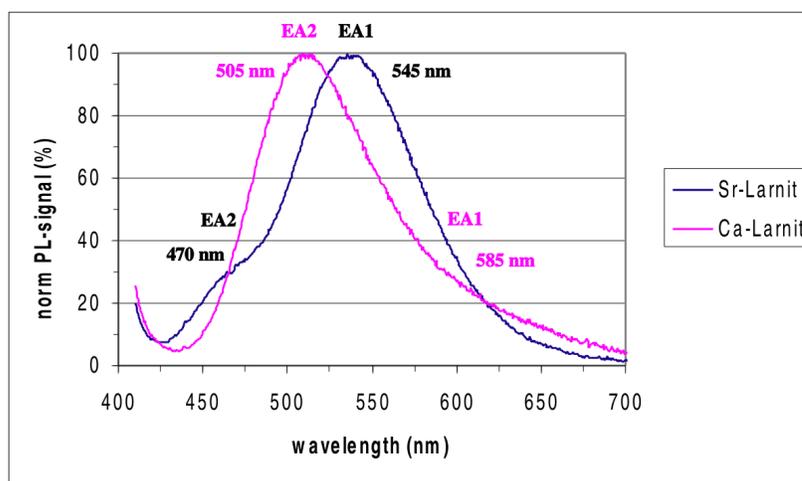


Abbildung 3.22: Eu^{2+} -Emission im EA-Orthosilikat für das Sr-Ca-Mischsystem mit kleinen Ca-Konzentrationen

Barium-Calcium-Mischsystem

Im Gegensatz zum Ba-Sr- und Sr-Ca-Mischsystem hat man im Ba-Ca-Mischsystem mehrere Phasen vorliegen. Schon bei einem Bariumgehalt von 5 Atom% geht die Larnit-Phase in die Arcanit-Phase über (Abb. 3.23). Gegenüber der Probe mit 10 Atom% kann man eine Verschiebung der Lumineszenzbande von etwa 525 nm zu 505 nm erkennen.

Im Bereich zwischen 10 und 60 Atom% Ba findet man ein Phasengemisch des Ca-Arcanit mit einer hexagonalen Ba-Ca-Phase vor, die mit der Glaserit-Struktur verwandt ist (Abb. 3.24). Die hexagonale Phase liegt im XRD-Spektrum ab einer Ba-Konzentration von 20 Atom% als Hauptphase vor. Im Lumineszenzspektrum dagegen findet man schon ab einer Konzentration von 15 Atom% Barium eine Dominanz der Lumineszenz der BaCa-Phase gegenüber der der Calcium-Phasen. Die Hauptbande der hexagonalen Phase liegt für Konzentrationen von 15 und 20 Atom% bei 520 nm und verschiebt für Konzentrationen von 25 bis 50 Atom% Ba zu 510 nm. Daneben taucht eine zweite Lumineszenzbande der BaCa-Mischphase bei etwa 460 nm aus.

Zwischen 50 und 60 Atom% Barium dominiert die kurzwelligere Bande mit einem Maximum etwa bei 470 nm (Abb. 3.25). Das Maximum der gesamten Lumineszenzemission liegt bei 485 nm. Bei Bariumkonzentrationen von 62,5-75 Atom% existiert die hexagonale Barium-Calcium-Phase in phasenreiner Form. Die Lumineszenzbande schiebt bei 62,5 Atom% Ba mit ihrem

3.2. ORTHOSILIKATE

Maximum wieder auf 520 nm. Dies liegt daran, dass nun vermehrt Ca-Ionen in der Phase vorliegen, die bei niedriger Ba-Konzentration in der Larnit Phase gebunden waren. Für höhere Ba-Konzentrationen schiebt das Lumineszenzmaximum durch den wieder stärkeren Einfluß der kurzwelligeren Bande zu niedrigeren Wellenlängen zurück.

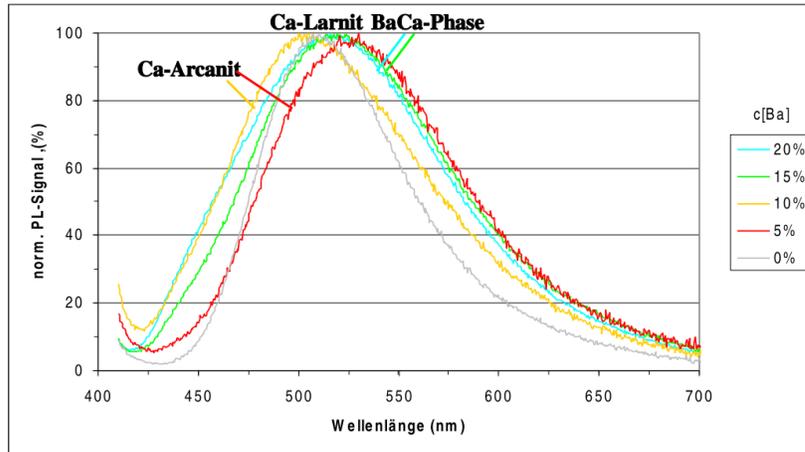


Abbildung 3.23: Eu^{2+} -Emission im EA-Orthosilikat für das Ba-Ca-Mischsystem mit Ba-Konzentrationen zwischen 0 und 20 Atom%

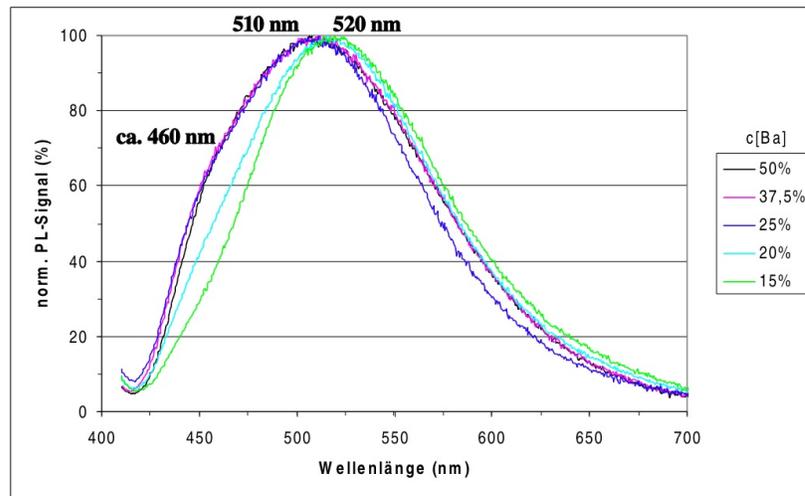


Abbildung 3.24: Eu^{2+} -Emission im EA-Orthosilikat für das Ba-Ca-Mischsystem mit Ba-Konzentrationen zwischen 15 und 50 Atom%

Bei 75 Atom% Barium-Gehalt dominiert die kurzwelligere Bande und zeigt ihr Maximum bei 450nm. Bei einer Konzentration über 75 Atom% Barium-Ionen tritt schließlich die Barium-Arcanit-Phase auf, die ab einer Konzentration von 85 Atom% dominiert (Abb. 3.26). Man beobachtet also für die Ba-Ca-Mischphase eine breite Lumineszenzbande mit wohl zwei Maxima. Dies deutet auf eine Besetzung von mindestens zwei EA-Plätze durch das Europium-Ion hin. Das Europium-Ion liegt in der Größe zwischen dem Barium- und Calcium-Ion. Da

3.2. ORTHOSILIKATE

Plätze mit Barium-Ionen etwas größer und Plätze mit Calcium-Ionen etwas kleiner als das Europium-Ion sind, wird keiner dieser Plätze von diesem bevorzugt. Beide Arten Plätze werden besetzt und es kommt zu der breiten beobachtbaren Lumineszenzbande.

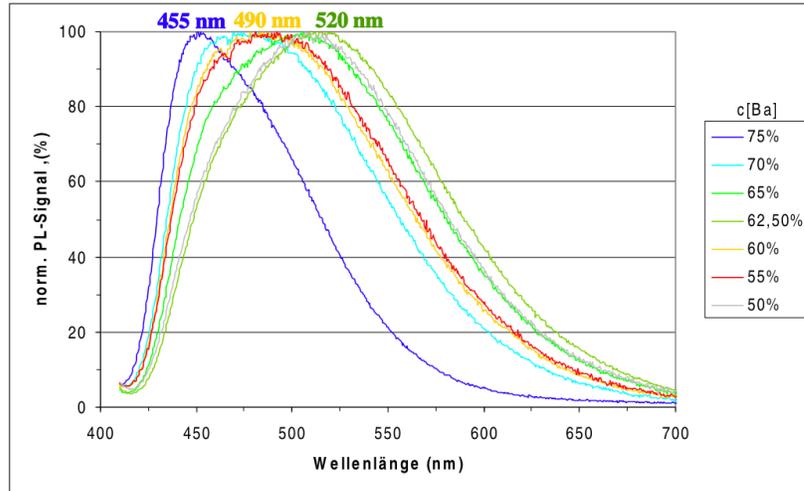


Abbildung 3.25: Eu^{2+} -Emission im EA-Orthosilikat für das Ba-Ca-Mischsystem mit Ba-Konzentrationen zwischen 50 und 75 Atom%

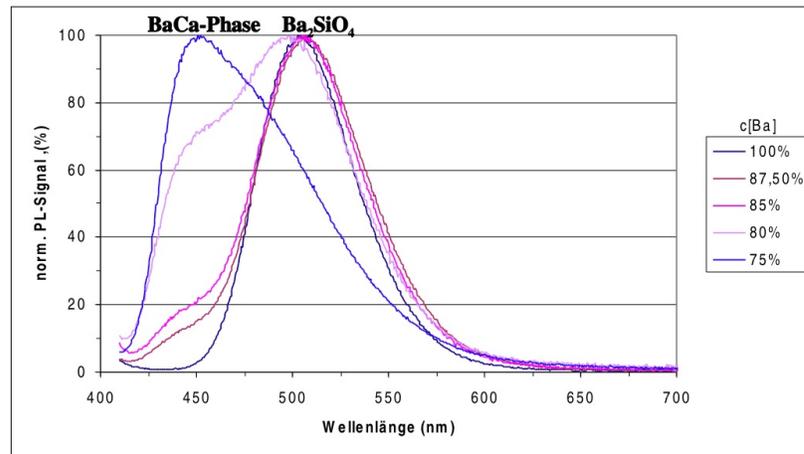


Abbildung 3.26: Eu^{2+} -Emission im EA-Orthosilikat für das Ba-Ca-Mischsystem mit Ba-Konzentrationen zwischen 55 und 100 Atom%

Man kann jedoch eine Tendenz erkennen, dass bei einem höheren Barium-Gehalt in der Phase die Plätze, die die kurzwelligere Lumineszenzbande hervorrufen, gegenüber den Plätzen der langwelligeren bevorzugt werden. Vergleicht man die Ergebnisse mit denen von Matković et al. [75], so findet man durch die Dotierung des Systems mit Europium nur leichte Unterschiede. Der Ca-Olivin, das bei Matković et al. oberhalb 97,6 Atom% Ca vorliegt tritt im Europium dotierten System überhaupt nicht auf und der Ca-Larnit - bei Matković et al. oberhalb 92 Atom% Ca beobachtet - liegt bei Europiumdotierung nur oberhalb 95 Atom% Ca vor.

Matković et al. propagieren neben der α' eine X-Phase. Diese beiden Phasen unterscheiden sich jedoch nur durch die leicht unterschiedlichen Gitterparameter, die durch ein unterschiedliches Ba-Ca-Verhältnis hervorgerufen sein können. Beide Phasen umspannen bei Matković et al. einen Bereich um 34,7 Atom% bis 97,6 Atom% Calcium. Für das Eu-dotierte System können sie für Ca-Konzentrationen oberhalb 40 Atom% bis um 95 Atom% beobachtet werden. Somit decken sich beide Befunde gut miteinander. Die Barium-Arcanit-Phase schließlich tritt in beiden Phasen für den gleichen Konzentrationsbereich auf.

Mischsysteme mit Magnesium/Merwinite

Die Mischsysteme von Calcium, Strontium und Barium mit Magnesium bilden bei einer Zusammensetzung von $EA_3MgSi_2O_8$ die Merwinit-Struktur. In dieser Struktur sind Barium und Strontium lückenlos mischbar ebenso Strontium und Calcium [3].

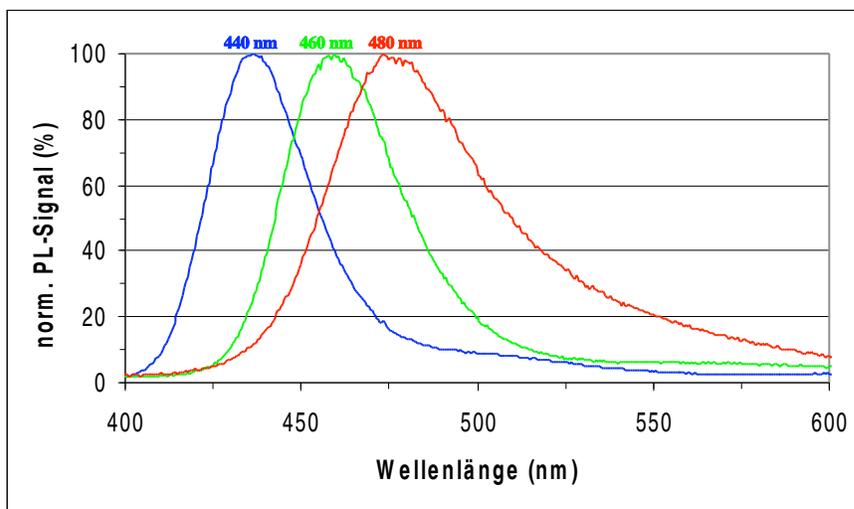


Abbildung 3.27: Eu^{2+} -Lumineszenzen der Merwinite; blaue Kurve: 440 nm-Emission des $Ba_3MgSi_2O_8$; grüne Kurve: 460 nm-Emission des $Sr_3MgSi_2O_8$; rote Kurve: 480 nm-Emission des $Ca_3MgSi_2O_8$

Das $Ba_3MgSi_2O_8$ hat sein Maximum bei 440 nm, das $Sr_3MgSi_2O_8$ bei 460 nm und das $Ca_3MgSi_2O_8$ bei 475 nm (Abb. 3.27). Während das Ca-Mg-Mischsystem für höhere Magnesiumkonzentrationen in den Monticellit und somit in die Olivin-Phase übergeht, tritt im Sr-Mg-System der Mellilit (s. Kapitel 3.3.) auf. Im Ba-Mg-Mischsystem findet man ebenso eine Phase, die im Melilit-System zu finden ist. Ihre Zusammensetzung wird mit $BaMg_2Si_2O_7$ angegeben. Zwischen dieser sehr Magnesium reichen Phase und dem Ba-Merwinit findet sich im Ba-Mg-Mischsystem noch die Verbindung $BaMgSiO_4$ in der Struktur des gestopften Tridymits (siehe nächsten Abschnitt).

Gestopfte Tridymite

Die Phasen in der Struktur des gestopften Tridymits weisen recht unterschiedliche Lumineszenzen auf. Das CaAl_2O_4 besitzt ein Lumineszenzmaximum von 445 nm, das SrAl_2O_4 von 525 nm und das BaAl_2O_4 von 500 nm (Abb. 3.28).

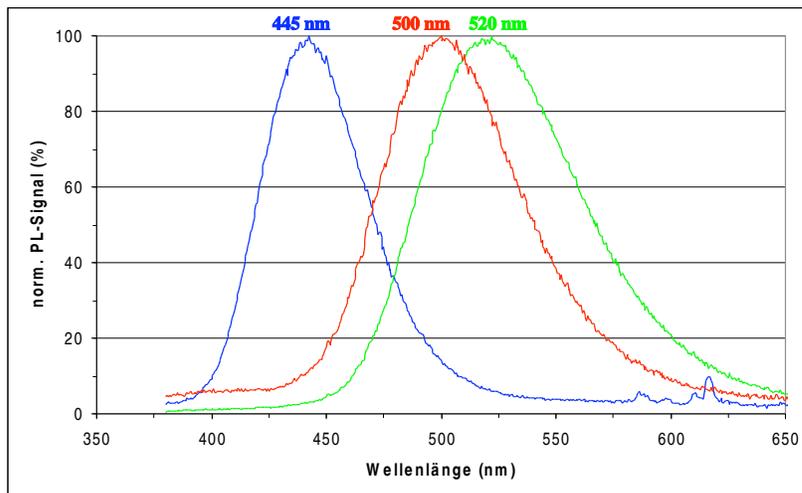


Abbildung 3.28: Eu^{2+} -Emission in den Aluminatvarianten des gestopften Tridymits; rote Kurve: BaAl_2O_4 ; grüne Kurve: SrAl_2O_4 ; blaue Kurve: CaAl_2O_4

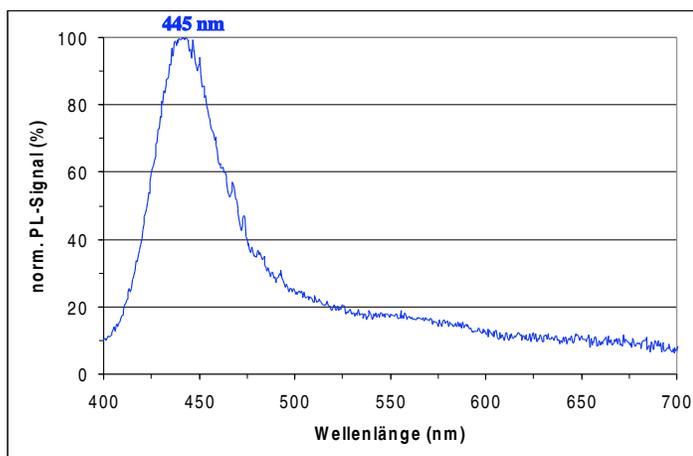


Abbildung 3.29: Eu^{2+} -Emission der Probe mit der BaMgSiO_4 -Stöchiometrie. Zu beobachten ist eine Emission bei 445 nm, die jedoch nicht der Phase zuzuordnen ist.

Die starken Unterschiede in der Lage der Lumineszenzen des CaAl_2O_4 einerseits und des SrAl_2O_4 und BaAl_2O_4 andererseits sind wohl auf die verschiedenen Koordinationen des Europiums zurückzuführen. Während das Europium im Strontium-Aluminat und Barium-Aluminat neunfach koordiniert ist, liegt die Koordination für das Calciumaluminat bei sechs und zwölf. Da die sechsfache Koordination ähnlich wie beim Olivin für das Eu^{2+} -Ion einen zu kleinen Platz bietet (siehe Abschnitt Olivin), wird der Platz mit der zwölffachen Koordination besetzt. Dies

hat die weitaus kurzwelligere Lumineszenz zur Folge.

Die Probe mit der Zusammensetzung BaMgSiO_4 weist eine Lumineszenzbanden bei 445 nm auf (Abb. 3.29). Eine zweite scheint bei 500 nm zu liegen. S.H.M. Poort et al. berichten von drei Lumineszenzbanden, die für 4,2 K bei 440 nm, 510 nm und 570 nm liegen [89]. Es fällt auf, dass die Emission bei 445 nm sich gut mit der Emission des Barium-Merwinites deckt (Abb. 3.30). Da es im Ba-Mg-OS-Mischsystem für höhere Bariumkonzentrationen vorliegt und auch im XRD-Spektrum einige schwache Linien dieser Phase zugeordnet werden können, kann man von der Annahme ausgehen, dass es sich bei der 445 nm-Bande um die Lumineszenzbande des Merwinites und nicht des gestopften Tridymits handelt. Dafür spricht auch die geringe Quanteneffizienz, die für diese Probe vorliegt. So scheinen eher die langwelligen Banden dem BaMgSiO_4 zu zuordnen zu sein.

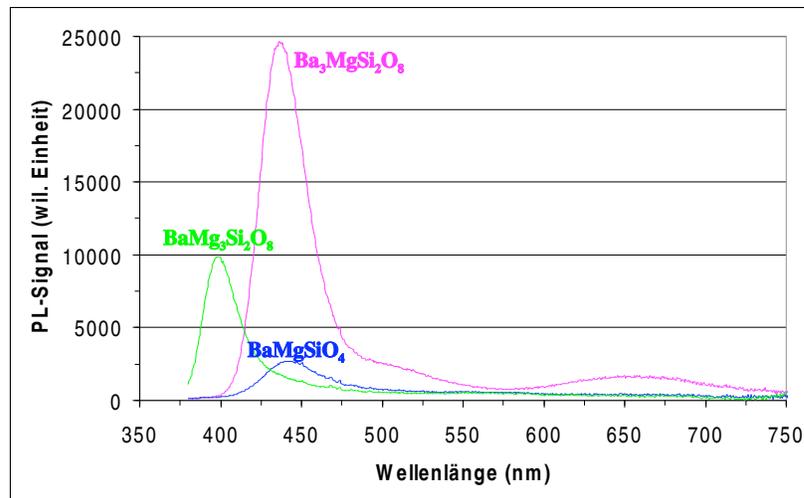


Abbildung 3.30: Vergleich der Eu^{2+} -Emission der Probe in der Einwaage des gestopften Tridymits, BaMgSiO_4 (blaue Linie) mit den Emissionen des Ba-Merwinites (violette Linie) und des Ba-Arcanits (Schwarze Linie). Es fällt die gleiche Lage der Emission der eingewogenen BaMgSiO_4 -Probe mit der $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ auf.

Diese Emissionen scheinen jedoch stark zu quenchern wie S.H.M. Poort ebenfalls andeutet. Vaidyanathan und Upadhyayula wiederum [114] berichten von einer breiten Lumineszenz des BaMgSiO_4 bei 500 nm, was eher mit den Emissionen der strukturell verwandten SrAl_2O_4 - und BaAl_2O_4 -Phasen in Verbindung gebracht werden kann. Die violette Bande, von der sie jedoch berichten, dürfte eher dem BaMg-Melilit angehören, das bei höheren Mg-Konzentrationen im BaMg-Mischsystem auftritt. Deshalb sind die weiteren Deutungen, dass es hierbei um eine Verschiebung der von Poort berichteten Lumineszenzbanden als inkorrekt zu betrachten, da die Lumineszenz für die gleiche Phase nicht so stark variieren kann. Außerdem ist das dritte Barium-Ion nicht sechsfach wie sie angeben, sondern neunfach koordiniert. Ebenfalls von beiden Emissionen berichten Peng et al. [88]. Auch sie gehen von einer irtümlichen sechsfachen Koordination des Bariums aus. Die Substitution des Aluminiums im BaAl_2O_4 durch Silizium und Magnesium zu BaMgSiO_4 unter Beibehaltung der Struktur hat seine Parallelität in den Meliliten. Dort kann ebenfalls das Aluminium des Gehlenits $\text{EA}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ durch Magnesium und Silizium zum Ackermanit $\text{EA}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ unter Beibehaltung des Strukturtyps ersetzt werden. Unterschiede findet man jedoch in der Lumineszenz.

3.2.3 Auswertung der Röntgenspektren

Aufgrund des interessanten Lumineszenzverhalten des Ba-Sr-Ca-Arcanitsystems und des Ba-Ca-Mischsystems wurden aus den Pulverdiffraktogrammen mittels des Programmes Fullprof die Zellparameter ermittelt, um das Verhalten der Systeme besser zu verstehen.

Ba-Sr- und Sr-Ca-Mischsystem

Sowohl im Ba-Sr-OS-Mischsystem als auch im Sr-Ca-OS-Mischsystem nehmen die Zellparameter kontinuierlich mit der Erhöhung des Gehaltes der kleineren Erdalkali-Ionen ab. Die Abnahme für den b- und den c-Parameter ist viel stärker als die des a-Parameters, doch relativiert sich dieser Unterschied, wenn man die Abnahme auf nur die halbe Schichtabfolge ($= c/2$) und die halbe Länge des b-Parameters bezieht, da man in diesem Fall ungefähr den Abstand der benachbarten EA-Ionen erhält. Die Differenz der Parameterwerte zwischen der Ba_2SiO_4 -Probe und der Ca_2SiO_4 -Probe beträgt, dann $0,3 \text{ \AA}$ für den a-Parameter, $0,35 \text{ \AA}$ für den halben c-Parameter und $0,45 \text{ \AA}$ für den halben c-Parameter. Das macht eine Abnahme der Parameter von 5-10%.

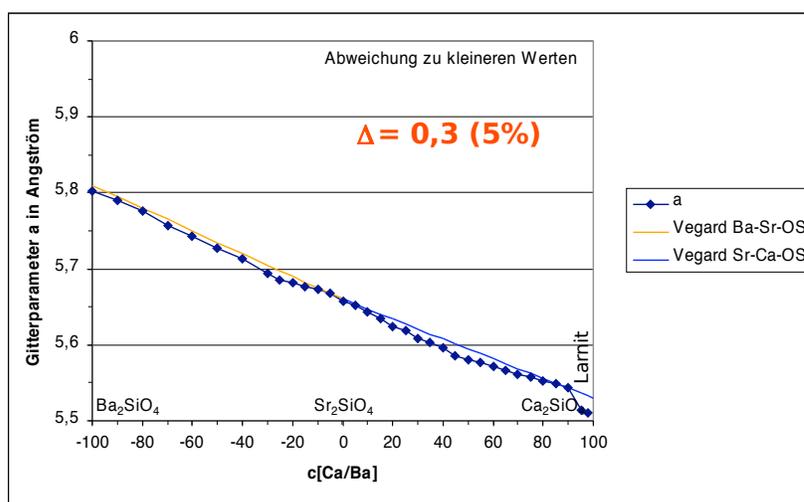


Abbildung 3.31: Veränderung des a-Parameters im Ba-Sr- und Sr-Ca-Mischsystems. Die orange Linie gibt den idealen Verlauf der Änderung des Gitterparameter nach der Vegard'schen Regel für das Ba-Sr-Mischsystem an, die blaue für das Sr-Ca-Mischsystems. Man bemerkt eine leichte Abweichung der Messwerte zu kleineren Werten.

Trägt man die Messpunkte der Parameter gegenüber der Konzentration auf, so findet man, dass diese keine Geraden nach der Vegard'schen Regel bilden, sondern vom linearen Verlauf abweichen. Für den a- und den b-Gittervektoren, zu deren aufgespannte Ebene die hexagonalen Schichten parallel liegen, verläuft die Kurve unterhalb der Geraden (Abb. 3.31 und Abb. 3.32). Dies bedeutet, dass die Wechselwirkungskräfte zwischen den EA-Ionen und den Silikat-Tetraedern stärker sind als zwischen den EA-Ionen untereinander [36]. Für den c-Parameter, entlang der Schichtungen, verläuft die Kurve oberhalb der Geraden (Abb. 3.33). In dieser Richtung liegen statt dessen größere Wechselwirkungskräfte der EA-Ionen untereinander vor. Diese Beobachtung lässt sich anhand des Gitteraufbaus gut veranschaulichen. Entlang der c-Richtung liegen die Erdalkali-Ionen der a-Schicht mit Abständen von $3,35$ bis $3,75 \text{ \AA}$ näher beisammen (Abb. 3.18), als die EA-Abstände in den hexagonalen Schichten mit $5,5$ bis $5,8 \text{ \AA}$ in der a-Richtung und $9,3$ bis $10,2 \text{ \AA}$ in der b-Richtung (Abb. 3.17). Es kommt daher zu einer stärkeren

3.2. ORTHOSILIKATE

Wechselwirkung der EA-Ionen untereinander in c-Richtung als in a- oder b-Richtung. Entlang der b-Achse ist die Wechselwirkung der Erdalkali-Ionen durch die Abschirmung der Silikat-Tetraeder derart schwach, dass die Abweichung von dem Verlauf der Vegard'schen Regel besonders stark ausgeprägt ist.

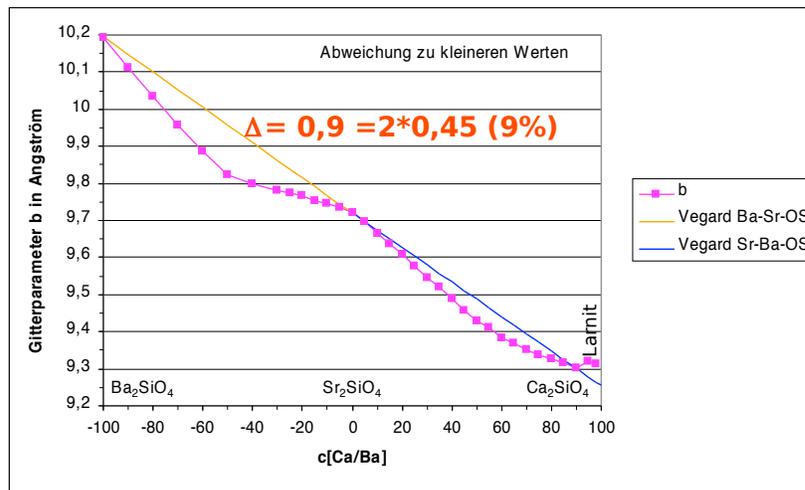


Abbildung 3.32: Veränderung des b-Parameters im Ba-Sr- und Sr-Ca-Mischsystems. Die orange Linie gibt den idealen Verlauf der Änderung des Gitterparameter nach der Vegard'schen Regel für das Ba-Sr-Mischsystem an, die blaue für das Sr-Ca-Mischsystems Man bemerkt eine starke Abweichung der Messwerte zu kleineren Werten.

Die gemessenen Parameterwerte lassen im Bereich des Ba-Sr-Systems sich näherungsweise mittels zweier Geraden beschreiben, nämlich einer von 0 bis 50 Atom% und eine von 50 bis 100 Atom%. Das gleiche gilt für die Parameter des Sr-Ca-Systems. Dies könnte darauf hindeuten, dass in den Substitutionsreihe zunächst die eine und dann die andere der beiden Erdalkali-Positionen von den kleineren Ionen besetzt wird. Schließlich kann man im Kurvenverlauf des a- und b-Zellparameter auch einen Sprung beim Phasentübergang von der Arcanit- zur Larnit-Phase erkennen, während der c-Zellparameter davon unbeeinflusst ist. Dieser Effekt liegt an der monoklinen Verzerrung des Larnits. Sie betrifft die von a- und b-Gittervektor aufgespannten Ebene, während der c-Vektor nicht davon beeinflusst ist.

Bei der Anpassung der XRD-Spektren wurden auch die Besetzungszahlen der Erdalkali-Plätze als variabler Parameter freigegeben. Auch wenn die Anpassung aufgrund von Textureffekten nicht optimal ist, kann man zumindestens eine Tendenz erkennen, dass die Elektronendichte bei zunehmender Konzentration der kleinen EA-Ionen für die EA-Plätze in der tetraederfreien a-Schicht langsamer abnimmt als die der EA-Plätze in der tetraederhaltigen b- und c-Schicht (Abb. 3.34). Diese Beobachtung deckt sich mit denen von Catti et al. [12].

3.2. ORTHOSILIKATE

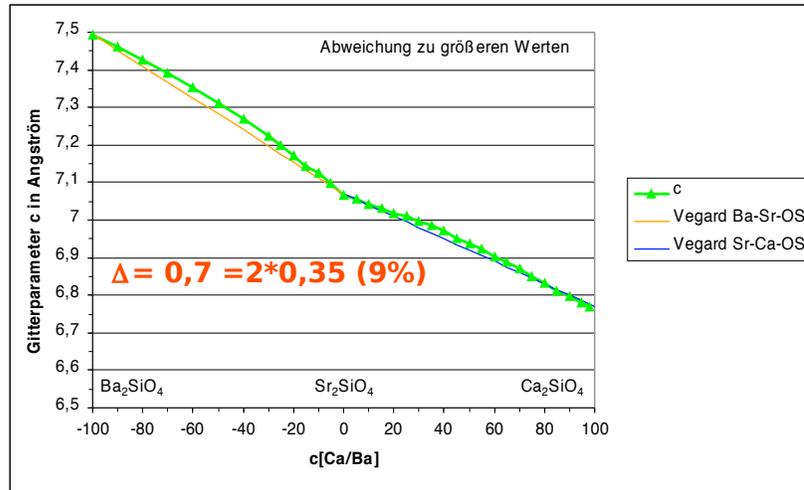


Abbildung 3.33: Veränderung des c -Parameter im Ba-Sr- und Sr-Ca-Mischsystems. Die orange Linie gibt den idealen Verlauf der Änderung des Gitterparameter nach der Vegard'schen Regel für das Ba-Sr-Mischsystem an, die blaue für das Sr-Ca-Mischsystems. Man bemerkt eine leichte Abweichung der Messwerte zu größeren Werten.

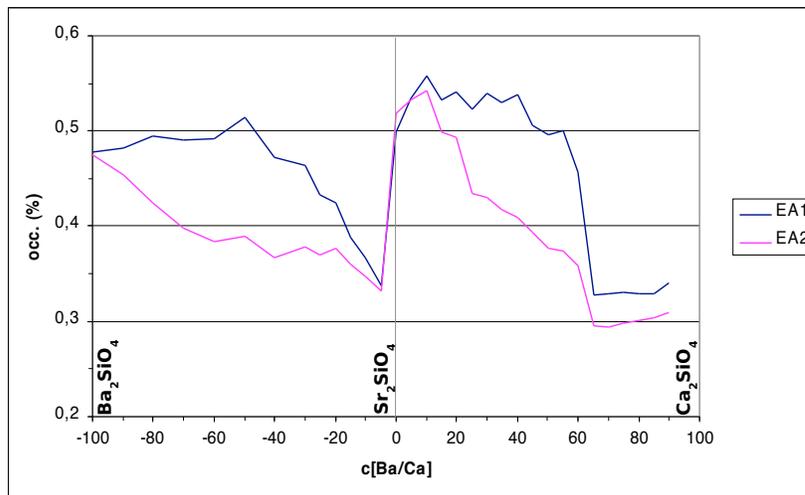


Abbildung 3.34: Veränderung der Besetzungszahlen im Ba-Sr- und Sr-Ca-Mischsystems. Der EA1-Platz ist der größere zehnfach koordinierte, der EA2-Platz der kleinere neunfach koordinierte.

Ba-Ca-Mischsystem

Im Ba-Ca-Mischsystem wurden die Parameter der hexagonalen Phasen ermittelt. Fukada et al. [27] geben für die Phase die Gitterparameter a mit 5,7481 Å und c mit 14,6567 Å an. Diese tritt im Konzentrationsbereich von 50 bis 80% dominant bis phasenrein vor. Außerhalb dieses Bereichs war die Anpassung nur unzureichend, da zum einen ein störender Einfluß von Fremdphasen vorliegt und es zum anderen wohl auch zu Gitterverzerrungen in dieser Phase kommt, die zu einem Verschwinden der hexagonalen Symmetrie führen.

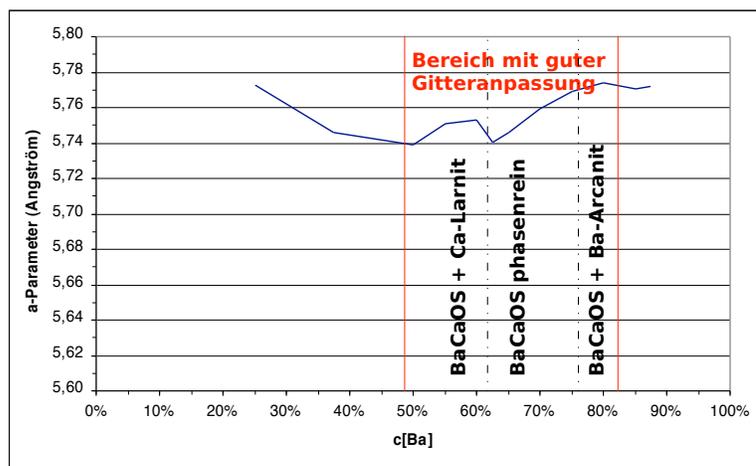


Abbildung 3.35: Veränderung des a -Parameters im Ba-Ca-Mischsystems. Die Proben im Bereich zwischen den beiden roten Markierungen konnten gut mit hexagonalen Strukturparameter angepasst werden. Der Verlauf des Gitter-Parameters ist komplizierter als im Arcanitsystem.

Der Verlauf der Parameter (Abb. 3.35 und 3.36) unterscheidet sich zunächst deutlich von dem im Arcanit-Mischsystem. Im Gegensatz zu diesem verlaufen die Parameter nicht durchwegs, sondern nur in kleinen Bereichen linear. Dies liegt - wie sich auch aus den Lumineszenzen ersehen lässt, an der Anwesenheit von Fremdphasen - die die Zusammensetzung der hexagonalen Phase in Bezug zur Gesamtstöchiometrie verfälschen.

Die Abnahme der Gitterparameter im Konzentrationsbereich zwischen 60 und 62 Atom% Barium, lässt sich vermutlich mit dem Verschwinden von Spuren an Ca-Orthosilikatverbindungen erklären. Die bei einer Barium-Konzentration von 60 Atom% in der Fremdphase gebundene Menge an Calcium, steht bei einer Barium-Konzentration von 62,5 Atom% der hexagonalen Phase vollständig zur Verfügung, weshalb der Calciumgehalt in der BaCa-Phase steigt und die Gitterparameter sinken. Dieser unterschiedliche Calciumeinbau bei gleichzeitig vorliegendem Fremdphasenanteil mag auch den groben Verlauf der Parameter unterhalb 60 Atom% erklären. Das lokale Maximum bei 60 Atom%, das gleichzeitig mit einem Schieben der Lumineszenzbande in Zusammenhang steht, kann dagegen nicht erklärt werden. Vielleicht wird es indirekt durch einen Phasenübergang der Nebenphase mit unterschiedlichen Barium-Gehalt verursacht. Doch sind die XRD-Linien für die Nebenphasen zu klein, um einen solchen Übergang in den XRD-Spektren zu erkennen. Im phasenreinen Bereich verlaufen die Gitterparameter dagegen linear gemäß der Vegard'schen Regel. Doch ist der Anstieg der Parameter nur ein Bruchteil von dem Wert, den man für das Arcanitsystem beobachtet. Für eine Ba-Konzentration größer als 75 Atom% taucht die Barium-Arcanitphase auf. Die Gitterparameter der hexagonalen Phase sind in diesem sehr bariumreichen Bereich konstant bis leicht abnehmend, was auf einen teil-

weisen Abzug der Barium-Ionen aus der hexagonalen Phasen in die Bariumphase schließen lässt.

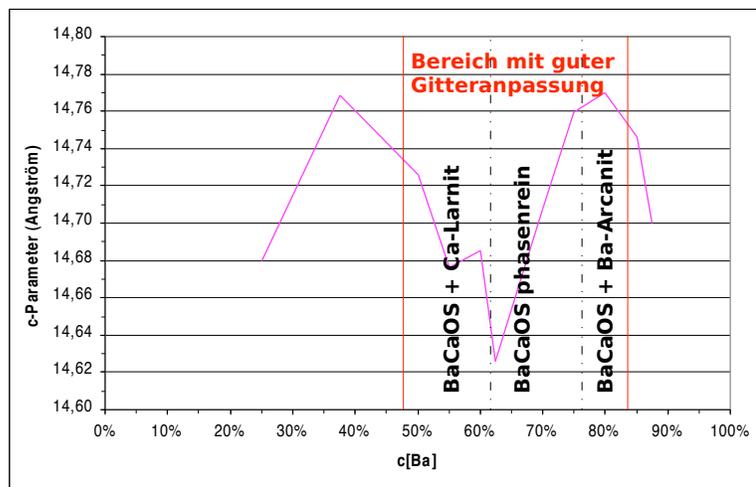


Abbildung 3.36: Veränderung des c-Parameters im Ba-Ca-Mischsystems. Die Proben im Bereich zwischen den beiden roten Markierungen konnten gut mit hexagonalen Strukturparameter angepasst werden. Die Änderung des c-Parameters ist stärker als der des a-Parameters.

Vergleicht man die Gitterparameter mit denen der anderen Orthosilikate so fällt der große c-Parameter auf, der vier Schichteinheiten ausmacht. Die Einheitszelle für die meisten anderen Orthosilikat-Phasen nimmt dagegen nur zwei Schichten ein. Der a-Parameter hat die Größe einer Struktureinheit. Dies führt dazu, dass alle Silikattetraeder einer Schicht in eine Richtung zeigen müssen. Die Struktur dürfte daher dem Glaserit und dem Merwinit ähneln. Aus den Strukturdaten und den Kenntnissen aus dem Aufbau der anderen EA-Orthosilikate lassen sich Strukturmodelle für das BaCa-Orthosilikat erstellen, von denen zwei in Abb. 3.37 abgebildet sind.

Durch die unterschiedliche Abfolge der Tetraederausrichtungen treten vier unterschiedliche Erdalkali-Plätze auf, die zur Unterscheidung farblich in der Abbildung hervorgehoben sind. Zeigen die Tetraedergrundflächen zweier Silikatschichten zueinander, so ergibt sich für die Erdalkali-Ionen, die zwischen den Tetraedern auf der A-Schicht liegen, eine oktaedrische Koordination (blau). Diese können, wie schon mehrfach dargestellt wurde, nur von den Ca-Ionen, aber nicht von den Ba-Ionen eingenommen werden. Treffen dagegen die Spitzen der beiden Silikattetraeder aufeinander, so besteht für die dazwischenliegenden EA-Plätze der A-Schicht eine zwölfwache Koordination (violett). Diese dürfte in erster Linie von Ba-Ionen besetzt werden. Zwölfach koordiniert sind auch die Plätze der B-Schicht, wenn die Tetraeder der beiden angrenzenden C-Schichten mit den Grundfläche zu den EA-Ionen zeigen. Die übrigen Positionen der B- und C-Schichten sind zehnfach koordiniert (grün). Im rechten Strukturmodell tritt zusätzlich noch eine neunfach koordinierte Position (türkis) auf. Diese kann sowohl von den Ca-Ionen als auch von den Ba-Ionen eingenommen werden. In der Abbildung sind zwei mögliche Abfolgen angegeben. In der linken gibt es 50 % zehnfach koordinierte Plätze und jeweils 25 % oktaedrisch und zwölfwach koordinierte Plätze. Im rechten Modell sind es dagegen 25 % zehnfach, 25 % neunfach, 12,5 % oktaedrisch und 37,5 % zwölfwach koordinierte Plätze.

Mit Hilfe dieser beiden Modelle lässt sich der Konzentrationsbereich im Mischsystem charakterisieren, in dem die Ba-Ca-Phase phasenrein auftritt. Besetzt man nämlich die Oktaederplätze des linken Strukturmodells mit Ca-Ionen und die übrigen komplett mit Ba-Ionen, so bekommt man für dieses Strukturmodell eine Bariumkonzentration von 75 Atom%, was der oberen Konzentra-

tionsgrenze der Ba-Ca-Phase entspricht. Die untere Grenze des phasenreinen Bereichs mit 62,5 Atom% Ba erhält man, wenn man die Ca-Ionen auf die sechsfach und neunfach koordinierten Plätze des rechten Strukturmodells setzt. Dies würde bedeuten, dass im phasenreinen Bereich des Ba-Ca-Orthosilikats jedes Ca-Ion, das zusätzlich zu den 25 Atom% Ca dem Strukturaufbau der Phase vorliegt, zur Bildung von neunfach koordinierten Gitterplätzen entsprechend dem rechten Modell verwendet wird. Der Übergang vom linken Modell zum rechten Modell ist also nicht abrupt, sondern verläuft fließend. Vermutlich muss man sich den realen Kristallaufbau so vorstellen, dass sich Kristallbereiche, die dem linken Modell entsprechen, mit Kristallbereichen, die dem rechten Strukturmodell gleichen, abwechseln. Schließlich kann man feststellen, dass in den beiden Strukturmodellen des Ba-Ca-Orthosilikats die Plätze in der B- und C-Schicht, die zehnfach oder zwölffach koordiniert sind, rein von Ba-Ionen eingenommen werden. Dieser Befund würde gut mit der Struktur der Ba-Ca-HT-Phase von Il'inets [49] (Siehe Anhang) decken. Auch bei dieser Phase werden die Positionen der B- und C-Schicht einzig von den Ba-Ionen besetzt.

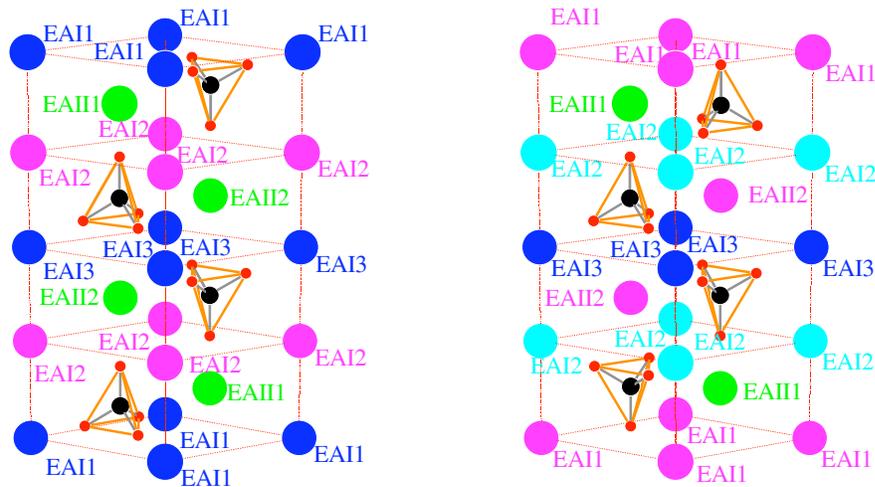


Abbildung 3.37: Zwei mögliche Strukturierungsvarianten der BaCa-Orthosilikatphase; die blauen EA-Ionen sind oktaedrisch, die türkisen neunfach, die grünen zehnfach und die violetten zwölffach koordiniert. beide Modelle unterscheiden sich durch die Ausrichtung der SiO₄-Tetraeder.

3.2.4 Mößbauer-Spektroskopie

Um das Verhalten der Lumineszenzbande im Arcanit-System genauer zu untersuchen, wurden Mößbauermessungen durchgeführt. Dabei musste allen Proben mit 10% statt 2% Eu dotiert werden, um das Signal-Rausch-Verhältnis. Die Absorptionskurven der Mößbauermessungen (Abb. 3.38) weisen zwei Peaks auf. Dem Peak bei $-0,2 \frac{mm}{s}$ kann man eine Eu³⁺- und dem Peak bei $-13,9$ bis $-13,5 \frac{mm}{s}$ eine Eu²⁺-Ion und damit unterschiedliche Verbindung zuordnen. Dieser Befund deutet drauf hin, dass das Europium bei der Synthese nicht vollständig reduziert wurde. Bei der Ca₂SiO₄-Probe wurde ein Viertel des Europiums nicht reduziert. Im Vergleich mit der Liste von Gerth kann ein Auftreten von EuO ausgeschlossen werden, da im Spektrum sonst bei $11,9 \frac{mm}{s}$ ein Peak auftreten müsste. Dies bedeutet, dass das zweiwertige Europium wohl komplett in die Orthosilikat-Phase eingebaut wurde. Mit einem Wert von $13,5 \frac{mm}{s}$ stimmt der Wert von Ca₂SiO₄ auch gut mit dem Literaturwert von Eu₂SiO₄ überein. Der Eu³⁺-Peak mit einem Wert von $0,2 \frac{mm}{s}$ kann eindeutig dem Eu₂O₃ zugeordnet werden. In Tabelle 3.4 sind

nun die einzelnen Ergebnisse aufgelistet.

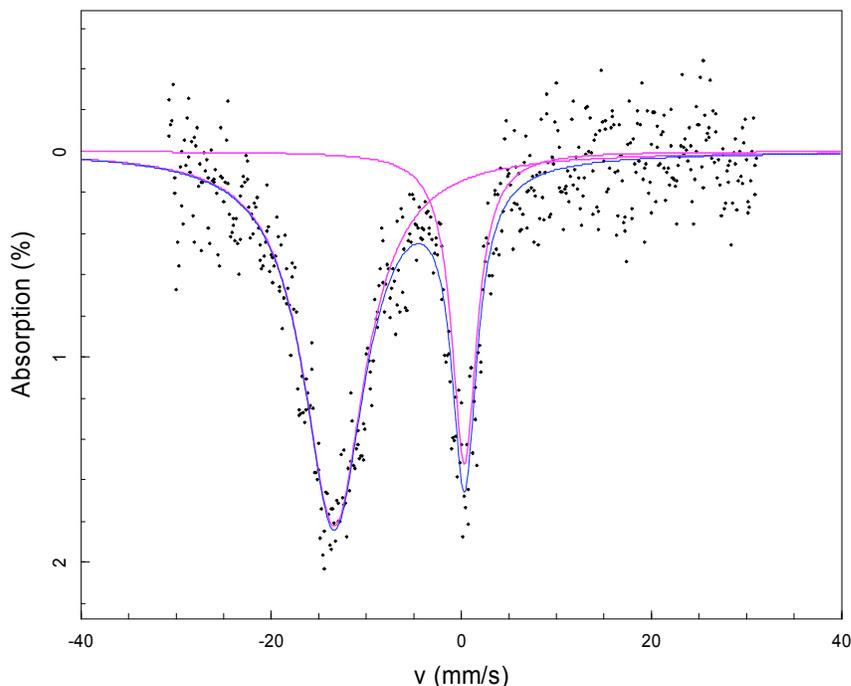


Abbildung 3.38: Mößbauerabsorptionsspektrum der europiumdotierten Ca_2SiO_4 -Probe; schwarz: die Messpunkte; violett: Fit der einzelnen Kurvenpeaks mit der Lorenzfunktion. Der linke breite Peak ist die Absorption der Eu^{2+} -Ionen. Der rechte schmale Peak stellt die Absorption der Eu^{3+} -Ionen dar. blau: Fit der Gesamtkurven durch Überlagerung der Einzelfunktion

Betrachtet man den Verlauf der Isomeriewerschiebung des zweiwertigen Europiums in der Orthosilikatphase, so bemerkt man, dass mit abnehmenden Gitterparameter dieser zu positiveren Werten schiebt. Es tritt dabei jedoch ein Sprung des Wertes von $-13,5 \frac{\text{mm}}{\text{s}}$ auf $-13,8 \frac{\text{mm}}{\text{s}}$ zwischen der Sr-Probe und der Sr-Probe mit 25 Atom% Ca auf. Der Befund kann auf zwei Weisen erklärt werden:

1. Zuordnung zweier Isomeriewerte zu den beiden EA-Plätzen

Im Ba-Arcanit besetzen die Eu^{2+} -Ionen bevorzugt eine der beiden EA-Positionen. Bei kleiner werdenden Gitterparametern werden die Gitterplätze kleiner und es kann auch die zweite Gitterposition vermehrt besetzt werden. Während der eine Gitterplatz eine Isomeriewerschiebung von $-13,9 \frac{\text{mm}}{\text{s}}$ erzeugt, führt die zweite Gitterposition zu einer Verschiebung von $-13,5 \frac{\text{mm}}{\text{s}}$. Mit Zudosierung von Ca wird das Europium wieder auf den Platz verdrängt, den es beim Ba-Arcanit bevorzugt hat. Erst mit höheren Ca-Konzentrationen kann es wieder den zweiten Platz besetzen, weshalb die Isomeriewerschiebung wieder positivere Wert aufzeigt.

2. Veränderung der Isomeriewerschiebung durch Änderung der Gitterparameter

Im Ba-Arcanit liegen die Eu^{2+} -Ionen bevorzugt in einer der beiden EA-Positionen vor. Bei kleiner werdenden Gitterparametern werden die Gitterplätze kleiner. Durch dieses Abnehmen der Parameter nimmt die Isomeriewerschiebung größeren Werte. Mit der Zudosierung von Ca wird nun das Europium auf die zweite Erdalkali-Position verdrängt, was eine Verschiebung der

Probe	IS(Eu ²⁺)	PA(Eu ²⁺)	IS(Eu ³⁺)	PA(Eu ³⁺)
Ba ₂ SiO ₄	-13,9 $\frac{mm}{s}$	69,1 %	-0,1 $\frac{mm}{s}$	30,9 %
BaSrSiO ₄	-13,7 $\frac{mm}{s}$	84,2 %	0,0 $\frac{mm}{s}$	15,8 %
Sr ₂ SiO ₄	-13,5 $\frac{mm}{s}$	82,4 %	-0,2 $\frac{mm}{s}$	17,6 %
Sr _{1,5} Ca _{0,5} SiO ₄	-13,8 $\frac{mm}{s}$	60,6 %	0,2 $\frac{mm}{s}$	39,4 %
SrCaSiO ₄	-13,7 $\frac{mm}{s}$	48,0 %	0,1 $\frac{mm}{s}$	52,0 %
Sr _{0,5} Ca _{1,5} SiO ₄	-13,5 $\frac{mm}{s}$	54,1 %	0,1 $\frac{mm}{s}$	45,9 %
Ca ₂ SiO ₄	-13,5 $\frac{mm}{s}$	74,8 %	0,2 $\frac{mm}{s}$	25,2 %

Tabelle 3.4: Isomerieverschiebung (IS) und prozentualer Anteil (PA) von Eu²⁺ und Eu³⁺-Ionen in verschiedenen Proben des Arcanitmischsystems

IS zu positiveren Werten zur Folge hat.

Vergleicht man die beiden Erklärungsversuche mit den Lumineszenzerggebnissen des Ba-Sr-Ca-Mischsystems, so findet man eher die zweite Erklärung bestätigt, da genau im Bereich des Sprunges die zweite Lumineszenzbande auftritt, die mit der zweiten Position in Verbindung gesetzt werden kann.

Für die Proben im Ba-Sr-Mischsystem weicht die Isomerieverschiebung der Eu³⁺-Peaks stark von dem des Eu₂O₃ ab, es scheint sich eine Phase aus Barium, Strontium und/oder Silizium, die dreiwertigem Europium enthält, auszubilden. Möglich ist z.B. die Eu₂SiO₅-Phase. Doch liegen bisher keine Werte des Isomerishifts für diese oder ähnliche Verbindungen vor.

3.2.5 Überlegungen zu den Emissionsspektren der Orthosilikatsysteme

Nachdem in den vorherigen Unterkapiteln die Lumineszenz und die Struktur getrennt betrachtet wurden, sollen nun die Ergebnisse miteinander kombiniert werden. Die beiden Lumineszenzbanden des Arcanitsystems EA₂SiO₄ lassen sich auf die beiden Erdalkalipätze der β -K₂SO₄-Struktur zurückführen. Zu erklären ist dies wohl wie folgt:

Im Ba-Sr-Mischsystem (Abb. 3.19) besetzt das Eu-Ion zunächst zusammen mit den Strontium-Ionen bevorzugt den kleineren, neunfach koordinierten Platz, während das Ba-Ion den größeren, zehnfach koordinierten Platz einnimmt. Mit abnehmenden Gitterparametern können die Eu-Ionen auch vermehrt den größeren Platz besetzen, was sich auch in einer Zunahme der Halbwertsbreite der Lumineszenzbande manifestiert. Im Sr-Ca-Mischsystem werden die Eu-Ionen wohl von dem kleineren Platz durch das Ca-Ion verdrängt und der Schwerpunkt der Lumineszenz verlagert sich immer mehr auf die Lumineszenzbande der Europium-Ionen auf der größeren Gitterposition (Abb. 3.20 und 3.21). Die Folge ist eine kurzwelligere Lumineszenz der calciumreichen Orthosilikate als des Strontiumorthosilikats.

Diesen Verdrängungsmechanismus kann man auch im Falle der Larnitstruktur erkennen (Abb. 3.22). Das Europium besetzt im Strontiumlarnit vorwiegend den kleineren Erdalkalipatz und nur in geringen Mengen den größeren. Als Ergebnis erhält man eine starke grüne und eine schwächere blau-grüne Lumineszenzbande. Beim Calciumlarnit ist es dagegen umgekehrt. Hier wird überwiegend der größere Erdalkalipatz vom Europium eingenommen. Die kurzwelligere grüne Lumineszenzbande dominiert gegenüber der langwelligeren Bande, die nur schwach im orangenen Bereich zu finden ist.

Bestätigt wird der Wechsel der Gitterposition des Europiums durch die Besetzungszahlen (Abb. 3.34). Auch wenn diese wegen der schlechten Anpassung der Intensität der XRD-Reflexe nur beschränkt für qualitative Auswertungen herangezogen werden können. Die schwereren EA-Ionen, die auch die höhere Elektronendichte besitzen, bevorzugen wie man aus den Besetzungszahlen

erkennen kann, die größeren zehnfach koordinierten EA2-Plätze, während die kleineren auf die neunfach koordinierten Plätze gehen. Es scheint sogar, dass die Elektronendichte auf den EA2-Plätzen, bis zu einem Substitutionswert von 50 Atom% konstant bleibt und dass sie erst bei höheren Werten abnimmt. Das würde bedeuten, dass die kleineren Ionen beim Überwiegen der größeren Ionen einzig die kleineren Plätze einnehmen können und erst, wenn ein Mangel an den größeren Ionen besteht, auch die größeren Plätze besetzen.

Auch die Merwinite weisen mehrere Erdalkalipplätze auf. Während der oktaedrisch koordinierte Magnesiumplatz aufgrund des Nichteinbaus des zweiwertigen Europiums in die oktaedrische Plätze nicht für die Emission in Frage kommt - wie der Fall des Hatrurit oder des Olivins be weisen - stehen wie beim Arcanit oder beim Larnit neunfach und zehnfach koordinierte für den Eu-Einbau zur Verfügung. Es fällt grundsätzlich auf, dass die Emissionen für die Merwinite kurzweiliger sind als die der Arcanite oder Larnite. Da bei letzteren die kurzweilige Emissionsbande den zehnfach koordinierten Gitterplätzen zuzuordnen ist, liegt auch hier der Schluss nahe, dass auch beim Merwinit das Eu^{2+} -Ion für die kurzweilige Emission in einer zehnfachen Koordination vorliegt. Die Besetzung des größeren Platzes durch das Eu^{2+} wird also bevorzugt. Durch die gegenüber dem Arcanit und Larnit reduzierte Anzahl der Plätze mit neunfacher Koordination dürfte die Besetzung der zehnfachen Koordination noch begünstigt werden. Die kurzweilige Lumineszenzbande bei 440 nm für den Ba-Merwinit, bei 460 nm für den Sr-Merwinit und 480 nm für den Ca-Merwinit ist dominant, doch scheint es nicht ausgeschlossen, dass auch die neunfach koordinierten Plätze vom Europium besetzt werden. Betrachtet man die Spektren (Abb. 3.27) genauer so findet man für den Barium-Merwinit eine zweite Bande bei 475 nm, für den Strontium-Merwinit bei 490 nm und für den Calcium-Merwinit bei 525 nm. Diese Banden könnten vielleicht den neunfach koordinierten EA-Plätzen zugeordnet werden.

Für die Ba-Ca-Phase konnten zwei Lumineszenzbanden, eine bei 510 bis 520 nm und eine bei 455 bis 475 nm gefunden werden (Abb. 3.24, 3.25 und 3.26). Man erkennt eine leichte Verschiebung der Maxima. Diese ist wohl auf der nur leichten Änderung der Gitterparameter (Abb. 3.35 und 3.36), und damit auf dem Abstand des Eu-Ions zu den umgebenden Anionen. Die große Bandenverschiebung muss eher auf die unterschiedliche Besetzung der Gitterplätze durch das Eu-Ion zurückgeführt werden. Darauf deuten Breite und Form der Lumineszenzbanden hin. Nimmt man die beiden Strukturmodelle des Ba-Ca-Orthosilikats (Abb. 3.37) zu Hilfe, so kommen für das Eu^{2+} -Ion nur die neunfach und zehnfach koordinierten Plätze zur Besetzung in Frage. Das Eu^{2+} -Ion nimmt die oktaedrischen Plätze - wie schon öfter erwähnt - ein. Von den zwölffach koordinierten Plätzen ist aufgrund der Größe auch nicht anzunehmen, dass sie von den Eu^{2+} -Ionen besetzt werden. Vergleicht man die Lumineszenz mit der der Arcanite, so liegt der Schluss nahe, die blaue Lumineszenzbande der Ba-Ca-Orthosilikatphase der zehnfachen Position und die grüne Emissionsbande der neunfachen Position zuzuschreiben.

Nun besteht allerdings die Tendenz, dass bei zunehmendem Ba-Gehalt die blaue Lumineszenzbande in der Intensität gegenüber der grünen Bande zunimmt. Dies widerspricht jedoch den Entwicklungen, die man im Arcanitsystem beobachtet. Dort führt ein höherer Ba-Gehalt zu einem Verdrängen der Eu-Ionen auf den kleineren, neunfach koordinierten Platz. Im Falle des Ba-Ca-Orthosilikats müsste also die grüne Lumineszenzbande mit zunehmenden Ba-Gehalt stärker werden und nicht die blaue. Der Widerspruch kann jedoch geklärt werden, wenn man davon ausgeht, dass für die bariumreichen Proben keine neunfach koordinierten Plätze existieren. Anhand der beiden Strukturmodelle der Ba-Ca-Orthosilikatphase (Abb. 3.37) erkennt man, dass dies möglich ist. Während das rechte neunfach koordinierte Plätze aufweist, fehlen diese für das linke Strukturmodell. Letzteres Modell entspricht im Übrigen der Struktur des Glaserits und der monoklin verzerrten Variante, dem Merwinit. Der Ba-Merwinit besitzt eine Lumineszenzbande, die mit 440 nm in dem Bereich der blaue Bande des Ba-Ca-Orthosilikats liegt. Damit könnte auch die Lumineszenzbande bei 455 nm auf dieser strukturellen Umgebung und dem Aufbau der Struktur nach dem linken Modell basieren. Geht man also von der Richtigkeit der Modelle aus, so wird für hohe Ba-Konzentrationen das linke Modell, ohne neunfache koordinierte Plätze und für niedrigere Ba-Konzentrationen das rechte Modell, mit neunfach

koordinierten Plätzen für den Strukturaufbau bevorzugt. Es ist jedoch davon auszugehen, dass dieser Übergang von dem einem zum anderen Strukturaufbau nicht scharf, sondern fließend ist. Es wechseln sich also im Ba-Ca-Orthosilikat Kristallbereiche, die dem linken Modell entsprechen, mit Bereichen ab, die dem rechten Modell gleichen. Denn sonst würde man einen Sprung in der Verschiebung der Lumineszenzbande beobachten können, wie er im Sr-Ca-Mischsystem der Orthosilikate beim Wechsel von der Arcanit- zur Larnit-Phase auftritt. Die Lumineszenzercheinungen in den EA-Orthosilikaten basieren also primär auf der Variation in der Besetzung der unterschiedlich koordinierten EA-Positionen und erst sekundär auf der Änderung der Gitterparameter.

3.3 Sorosilikate

In den Sorosilikate liegen die Silikat-Tetraeder als Gruppen vor. Für reine Sr- und Ba-Silikate gibt es keine Sorosilikatphasen (Tab. 3.5). Echte Gruppensilikate liegen nur in den Calcium-Silikatphasen Rankinit und Kilchoanit vor. Bei Zudotierung von Magnesiums oder Aluminium bilden sich die Meliliten Phasen aus, die Zweiersilikatgruppen beinhalten. Berücksichtigt man beim Ackermanit die tetraedrische Koordination des Magnesium bzw. des Aluminiums beim Gehlenit, so erkennt man, dass diese zusammen mit den Silizium-Ionen eine Schichtstruktur bilden.

Phase	Nr.	RG	a	b	c	α	β	γ
Ca ₃ Si ₂ O ₇ (Rankinit) [94]	14	P2 ₁ /a	10,56	8,89	7,86	90°	119,86 °	90°
Ca ₃ Si ₂ O ₇ (Kilchoanit) [108]	46	I2cm	11,42	5,09	21,95	90°	90°	90°
Ca ₂ MgSi ₂ O ₇ [106]	113	P4 ₂ ₁ m	7,83	7,83	5,01	90°	90°	90°
Sr ₂ MgSi ₂ O ₇ [59]	113	P4 ₂ ₁ m	8,00	8,00	5,15	90°	90°	90°
Ba ₂ MgSi ₂ O ₇ [103]	113	P4 ₂ ₁ m	8,20	8,20	5,41	90°	90°	90
Ca ₂ Al ₂ SiO ₇ [106]	113	P4 ₂ ₁ m	7,69	7,69	5,06	90°	90°	90°
Sr ₂ Al ₂ SiO ₇ [60]	113	P4 ₂ ₁ m	7,82	7,82	5,26	90°	90°	90°

Tabelle 3.5: Zellparameter der Sorosilikate

3.3.1 Strukturen

Rankinit

Das Rankinit besteht aus Reihen von Silikatweiergruppen und hexagonaler Ca-Doppelreihen (Abb. 3.39 links). Diese sind abwechselnd zu Schichten gestapelt. Zu jeder Schicht liegt die benachbarte Schicht um 180° gedreht (Abb. 3.39 rechts) vor. Die Struktur hat damit Ähnlichkeiten zu der des HT-BaSiO₃ (Siehe Kapitel 3.4). Die Silikatgruppen wechseln von Gruppe zu Gruppe die Ausrichtung. Aus der Lage zu den Silikatgruppen bilden sich drei Calciumpositionen heraus. Diese sind alle siebenfach koordiniert. Die Koordinationspolyeder bilden zum einen dreiseitige Prismen, zum anderen Oktaeder, die jeweils einfach überkappt sind.

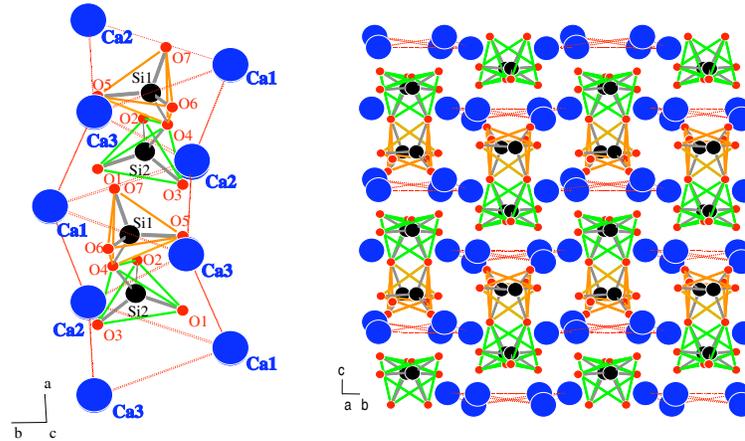


Abbildung 3.39: Aufbau des Rankinitz; links: die Reihen der Zweisilikatgruppen und der Ca-Doppelkette entlang der Stapelrichtung der einzelnen Schichten; rechts: Blick entlang der Reihen und Ketten auf die Abfolge von vier Schichten

Kilchoanit

Es existiert noch eine zweite $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ -Phase, den Kilchoanit. Zum Strukturaufbau siehe Anhang. Die Koordinationen der EA-Ionen im Kilchoanit sind bis auf eine Position alle oktaedrisch koordiniert. Diese eine Position wird achtfach in Form eines vierseitigen Antiprismas von den Sauerstoff-Ionen umgeben.

Ackermanite und Gehlenite (Melilite)

Die Ackermanite mit der Strukturformel $\text{EA}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$, sowie die Gehlenite mit der Strukturformel $\text{EA}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ gehören beide zu den Meliliten. Ackermanite findet man für das Calcium, Strontium und das Barium. In ihnen bilden die Silikat-Tetraeder Ecken verknüpfte Zweiergruppen (Abb. 3.40 rechts).

Diese Zweiergruppen sind durch tetraedrisch koordinierte Mg-Ionen zu Schichten verbunden, wobei ein Mg-Ion diagonal jeweils zwei gleich ausgerichtete Si_2O_7 -Gruppen miteinander verknüpft. Das Mg-Ion liegt im Zentrum eines, von den übrigen Erdalkali-Ionen (Ca, Sr oder Ba) aufgespannten quadratischen Prismas, während die SiO_4 -Tetraeder in der Mitte von trigonalen Prismen zu liegen kommen (Abb. 3.40 links). Die Erdalkali-Schichten, die sich mit den MgSi_2O_7 -Schichten abwechseln, bestehen also aus quadratisch und trigonal angeordneten Erdalkalitionen, wobei jedes EA-Quadrat von vier um 45° -verdrehten Quadraten umgeben ist. Durch die regelmäßige Anordnung sind Ca-, Sr- oder Ba-Ionen von einem nahezu gleichmäßigen vierseitigen O^{2-} -Antiprisma achtfach koordiniert.

Die Gehlenite sind ähnlich den Ackermaniten aufgebaut. Die Aluminium-Ionen besetzen dabei zusammen mit den Silizium-Ionen statistisch die Tetraederplätze.

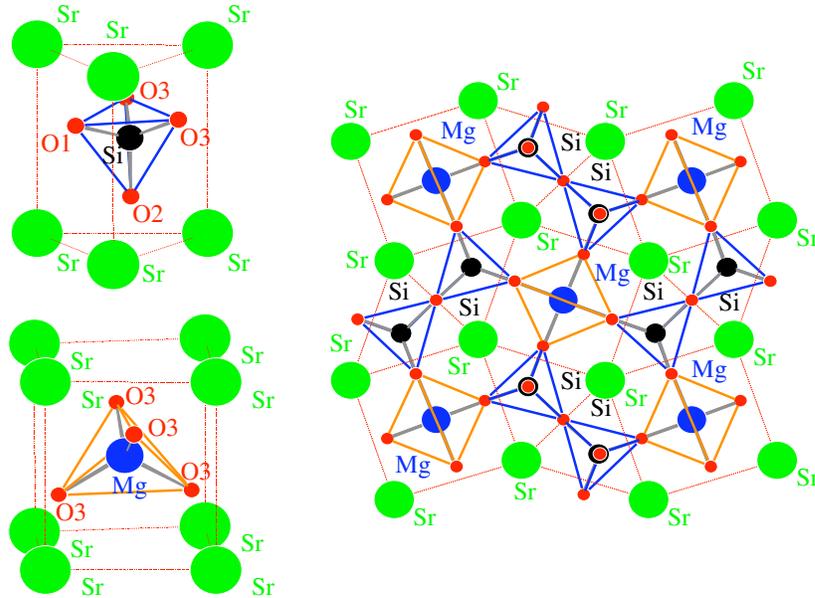


Abbildung 3.40: Aufbau des Ackermanits; links: trigonale Prismen um den Silikattetraeder, trigonale Prismen um den Magnesiumtetraeder; rechts: Blick auf die EA- und MgSi_2O_7 -Schichten

3.3.2 Eu^{2+} -Lumineszenz

Rankinit und Kilchoanit

Das Rankinit besitzt ein Emissionsmaximum bei 620 nm (Abb. 3.41). Diese für Erdalkalisilikate außergewöhnlich langwellige Eu^{2+} -Lumineszenz dürfte auf die sehr niedrige Koordinationszahl von nur sieben Sauerstoff-Ionen zurückzuführen sein. Das Kilchoanit lässt sich dagegen nicht nachweisen. Dies mag zum einen an dem komplizierten Strukturaufbau mit zwei unterschiedlichen Silikatgruppen liegen, der sich gegenüber der einfacheren Rankinit-Struktur nur erschwert ausbilden kann. Zum anderen dürfte das vorhandene zweiwertige Europium eine oktaedrische Koordination, wie sie im Kilchoanit vorhanden ist, ähnlich wie im Falle des Olivins (s. Kapitel 3.2.) oder des Wollastonits (s. Kapitel 3.4.) meiden und so die Ausbildung von Phasen fördern, die nicht zu einer oktaedrischen Europium Koordination führen.

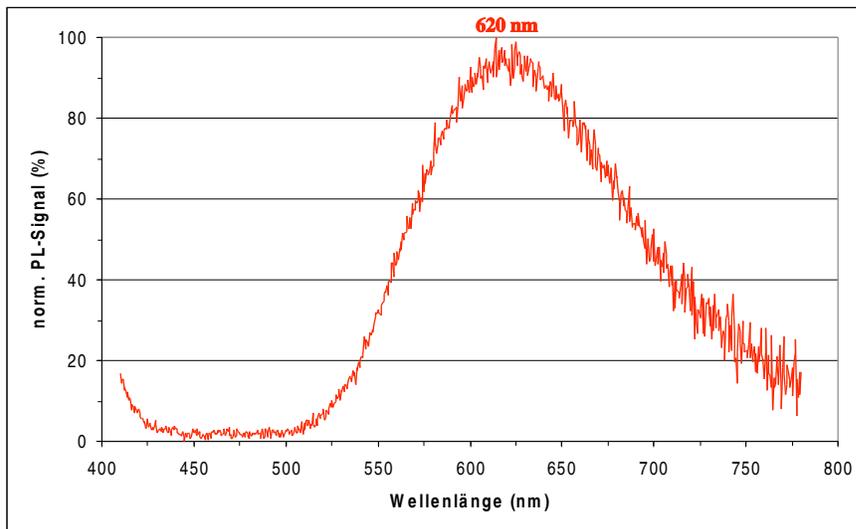


Abbildung 3.41: Emission des Rankinit, $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$

Ackermanite und Gehlenit (Melilite)

Die Melilite weisen eine starke Verschiebung des Bandenmaximums auf. Der Calcium-Ackermanit zeigt ein Lumineszenzmaximum bei 540 nm, der Strontium-Ackermanit bei 470 nm. Bei mit Barium dotierten Strontium-Ackermaniten findet man eine noch kurzwelligere Lumineszenzbande, deren Maximum bis 430 nm verschoben ist (Abb. 3.42).

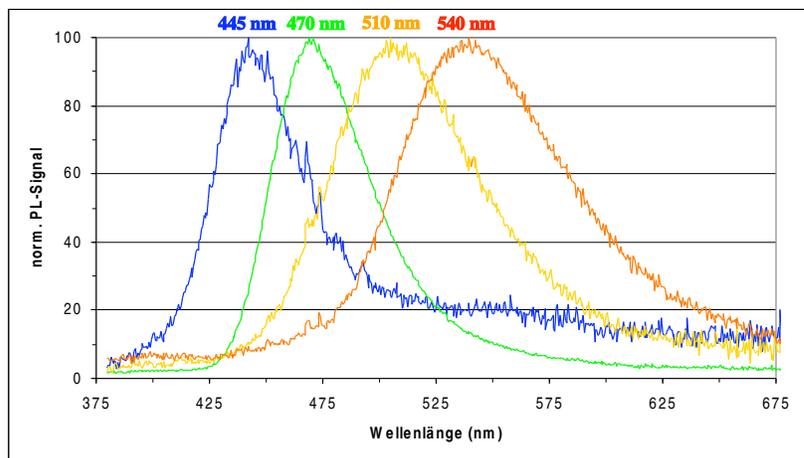


Abbildung 3.42: Eu^{2+} -Lumineszenz der Ackermanite; blau: Emission des $\text{BaSrMgSi}_2\text{O}_7$; grün: Emission des $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$; gelb: Emission des $\text{SrCaMgSi}_2\text{O}_7$; orange: Emission des $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$

Für eine Einwaage in der Stöchiometrie von Barium-Ackermanit ergibt sich eine breite grüne Lumineszenz mit einem Maximum bei 515 nm, die man in der Literatur [68] als Barium-Ackermanit-Lumineszenz ansieht (Abb. 3.43). Die EDX-Daten ergeben zwar die gleiche Stöchio-

3.3. SOROSILIKATE

metrie $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$. Die XRD-Linien lassen jedoch auf eine eigene Phase schließen, die man aufgrund der langwelligen Lage aber auch aufgrund der Breite der Lumineszenzbande nicht mit der Ackermanit-Phase in Verbindung setzen kann. Die wahre Lumineszenz des Eu-dotierten Ba-Ackermanits dürfte, wie aus dem Ba-Sr-Mischsystem zu erschließen ist, unterhalb von 430 nm liegen.

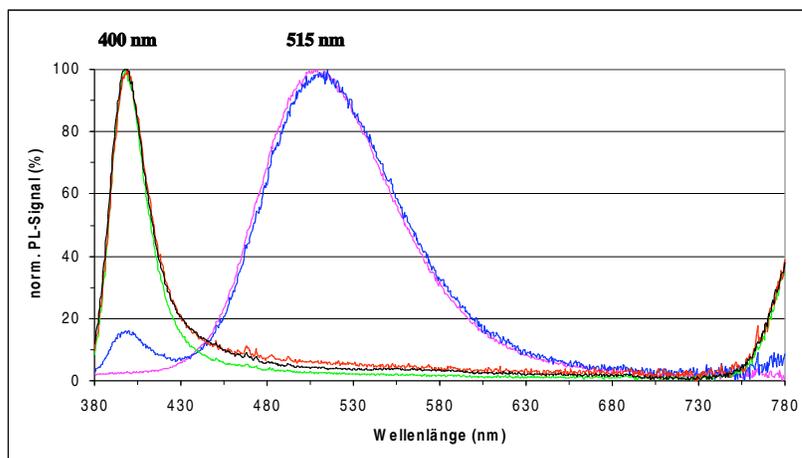


Abbildung 3.43: Eu^{2+} -Lumineszenz der BaMg-Melilite; violett: Emission des $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$; blau: Emission des $\text{Ba}_{1,5}\text{Mg}_{1,5}\text{Si}_2\text{O}_7$; grün: Emission des $\text{BaMg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$; rot: Emission des $\text{Ba}_{0,5}\text{Mg}_{2,5}\text{Si}_2\text{O}_7$

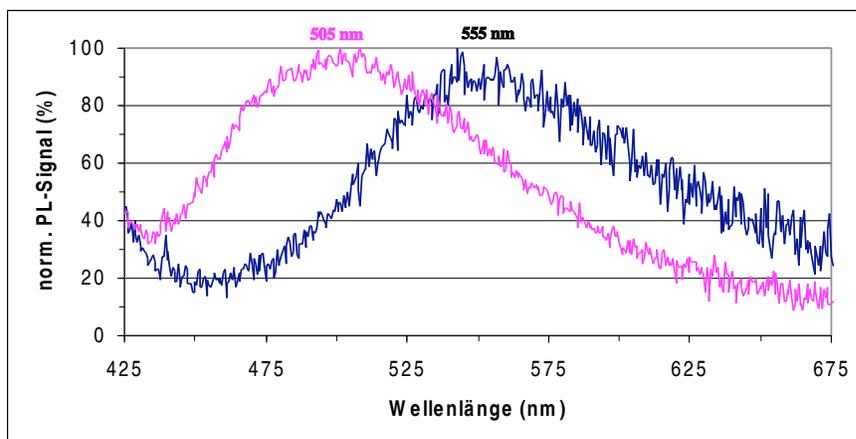


Abbildung 3.44: Eu^{2+} -Lumineszenz der Gehlenite; violett: Emission des $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$; schwarz: Emission des $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$

Diese Lumineszenz würde genau zu dem Spektrum des $\text{BaMg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ mit einem Maximum bei 400 nm passen. Auch die Abnahme der Breite der Emissionsbande vom Ca-Ackermanit zum Sr-Ackermanit unter der Weiterführung zu dieser noch schmalbandigeren Emission, würden für die Phase sprechen. Die XRD-Linien ähneln jedoch nicht der Melilit-Phase. Die EDX-Daten weisen auf ein Ba zu Si Verhältnis von 2 : 3 hin. Doch lässt sich der genaue Mg-Gehalt nicht

bestimmen. Die Phase tritt sowohl mit Mischsystem des Ba-Mg-Melilits (Abb. 3.43), aber auch in der Mischreihe des Ba-Mg-Orthosilikatsystems (siehe Kapitel 3.2) auf.

Die Gehlenite besitzen gegenüber den Ackermaniten etwas längerwelligere Lumineszenzen (Abb. 3.44). So zeigt der Sr-Gehlenit eine Emission bei 505 nm, der Ca-Gehlenit eine bei etwa 555 nm. Des weiteren fällt die recht schwache Emission gegenüber den Ackermaniten auf.

3.4 Ino- und Cyclosilikate

Die EA-Metasilikate mit der Strukturformel $E\text{SiO}_3$ bilden Kettensilikatstrukturen oder Ringsilikatstrukturen aus (Tab. 3.6). Das Strontium-Metasilikat kommt nur als Cyclosilikat in Form der Pseudowollastonitphase vor. Das Ca-Metasilikat besitzt diese Struktur bei Temperaturen oberhalb von 1393 K, Der Ba-Pseudowollastonit für Temperaturen unterhalb von 1263 K. Darüber geht die Ba-Pseudowollastonitphase irreversibel in die Ba-HT-Modifikation über [37]. Diese stellt ein Kettensilikat dar, ebenso der Wollastonit, die Tieftemperaturform des Ca-Metasilikats. Für das Ba-Metasilikat existiert neben der BaSiO_3 -Phase mit der $\text{Ba}_2\text{Si}_3\text{O}_8$ - und der $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}$ -Phase noch zwei weitere Inosilikate.

Phase	Nr.	RG	a	b	c	α	β	γ
Ca-Pseudowoll. [119]	2	$P\bar{1}$	11,90	6,85	19,67	$90,55^\circ$	$90,12^\circ$	90°
$\text{Sr}_3\text{Si}_3\text{O}_9$ [74]	4	$P2_1$	12,32	7,14	10,87	90°	$111,58^\circ$	90°
Ba-Pseudowoll. [79]			7,50	7,50	10,47	90°	90°	120°
Wollastonit [50]	2	$P\bar{1}$	7,94	7,32	7,07	$90,03^\circ$	$95,37^\circ$	$103,43^\circ$
Parawollastonit [111]	14	$P2_1/a$	15,43	7,32	7,07	90°	$90,40^\circ$	90°
β - BaSiO_3 [40]	19	$P2_12_12_1$	12,43	4,58	5,61	90	90	90
$\text{Ba}_2\text{Si}_3\text{O}_8$ [25]	14	$P2_1/a$	12,48	4,69	13,96	90	93,62	90
$\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}$ [44]	15	$C2/c$	32,68	4,70	13,89	90	98,10	90
$\text{Ba}_3\text{Si}_5\text{O}_{13}$ [44]	14	$P2_1/a$	20,20	4,71	13,84	90	98,61	90

Tabelle 3.6: Zellparameter der Ino- und Cyclosilikate nach Phasen geordnet; die Pseudowollastonite sind Cyclosilikate; der Wollastonit und der Parawollastonit Inosilikate mit Dreiereinfachketten; die Ba-Inosilikate besitzen dagegen Zweiereinfachketten

3.4.1 Strukturen

Wollastonit und Parawollastonit

Der Wollastonit und der Parawollastonit sind Kettensilikate. Zur Struktur siehe Anhang. Alle Positionen der Wollastonite sind oktaedrisch koordiniert. Der Wollastonit ist die triklin Variante des Parawollastonits.

Pseudowollastonit

Der Ca-Pseudowollastonit ist die Hochtemperaturform des CaSiO_3 . Für das BaSiO_3 ist es die Tieftemperaturphase, die sich jedoch bei 990°C irreversibel in die Hochtemperaturphase umwandelt. [37]. Das Sr-Metasilikat liegt rein in der Pseudowollastonitform vor.

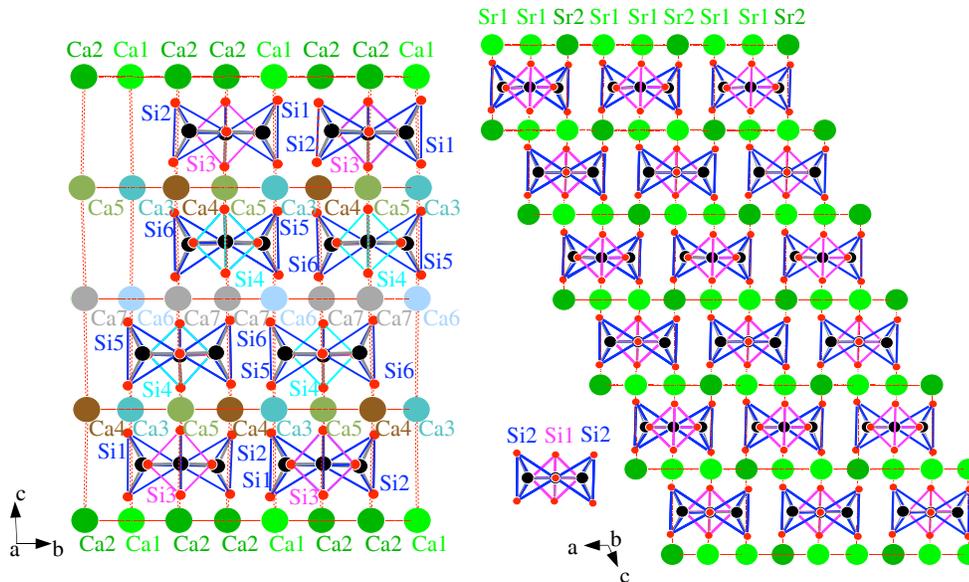


Abbildung 3.45: Schichtung des Ca-Pseudowollastonits links und des Sr-Pseudowollastonits rechts. Man erkennt die Vierfachschichtung der Ca-Variante und die Sechsfachschichtung der Sr-Variante.

Der Pseudowollastonit besteht aus hexagonalen Ca oder Sr-Schichten, die leicht verzerrt sind. Die Silikate bilden Dreieringe, die für das Ca-Pseudowollastonit in einer 4-Schicht-Stapelfolge und für den Strontium-Pseudowollastonit in einer 6-Schicht-Stapelfolge angeordnet sind (Abb. 3.45). Die sechs Ca-Positionen des Ca-Pseudowollastonit, sowie die beiden Sr-Positionen des Sr-Pseudowollastonits sind achtfach in Form eines deformierten Kubus koordiniert.

HT-BaSiO₃

Die Hochtemperaturform des BaSiO_3 bildet sich oberhalb 990°C irreversibel aus. Es bilden sich Abfolgen von Silikatketten und Ba-Ketten mit einer Zweierperiode aus (Abb. 3.46 links). Die Aufbau der Schichten ähnelt damit dem des Rankinits (vergl. Abb. 3.39). Die Schichten sind leicht gegenüber der c-Achse verkipppt. Die benachbarte Schichtlage schließt 180° um die a-Achse gedreht und eine halbe Schichtperiode versetzt an. Da sich die Kippung von Schichtlage zu Schichtlage ebenfalls abwechselt, bleibt eine orthorhombische Symmetrie bewahrt. Die Siliziumtetraeder treten in dieser Phase im Gegensatz zum Wollastonit (siehe Anhang) oder zum Pyroxen (MgSiO_3) als Zweiereinfachketten und nicht als Dreiereinfachketten auf (Abb. 3.46 rechts). Das Ba-Ion der Zweierkette ist achtfach koordiniert. Der Koordinationspolyeder bildet die Form eines sehr stark deformierten Kubus.

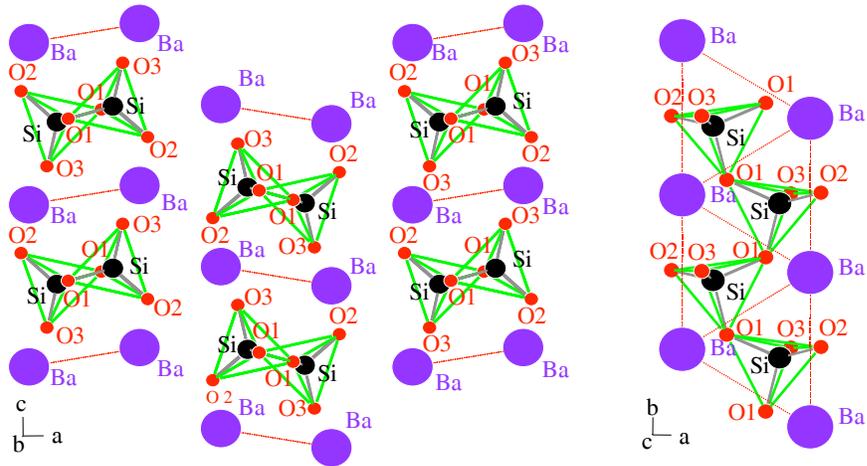


Abbildung 3.46: Aufbau des HT-BaSiO₃; links: Schichtabfolge dreier Ba-SiO₃-Schichtlagen; rechts: Blick entlang einer Schicht. Man erkennt die Zweiereinfachsilikatkette und die Ba-Zweierkette.

Ba₂Si₃O₈

Die Struktur des Ba₂Si₃O₈ ähnelt der des BaSiO₃. Die Tetraeder bilden jedoch Zweierdreifachketten (Abb. 3.47 rechts) die sich mit vierreihigen hexagonalen Bariumketten zu Schichten zusammensetzen (Abb. 3.47 links). Diese Silikat- und Barium-Bänder liegen zur c-Achse verkippert. Im Gegensatz zur BaSiO₃-Phase schließt die benachbarte Schichtlage zwar um eine halbe Schichtperiode an, aber ohne eine zusätzliche Drehung der Schicht um die a-Achse. Somit wechselt sich die Verkippung im Gegensatz zum BaSiO₃ nicht ab. Die Struktur hat damit eine monokline Symmetrie. Im Aufbau treten zwei Bariumpositionen auf, eine die am Rand der Ba-Reihen (Ba1) und eine die in der Mitte der Ba-Bänder (Ba2) gelegen ist. Beide Plätze sind achtfach in Form eines verzerrten Kubus koordiniert.

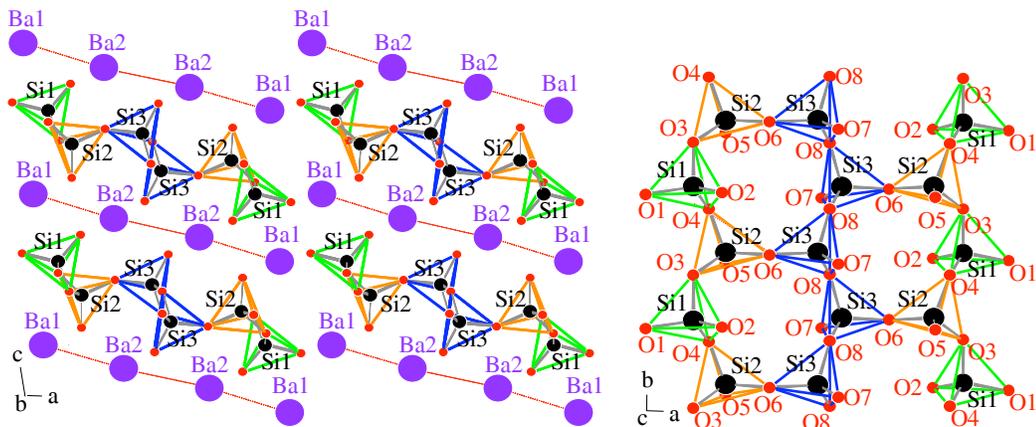


Abbildung 3.47: Aufbau der Ba₂Si₃O₈-Phase; links: die Schichtabfolge zweier Schichtlagen. Die Schichten sind in der Kippung gleich ausgerichtet. Rechts: Blick auf die Zweierdreifachsilikatkette

Ba₅Si₈O₂₁

Das Ba₅Si₈O₂₁ weist Zweieviertetraederketten auf, die sich mit fünfzähligen hexagonalen Bariumketten zu Schichtlagen zusammensetzen (Abb. 3.48). Die benachbarten Schichtlage schließt dem Aufbau der Ba₂Si₃O₈-Struktur entsprechend um eine halbe Schichtfolge versetzt an, so dass sich eine monokline Symmetrie ergibt. Von den drei Bariumpositionen sind die beiden äußeren (Ba1 und Ba2) achtfach in Form eines verzerrten Kubus und die innere Positionen (Ba3) zehnfach in Form eines Kubus koordiniert, der an zwei entgegengesetzten Seiten überkappt ist.

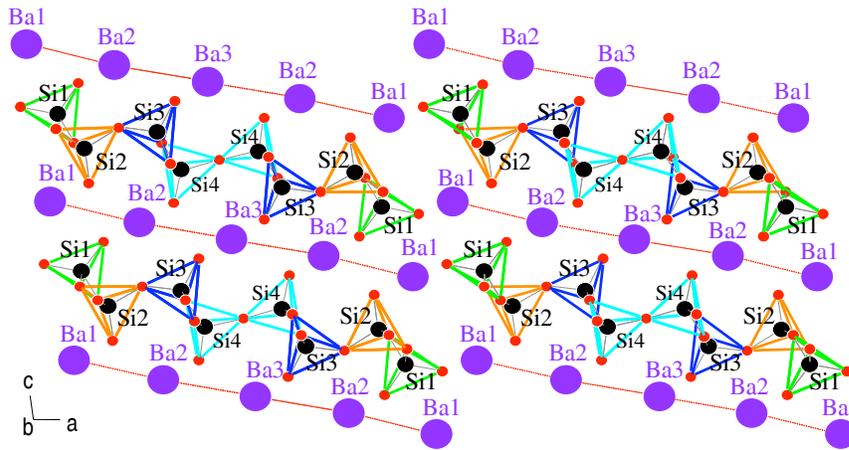


Abbildung 3.48: Aufbau der Ba₅Si₈O₂₁-Phase; die Schichtabfolge ist identisch mit der der Ba₂Si₃O₈-Phase, nur die Ketten und Bänder sind bei der Ba₅Si₈O₂₁-Phase um jeweils eine Einheit breiter

Vergleich der Strukturparameter

Die Ba-Metasilikate unterscheiden sich im Aufbau hauptsächlich durch die Breite der Silikat- und Barium-Bänder. Der a-Strukturparameter gibt die Breite der Bänder (Tab. 3.5) an. Dazu muss er jedoch aus Symmetriegründen für das BaSiO₃ und das Ba₅Si₈O₂₁ halbiert werden. Der a-Parameter steigt vom Ba₂Si₃O₈ zum Ba₅Si₈O₂₁ und zum Ba₃Si₅O₁₃ mit einem Differenz von 3,86 Å an, was der Kettenbreite entspricht. Für das BaSiO₃ ergibt sich ein größerer Wert. Zum einen liegt dies an der waagrechten Ausrichtung der Silikatkette, zum anderen an größeren Abständen der Bänder untereinander. Der b-Parameter charakterisiert die Länge der Kettenperiode. Er bleibt nahezu konstant. Der c-Parameter gibt die Abstände der Bänder in Richtung der Schichtabfolge an. Bezieht man die Verdoppelung des c-Parameters mit ein, so erkennt man, dass der Parameter des BaSiO₃ um 20% kleiner ist als die der anderen Kettensilikate. Dieser Unterschied kommt dadurch zustande, dass die Silikatketten im BaSiO₃ in ihrer Mittelachse parallel zu den Barium-Schichten in der Waagrechten liegen, während sie für die restlichen Ba-Kettensilikate im Winkel von etwa 55° aufgerichtet sind.

Deutlich von der Ba-Metasilikatstruktur lässt sich die Wollastonitstruktur in den Parametern unterscheiden. So ergibt sich durch die längere Kettenperiode, ein um die Hälfte größerer b-Parameter. Der c-Parameter ist durch die fehlende Kippung der Schichten in einer Grundeinheit von 3,37 geringer als die der Ba-Metasilikate. Dafür ergibt sich beim Wollastonit durch die Zweigruppierung der Silikatketten ein größerer a-Parameter.

3.4.2 Eu^{2+} -Lumineszenz

Pseudowollastonit und Wollastonit

Aus den XRD-Spektren erkennt man, dass die synthetisierten CaSiO_3 - und SrSiO_3 -Proben in der Pseudowollastonit-Phase kristallisieren. Im Falle des mit Europium dotierten Ca-Metasilikats findet man die gleiche Situation vor wie beim Ca-Orthosilikat oder beim $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$. In allen drei Systemen ist die Modifikation mit oktaedrischer Koordination ungeeignet für den Einbau von zweiwertigen Europium-Ionen. Obwohl sowohl der Olivin als auch der Wollastonit die bei Raumtemperatur stabilere Phase darstellen, werden die entsprechenden Hochtemperaturphasen mit höherer Koordinationszahl bevorzugt. S.H.M. Poort et al. [89] messen bei einer Temperatur von 4,2 K die Emissionsmaxima des CaSiO_3 bei 465 nm und des SrSiO_3 bei 440 nm und berichten von einem Quenching des CaSiO_3 bei 160 K und des SrSiO_3 bei 230 K. Die Emissionsspektren wurden jedoch bei RT gemessen. Es konnte daher für beide Metasilikate keine Emission beobachtet werden.

Ba-Metasilikate

Das Lumineszenzmaximum des BaSiO_3 liegt bei 565 nm, das des $\text{Ba}_2\text{Si}_3\text{O}_8$ bei 510 nm und das des $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}$ bei 490 nm (Abb. 3.49). Der zehnfach koordinierten Ba-Position im $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}$ dürfte die Schulter im Emissionsspektrum bei 435 nm zuzuordnen sein.

Man erkennt mit abnehmendem Bariumgehalt für die achtfach koordinierten Positionen eine Verschiebung der Lumineszenzbanden zu kürzeren Wellenlängen. Dies liegt jedoch nicht an einer Veränderung der Gitterparameter, die sich nur durch die entsprechenden Symmetrieunterschiede ändern, denn die Grundeinheiten sind gleich groß. Die Verschiebung des Lumineszenzmaximums dürfte wohl eher auf die Lage der Silikatketten zu den Ba-Ionen zurückzuführen sein. Tatsächlich kann man eine leichte Änderung der Koordinationspolyeder erkennen. Während bei der BaSiO_3 der Koordinationskubus sehr stark in Richtung eines Dodekaeders verzerrt ist, nähert sich der Koordinationspolyeder in der $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}$ dem idealen Kubus an.

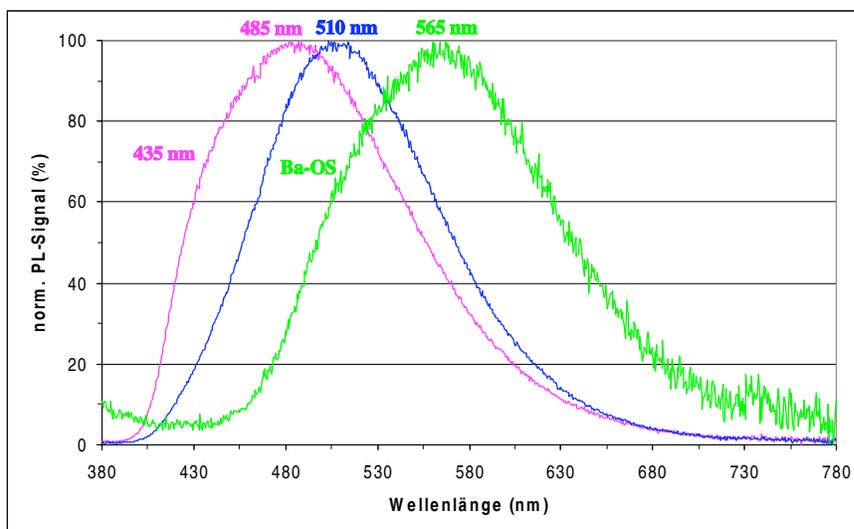


Abbildung 3.49: Eu^{2+} -Lumineszenz der Ba-Metasilikate; violett: Emission des $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}$; blau: Emission des $\text{Ba}_2\text{Si}_3\text{O}_8$; grün: Emission des BaSiO_3 mit einer Emissionsbande des Ba-Orthosilikat bei 505 nm

3.5 Phyllosilikat

Für die Erdalkali-Silikate existiert unter Normaldruck nur eine Phyllosilikat-Phase, der Sanbornit. Es kommt in zwei Modifikationen vor (Tab. 3.7).

Phase	Nr.	RG	a	b	c	α	β	γ
BaSi ₂ O ₅ [19] (LT)	62	Pmcn	7,69	4,63	13,53	90	90	90
BaSi ₂ O ₅ [57] (HT)	15	C2/c	23,20	4,66	13,61	90	97,54	90

Tabelle 3.7: Zellparameter der beiden Sanbornit-Modifikationen

3.5.1 Strukturen

In den beiden Sanbornitmodifikationen bilden sich Bariumschichten (A) und Silikatschichten (B, C) aus, die in der Abfolge A-B-A-C-A gestapelt sind (Abb. 3.50). Die C-Silikat-Schicht lässt sich als die an einer in a-c-Richtung aufgespannten Ebene gespiegelte B-Silikatschicht auffassen. Die Silikatschichten für sich können als eine Gruppe von verknüpften Zweiereinfachketten angesehen werden. Dabei kommt es für die beiden Modifikationen zu unterschiedlichen Verknüpfungen. In der Niedertemperaturform liegen die jeweils verknüpften Zweiereinfachketten so zueinander, als wenn sie an einer Ebene in b-c-Richtung gespiegelt wären. Die Ausrichtung der einzelnen Ketten ändert sich also in der a-Richtung von Kette zu Kette um 180°. Dies führt zu einer Zweierperiode im Aufbau der Silikatschicht in der Richtung des a-Gitterparameters, die sich in einer wellenförmigen Verzerrung auch auf die hexagonale Bariumschichten überträgt. In der Hochtemperaturform ergibt der Einbau einer zusätzlichen Silikatkeite einer der beiden Ausrichtungen eine Dreierperiode in der a-Richtung. Es folgt hierbei auf eine Verknüpfung ohne Orientierungsänderung zwei Verknüpfungen mit Orientierungsänderung der Silikatketten. Dies zeigt sich ebenfalls in der breiteren wellenförmigen Verzerrung der hexagonalen Schichten. Dabei kommt es zur Ausbildung von zwei Bariumpositionen. Eine befindet sich im Bereich der Orientierungsänderung, die zweite im Bereich ohne Orientierungsänderung.

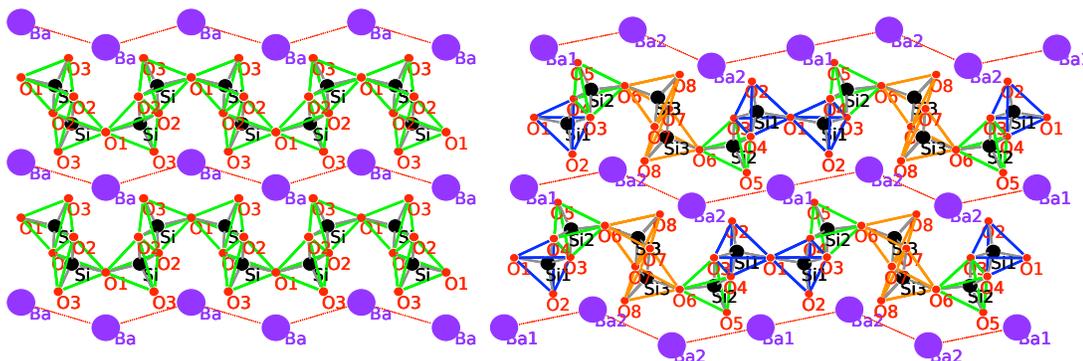


Abbildung 3.50: Aufbau des Sanbornits; links: Niedertemperaturphase; rechts Hochtemperaturphase

Das Barium-Ion, das im Bereich der Verknüpfung zweier Silikatketten mit Orientierungsänderung positioniert ist, ist neunfach in Form eines einfach überkappten Kubus koordiniert. Das andere, das im Bereich der Kettenverknüpfung ohne Orientierungsänderung liegt, wird achtfach

in Form eines Kubus von Sauerstoff-Ionen umgeben.

3.5.2 Eu^{2+} -Lumineszenz

Die synthetisierte Probe des Sanbornits zeigt für 254 nm eine breite Lumineszenz mit einem Maximum von 500 nm (Abb. 3.51). Für 400 nm Anregung verschiebt das Maximum zu 470 nm.

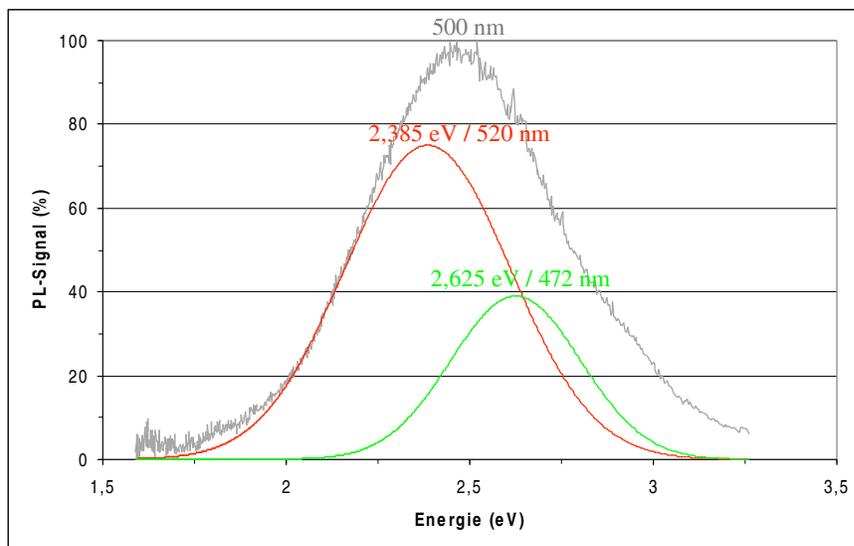


Abbildung 3.51: Eu^{2+} -Lumineszenz des Sanbornits; grau die gemessene Emissionsbande bei 400 nm Anregungslicht; rot: simulierte Graph der 520 nm-Bande; grüne Linie: Fit der 470 nm-Bande. Für die Simulation wurde die x-Achse von der Wellenlängen- in die Energie-Einheit umgewandelt.

Dies zeigt, dass zwei verschiedene Lumineszenzbanden vorliegen, die unterschiedlich anregbar sind. Die eine Bande scheint ihr Maximum bei 470 nm zu besitzen. Die zweite könnte mit dem Maximum bei 520 nm liegen. Bei diesem Wert findet man in der Literatur das Emissionsmaximum für Sanbornit angegeben [89]. Diese beiden Banden, deren Simulation in der Grafik eingezeichnet ist, könnten von zwei unterschiedlichen Phasen herrühren. Tatsächlich lassen sich im XRD-Spektrum für diese Probe die Linien beider Sanbornit-Modifikationen entdecken, wobei die Linien der HT-Form überwiegen. Somit dürfte wahrscheinlich die Emissionsbande bei 470 nm der HT-Phase zuzuordnen sein. Die unterschiedlichen Banden können mit den beiden unterschiedlichen Koordinationen des Ba-Ions erklärt werden. Die HT-Phase des Sanbornit besitzt im Gegensatz zu der NT-Form neben der neunfach koordinierten Position, die für die 520 nm Emission verantwortlich sein dürfte, auch eine achtfach koordinierte Position. Das Europium-Ion zeigt in dieser kubischen Koordination eine kurzwelligere Lumineszenz, die den Ba-Metasilikaten ähnelt. Ihr dürfte die Lumineszenzbande bei 470 nm zuzuordnen sein.

3.6 Kapitelzusammenfassung

Die Silikate lassen sich aufgrund ihrer Siliziumeinheiten in die entsprechen Silikatgruppen einordnen. Grundsätzlich bilden sich für die Ca-, Sr- und Ba-Silikate Metasilikate (EASiO_3), Orthosilikate (EA_2SiO_4) und Oxo-Orthosilikate (EA_3SiO_5) aus. Sorosiliaktphasen ($\text{EA}_3\text{Si}_2\text{O}_7$)

findet man dagegen nur für Ca-Silikate, Phyllosilikate (EASi_2O_5) nur für das Ba-Silikat. Die Silikatgruppen lassen sich jedoch nicht so klar voneinander abgrenzen, wie es im ersten Moment erscheint. In der Anordnung bilden die Silikate zusammen mit den Erdalkali-Ionen zum Teil Struktureinheiten heraus, die denen von Strukturen anderer Silikatgruppen entsprechen. So sind die Erdalkali-Ionen und Silikattetraeder nicht nur im Sanbornit in Schichten getrennt. Auch in den Meliliten, der Pseudowollastonit-Phasen, dem Wollastonit und dem Parawollastonit ordnen sich die Silikatgruppen, Silikatringe oder -ketten in Schichten an. Man findet in der Rankinit- und der Kilchoanit-Phase Reihen von Silikaten wieder, wie sie bei den Ba-Inosilikaten zu finden sind. Bei den Orthosilikaten wiederum bilden sich Schichten aus, in denen die Silikattetraeder isoliert vorliegen. Ein besonderer Falle liegt für den gestopften Tridymits vor. Im BaMgSiO_4 sind die Tetraeder so ausgerichtet, dass sich zusammen mit dem Mg-Ion ein Tetraedernetzwerk ausbildet. Es liegt in diesem Fall genau genommen ein Tectosilikat vor. Entsprechendes gilt für die zu den Gruppensilikaten gehörenden Ackermanite. Für sie bilden die Silikattetraeder zusammen mit den Mg-Ionen eine Schicht aus. Somit ist der Ackermanit ein Phyllosilikat. Bestätigt wird dies dadurch, dass es für beide Aluminium-Varianten (EAAl_2O_4 bzw. Gehlenite) gibt, in denen das Mg und ein Si-Ion durch zwei Al-Ionen ausgetauscht sind.

Die Eu^{2+} -Lumineszenz der untersuchten Verbindungen nimmt einen weiten Bereich ein. So ergeben sich Maxima von 400 nm beim Ba-Mg-Melilit bis 620 nm beim Rankinit. Dabei weisen die niederkoordinierten Eu-Ionen eher langwellige, die höher koordinierten Ionen eher kurzwelligere Lumineszenzbanden auf.

Zwischen den einzelnen Erdalkali-Ionen tritt nur für einen Teil der EA-Silikatsysteme ein komplettes Mischsystem auf. So ergibt sich beim Merwinit ein Mischsystem von der Ca- über die Sr- zur Ba-Variante mit entsprechender Verschiebung der Lumineszenzbande. Ähnlich liegt der Fall beim Melilit, doch erhält man bei der Einwaage der Ba-Verbindung meist eine Fremdphase. Als drittes System findet sich das Arcanit-System. Hier ergibt sich jedoch für die Einwaage reiner Sr- oder Ca-Verbindungen mit der Ausbildung des Larnits eine kleine Mischungslücke. Die Lumineszenz der Arcanite zeigt ebenfalls eine Verschiebung. Aufgrund der beiden unterschiedlich koordinierten EA-Plätze beobachtet man jedoch im Arcanit ein Wechsel der Lumineszenzbande. Dieser lässt sich auch für die Larnit-Phase und die BaCa-Mischphase beobachten. Schließlich erhält man auch für die Ba-Sr-Oxo-Orthosilikate ein Mischsystem. In diesem tritt allerdings ein Phasenübergang von der Ba- in die Sr-Phase auf.

Alle anderen Systeme weisen unterschiedliche Phasen auf, die zusammen kein lückenloses Mischsystem bilden. In den undotierten Ca-Verbindungen liegen vor allem bei Raumtemperatur die Ca-Ionen in Strukturen vor, die eine oktaedrische Koordination aufweisen (Hatrurit Ca_3SiO_5 , Olivin Ca_2SiO_4 , Wollastonit CaSiO_3). Wird dagegen Eu^{2+} zudotiert, so ergeben sich Strukturen mit höheren Ca-Koordinationen (Larnit, Pseudowollastonit). Anstatt des Olivins mit oktaedrischer Ca-Koordination, erhält man bei Eu^{2+} -Dotierung die Ca-Larnit-Phase mit neunfacher und zehnfacher Ca-Koordination. Statt dem Wollastonit mit sechsfacher Ca-Koordination bildet sich bei Europiumdotierung die Pseudowollastonitphase mit achtfacher Koordination aus. Sr-Verbindungen nehmen meist eine Zwischenstellung zwischen den Ca- und Ba-Verbindungen ein. So tritt beispielsweise die Pseudowollastonit-Phase bei Sr- Metasilikat regulär auf, während sie beim Ca-Metasilikat als HT-Phase vorliegt und beim Ba-Metasilikat als NT-Phase vorliegt. Die Erdalkalisilikate zeigen zwischen ihrem Strukturaufbau und den Lumineszenzeigenschaften offensichtliche Zusammenhänge auf. Diese Zusammenhänge sollen in den nächsten beiden Kapiteln noch vertieft untersucht werden.

Kapitel 4

Erdalkali-Silikate mit zusätzlichem Kation

In diesem Kapitel soll der strukturelle Einfluss von zusätzlich eingebauten Kationen in die Silikate dargestellt werden und die Auswirkung dieser auf die Lumineszenzeigenschaften aufgezeigt werden. Als exemplarische Beispiele sollen hier aus den benachbarten Hauptgruppen das Lithium- und das Aluminium-Ion dienen.

4.1 Lithiumsilikate

Von den Li-Silikaten wurden zwei den Orthosilikaten entsprechende Phasen untersucht (Tab. 4.1).

4.1.1 Strukturen

Phase	Nr.	RG	a	b	c	α	β	γ
CaLi ₂ SiO ₄ [28]	121	I42m	5,05	5,05	6,49	90°	90°	90 °
SrLi ₂ SiO ₄ [51]	152	P3 ₁ 21	5,03	5,03	12,47	90°	90°	120 °
EuLi ₂ SiO ₄ [42]	152	P3 ₁ 21	5,03	5,03	12,47	90°	90°	120 °

Tabelle 4.1: Zellparameter der in dieser Arbeit behandelten Lithium-Orthosilikate

CaLi₂SiO₄

Im CaLi₂SiO₄ bilden die Calcium-Ionen ein tetragonal flächenzentriertes Gitter (Abb. 4.1). Die Silizium-Ionen sitzen dabei in den Oktaederlücken und die Lithium-Ionen in den Tetraederlücken. Sowohl die Lithium- als auch die Silizium-Ionen sind tetraedrisch koordiniert und ergeben zusammen ein Tetraedergerüst, wobei die Silikat-Tetraeder von den anderen Silikat-Tetraedern isoliert liegen und die Lithiumtetraeder Schichten ausbilden. Das Calcium-Ion ist achtfach von den Sauerstoffionen koordiniert. Das Koordinationspolyeder bildet ein trigonales Prisma, das an zwei Seitenflächen überkappt ist. Die Lithium-Ionen umgeben das Calcium-Ion in Form eines Kubus, dessen sechs Seiten von je einem Silizium-Ion überkappt sind.

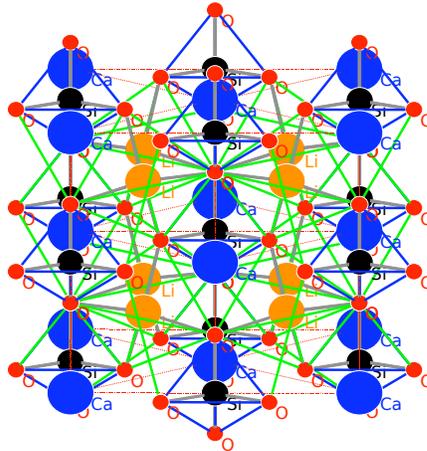


Abbildung 4.1: Aufbau des $\text{CaLi}_2\text{SiO}_4$. Zu erkennen ist die flächenzentrierte Anordnung der Ca-Ionen. Die Si-Ionen sitzen in den Oktaederlücken, die Li-Ionen in den Tetraederlücken.

$\text{SrLi}_2\text{SiO}_4$ und $\text{EuLi}_2\text{SiO}_4$

Die Kationen bilden eine hexagonale Schichtung. Die Ionen nehmen dabei alle drei Schichtpositionen des hexagonalen Gitters ein und wechseln sich in der Ionenabfolge Eu - Li - Si - Li - Eu, also einer vierzähligen Periode ab, so dass sich insgesamt eine zwölfwache (3×4) Schichtabfolge ergibt (Abb. 4.2 rechts). Die isolierten Silikattetraeder sind mit einer Kante entlang der c-Achse ausgerichtet und liegen mit einer Kante in der hexagonalen Si-Schicht (Abb. 4.2 links). Die Lithiumtetraeder bilden dagegen ein dreidimensionales Netzwerk. Das Strontium sowie das Europium-Ion sind vom Sauerstoff achtfach in Form eines vierseitigen Antiprismas koordiniert. Der Koordinationspolyeder gleicht dem der Melilite. Ähnlich dem $\text{CaLi}_2\text{SiO}_4$ bilden die Lithium-Ionen einen Kubus um die Strontium/Europium-Ionen, dessen sechs Seiten von je einem Silizium-Ion überkappt sind.

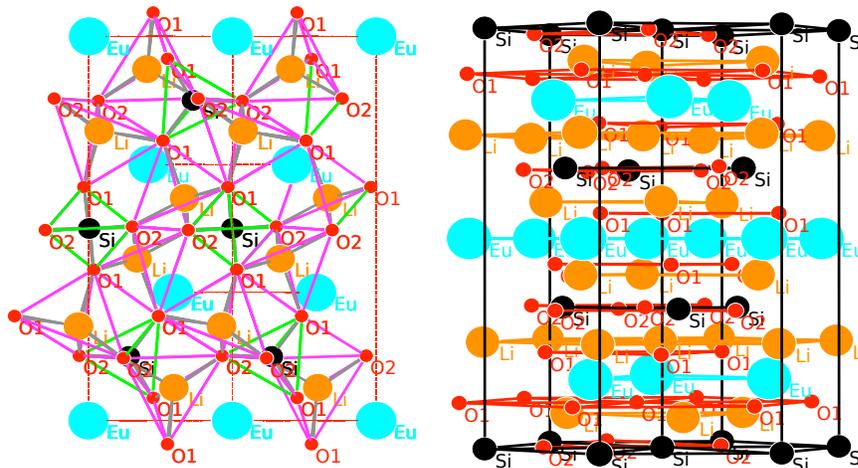


Abbildung 4.2: Aufbau des $\text{SrLi}_2\text{SiO}_4$; links Darstellung der Tetraeder; rechts: Darstellung der hexagonalen Schichten. Die Kationen bilden eine Abfolge und zwölf Schichten.

4.1.2 Eu^{2+} -Lumineszenz

Das $\text{CaLi}_2\text{SiO}_4$ zeigt ein Lumineszenzmaximum von 480 nm und das $\text{SrLi}_2\text{SiO}_4$ von 570 nm (Abb. 4.1.2). Für den starken Unterschied in der Lumineszenz lässt sich nur die Symmetrie der Koordinationpolyeder angeben, da sowohl die Koordinationzahlen der Ionen als auch die Silizium-Lithium-Umgebung gleich sind. Die Lumineszenz scheint also nicht primär von der Präsenz der Li-Ionen beeinflusst zu werden.

In den Lumineszenzspektren bei 254 nm Anregungswellenlänge konnten zusätzlich noch rote Eu^{3+} -Lumineszenzlinien gemessen werden. Diese weisen auf ein Problem hin, das den Einbau von Alkali-Ionen in Eu^{2+} -dotierte Erdalkalisilikate betrifft. In Alkali-Silikaten kommt es grundsätzlich zu einer Ladungskompensation der Alkali-Ionen mit den Eu-Ionen. Indem die Alkali-Ionen Plätze der Erdalkali-Ionen besetzen, müssen die Eu-Ionen die fehlende Ladung durch ihre dreiwertige Form ausgleichen, um die Stöchiometrie zu bewahren. So führte der Versuch Na-Ionen in die Erdalkalisilikate einzubauen zu einer Probe mit reiner Eu^{3+} -Lumineszenz. Bei den beiden Lithium-Erdalkali-Silikaten findet man jedoch eine Eu^{2+} -Lumineszenz. Hier ist das Lithium tetraedrisch koordiniert. Für die Erdalkali-Ionen Ca, Sr oder Ba sowie das Eu-Ion ist diese Koordination zu klein, um auf diese Plätze eingebaut zu werden. Umgekehrt ist die achtfache Koordination der Erdalkali-Ionen für die Li-Ionen zu groß. Die Li-Ionen bilden also eigene Strukturbestandteile neben den Erdalkali-Ionen aus. Die Eu-Ionen müssen daher keine Ladung von Li-Ionen auf EA-Plätzen kompensieren. Dass die Proben trotzdem Eu^{3+} -Linien zeigen ist in diesem Fall wohl auf Reste von Sekundärphase zurückzuführen, für die dreiwertiges Europium vorliegt.

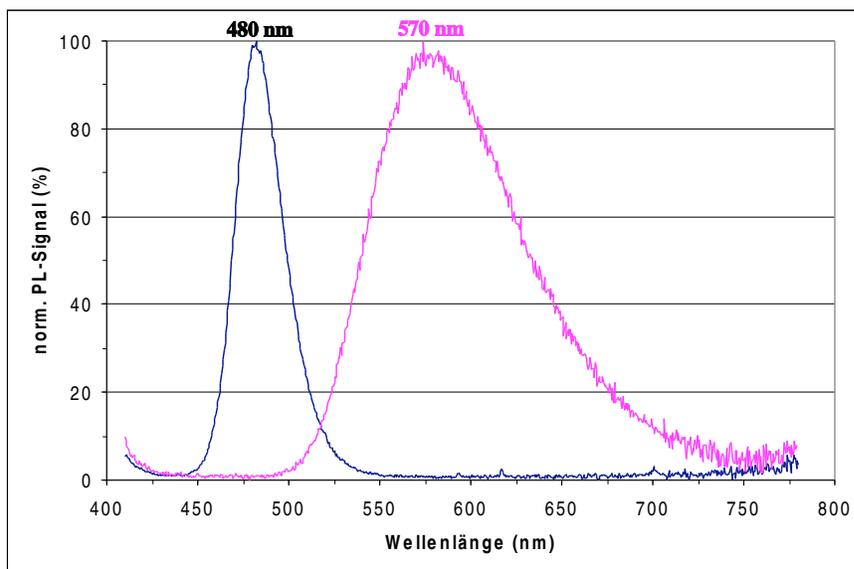


Abbildung 4.3: Eu^{2+} -Lumineszenz der Li-Orthosilikate bei 400 nm angeregt; schwarze Linie: $\text{CaLi}_2\text{SiO}_4$; violette Linie: $\text{SrLi}_2\text{SiO}_4$ (violette Kurve). Im Spektrum angeregt bei 254 nm liegen zusätzlich Eu^{3+} -Linien vor.

4.2 Alumosilikate

Der Einbau von Al-Ionen in die Silikate, kann zu zwei unterschiedlichen Koordinationen des Al-Ions führen: zu einer tetraedrischen und einer oktaedrischen. Eine rein tetraedrische Koordination findet man bei den Gehleniten und bei den Feldspäten. Eine oktaedrische Aluminiumumgebung kommt neben einer tetraedrischen im Granat, in der $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ -Phase, im Osumilit und in der $\text{Sr}_3\text{Al}_{10}\text{SiO}_{20}$ -Phase vor. Zunächst sollen Alumosilikate nur mit tetraedrisch koordinierten Al-Ionen und Alumosilikate zusätzlich mit oktaedrisch koordinierten Al-Ionen betrachtet werden. Nach der Untersuchung der Lumineszenz sollen zuletzt die Alumosilikate mit entsprechenden Aluminaten verglichen werden. Dabei wird auf die $\text{Sr}_3\text{Al}_{10}\text{SiO}_{20}$ -Phase wegen des hohen Aluminiumgehalts erst im im Kapitel 4. (Vergleich der Silikate mit den Aluminaten) näher eingegangen.

4.2.1 Alumosilikate ohne oktaedrisch koordiniertes Al-Ion

Da die Gehlenite wegen ihrer identischen Struktur schon bei den Meliliten mitbehandelt wurden, wird im Folgenden das Augenmerk in erster Linie auf die Feldspäte gelegt. Die Erdalkali-Feldspäte bilden zwei stabile Strukturtypen aus: einen monoklinen (Celsian) / triklinen (Anorthit) Typ und einen hexagonalen Typ (Hexacelsian). Des weiteren existiert mit dem Paracelsian noch eine instabile Modifikation (Tabelle 4.2).

Phase	Nr.	RG	a	b	c	α	β	γ
$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ Anorthit [58]	2	$\bar{1}$	8,18	12,88	14,17	$93,17^\circ$	$115,85^\circ$	$91,22^\circ$
$\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ Celsian [4]	15	I2/c	8,38	12,96	14,25	90°	$115,46^\circ$	90°
$\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ Celsian [39]	15	I2/c	8,62	13,08	14,41	90°	$115,09^\circ$	90°
$\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ Hexacels. [64]	147	$\bar{3}$	5,30	5,30	7,79	90°	90°	120°
$\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ Slaws. [107]	14	P2 ₁ /a	8,91	9,38	8,35	90°	$90,27^\circ$	90°
$\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ Paracels. [13]	14	P2 ₁ /a	9,07	9,59	8,58	90°	$90,21^\circ$	90°

Tabelle 4.2: Zellparameter der Erdalkali-Feldspäte. Die Feldspäte wurden nach den Strukturtypen geordnet

Anorthit und Celsian

Der Ca-Feldspat bildet regulär die Anorthit-Struktur, der Sr-Feldspat die Celsian-Struktur aus. Für den Ba-Feldspat stellt die Celsian-Struktur die Tieftemperaturphase dar. In den beiden Celsian-Strukturen formen jeweils zwei AlO_4 - und zwei SiO_4 -Tetraeder einen Viererring, der von acht Erdalkali-Ionen umgeben ist (Abb. 4.4 unten links). Über das dritte Sauerstoff-Ion der Tetraeder sind die Viererlingen zu einer gewellten Viererdoppelkette verbunden (Abb. 4.4 unten rechts). Während sich im Barium-Celsian die Aluminat- und Silikat-Tetraeder in der Doppelkette abwechseln, bilden sie im Strontium-Celsian Zweiergruppen aus. Es folgen also in der Kette auf zwei Silikat-Tetraeder, zwei Aluminat-Tetraeder, usw. Das vierte Sauerstoff-Ion der Tetraeder verbindet die Doppelketten mit den benachbarten Doppelketten zu einem dreidimensionalen Netzwerk. Im Barium-Celsian sind hierbei Silikat-Tetraeder der einen Doppelkette mit Silikat-Tetraedern der anderen Doppelkette und Aluminat-Tetraeder der einen Kette mit Aluminat-Tetraedern der anderen Ketten verknüpft (Abb. 4.4 oben links), im Strontium-Celsian dagegen Silikat-Tetraeder der einen Ketten mit Aluminat-Tetraedern der anderen Kette (Abb. 4.4 oben rechts). Insgesamt ist jedoch jeder Aluminat-Tetraeder von drei Silikat-Tetraedern sowie einem Aluminat-Tetraeder umgeben und umgekehrt. Der Anorthit ist die triklin verzerrte

Ca-Variante des Sr-Celsians.

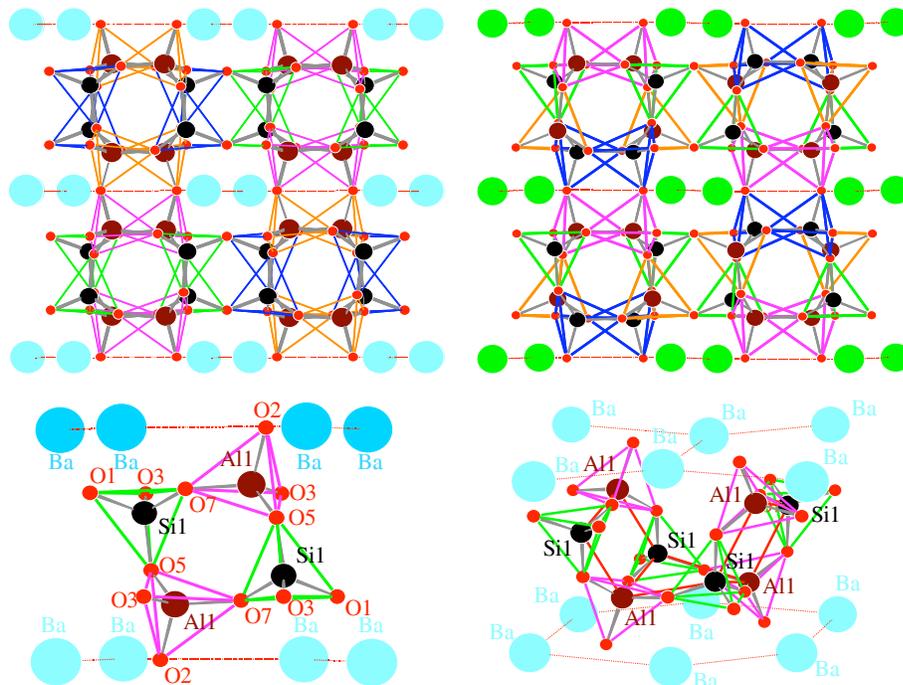


Abbildung 4.4: links oben: Aufbau des Ba-Celsians; rechts oben: Aufbau des Sr-Celsians; die Silikat-Tetraeder sind blau und grün, die Aluminat-Tetraeder orange und violett dargestellt; links unten: Vergrößerung eines Viererringes umgeben von acht Ba-Ionen; rechts unten: die Verknüpfung zweier Viererringe zu Viererdoppelketten

Die Erdalkali-Ionen bilden oberhalb und unterhalb der Tetraederdoppelketten planare Schichten aus, wobei je acht Ionen einen Al-Si-Viererring umgeben. Allerdings sind die Ionen an den Stellen, wo die Tetraederviererringe in Richtung der Erdalkalischicht liegen, leicht auseinandergeschoben, so dass die Erdalkali-Ionen nicht zu einer Viereckschicht sondern zu einer Sechseckschicht in der Form ähnlich wie Bienenwaben angeordnet sind (Abb. 4.4 unten rechts). Beim Sr-Celsian und beim Ba-Celsian tritt nur eine Erdalkaliposition auf. Beim Anorthit entstehen jedoch aufgrund der triklinen Verzerrung vier Positionen. Das Sr- wie das Ba-Ion sind im Celsian zehnfach koordiniert. Der Koordinationspolyeder bildet einen verzerrten Kubus, der auf einer Seite zweifach überkappt ist. Dabei liegen beide überkappende Sauerstoff-Ionen kantenah. Die Positionen des Ca-Ions im Anorthit sind grundsätzlich auch zehnfach koordiniert, doch neigen die sie aufgrund der Verzerrung zu kleineren Koordination. Eine genaue Bestimmung der Koordinationszahlen ist jedoch schwierig.

Aufgrund der verschiedenen Tetraederverknüpfungen im Sr- und Ba-Celsian unterscheidet sich die Koordination der Al-Ionen und Si-Ionen um das Sr- bzw um das Ba-Ion leicht. Bei beiden bilden sich fünfseitige Al-Si-Prismen aus. Während beim Ba-Ion jede Prismenkante jeweils mit dem gleichen Ion besetzt wird (Abb. 4.5 links), findet man beim Sr-Ion auf den Prismenkanten beide Ionen vorliegen (Abb. 4.5 rechts).

Die beschriebenen Strukturen sind als Idealstrukturen zu verstehen. Im realen Kristall kommt es zu Abweichungen in der Al-Si-Koordinationen, da die beiden Ionen gleich koordiniert sind und ähnliche Ionengrößen besitzen. Für jede Si- und Al-Position ergibt sich also eine prozen-

tuale Besetzung durch die Al-Ionen und die Si-Ionen. Sie beträgt bei den Sr-Feldspäten 10% [14] und für die Ba-Feldspäten etwa 20% [39]. Für die Strukturbeschreibungen wurden jedoch das für die jeweilige Position dominante Ionen zur Darstellung ausgewählt. Diese statistischen Abweichungen in der Besetzung sind übrigens auch für die Gehlenite zu beobachten. Auch die Menge an Erdalkali-Ionen kann in der Phase schwanken. So geben Skellern et al. [104] Strukturdaten für den Ba-Celsian an, in dem der Ba-Platz nur zu 94% oder gar 80% besetzt ist. Diese Abweichung entsteht wenn ein Ba-Ion und zwei Al-Ionen durch zwei Si-Ionen ersetzt werden.

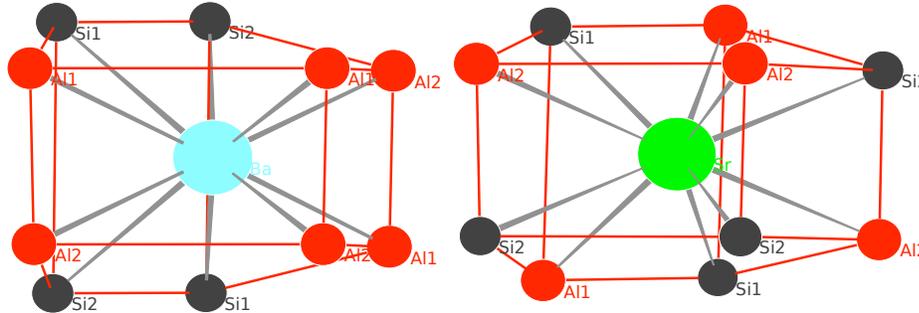


Abbildung 4.5: Al-Si-Koordination des Celsian; links des Ba-Celsians; rechts des Sr-Celsians. Beide Celsian-Phasen unterscheiden sich durch die Verteilung der Si- und der Al-Ionen

Hexacelsian

Der Hexacelsian tritt regulär beim Bariumfeldspat als Hochtemperaturphase für Temperaturen über 1590°C [67] auf. Für den Calcium- und das Strontiumfeldspat sind dem Hexacelsian verwandte Strukturtypen bekannt.

Im Hexacelsian bilden die SiO_4 - und AlO_4 -Tetraedern hexagonale Ringe, die in der Form Bienenwaben ähneln. Mit dem vierten Sauerstoff-Ion werden zwei dieser „Bienenwaben“-Schichten einseitig zu einer Doppelschichten verknüpft. Zwischen zwei Doppelschichten liegt eine hexagonale Ba-Schicht. Das Bariumion ist im Hexacelsian zwölfmal in Form eines sechseckigen Prismas koordiniert.

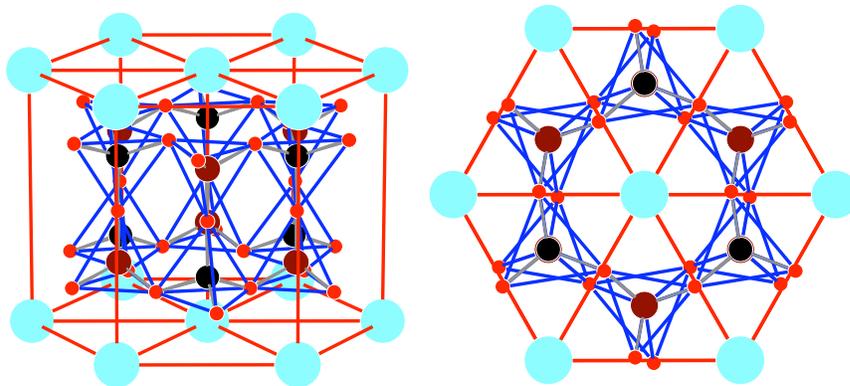


Abbildung 4.6: Aufbau des Hexacelsian; links: Seitenblick unter einem Winkel von 15°; rechts; Blick auf die Struktur

Slawsonit und Paracelsian

In der Natur existiert mit dem Paracelsian, der für die Strontiumvariante als Slawsonit bezeichnet wird, noch eine weitere Feldspatmodifikation. Die Paracelsian-Phase ist eine metastabile Phase. Sie lässt sich in den Paracelsian oder Hexacelsian umwandeln, doch kann sie synthetisch nicht über die Festphasensynthese erzeugt werden. Zum genaueren Aufbau siehe Anhang.

4.2.2 Alumosilikate mit oktaedrisch koordinierten Al-Ion

Für den Granat sind als Mineralien der Pyrop ($\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$) und der Grossular ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$) bekannt (Tab. 4.3). Der Barium- und der Strontium-Granat sind nach Novak [84] möglich.

Phase	Nr.	RG	a	b	c	α	β	γ
$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ Grossular [76]	230	$\text{Ia}\bar{3}\text{d}$	11,85	11,85	11,85	90°	90°	90°
$\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ [84]	230	$\text{Ia}\bar{3}\text{d}$	12,06	12,06	12,06	90°	90°	90°
$\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ [84]	230	$\text{Ia}\bar{3}\text{d}$	12,33	12,33	12,33	90°	90°	90°

Tabelle 4.3: Zellparameter der EA-Granate

In den Granaten bilden die Al-Ionen ein kubisch raumzentriertes Gitter (Abb. 4.7 links). Die EA- und Si-Ionen sitzen als Zweiergruppen auf den Flächenmitten. Die Aluminium-Ionen sind oktaedrisch die Si-Ionen tetraedrisch (Abb. 4.7 rechts) koordiniert. Die Silikat-Tetraeder liegen isoliert, weshalb der EA-Silikatgranat ein Orthosilikat ist. Die EA-Ionen in Form eines verzerrten Kubus achtfach von den Sauerstoff-Ionen umgeben.

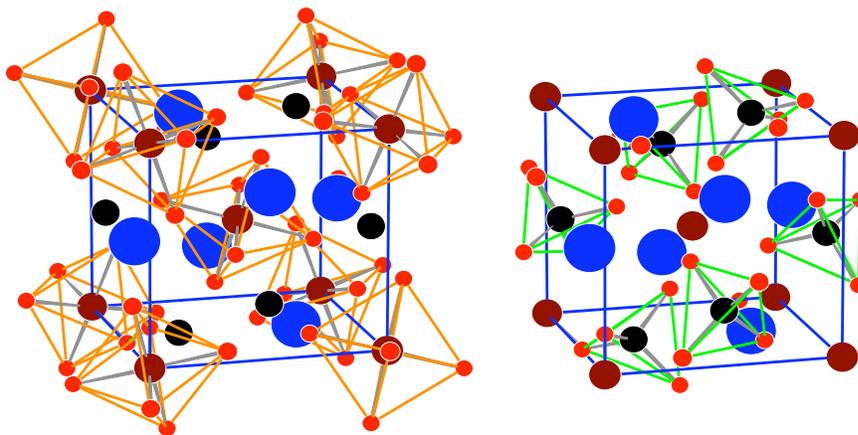


Abbildung 4.7: Aufbau des Granats; links: Darstellung mit Oktaeder-Koordination des Al-Ions; rechts: Darstellung mit Tetraeder-Koordination des Si-Ions

4.2.3 Eu^{2+} -Lumineszenz

Die Feldspäte des Anorthit-Celsian-Systems bilden zusammen ein lückenloses Mischsystem. Im Ca-Sr-Mischsystem kommt es zu einem Phasenübergang von der Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$ (Anorthit) zu $\text{I}2/c$ [110]. Dieser lässt sich jedoch nicht in der Lumineszenz beobachten. Hier verschiebt sich

die Bande kontinuierlich von 435 nm zu 405 nm (Abb. 4.8). Anders liegt der Fall bei Mischsystem zwischen Ba- und Sr-Celsian. Der Ba-Celsian müsste, da kein Phasenübergang vorliegt ein Lumineszenzmaximum besitzen, das kurzwelliger als das des Sr-Celsians ist. Statt dessen findet man jedoch dessen Maximum bei 445 nm, also langwelliger als beim Sr-Feldspat. Die Ba-Sr-Celsianmischphase weist außerdem eine breite Lumineszenzbande auf, die einer Zusammensetzung der Banden des Ba- und des Sr-Celsians entspricht.

Nun stellt sich die Frage, wie es trotz der gleichen Struktur zu unterschiedlichen Lumineszenzen kommt. Zu erklären ist dieses vielleicht durch die unterschiedliche Al-Si-Koordination, die für den Sr-Celsian und den Ba-Celsian zu beobachten sind (siehe Abb. 4.5). Das Aluminium-Ion ist leicht größer als das Silizium-Ion. Durch eine unterschiedliche Anordnung der Si- und Al-Ionen um das EA-Ion kann es daher zu einer leichten Verschiebung der Sauerstoff-Ionen kommen. Diese verändert ihrerseits wiederum den Koordinations-Polyeder um das EA-Ion, was einer Änderung der Lumineszenz hervorrufen kann. Einen ähnlich Fall hat man bei den Ba-Metasilikate. Auch hier wird die Verschiebung der Lumineszenzbande durch die Änderung der Umgebung und somit der Form des Koordinationspolyeders hervorgerufen. Die unterschiedliche Si-Al-Koordination könnte allerdings auch zu einem Unterschied in der kovalenten Bindung führen. Das O-Ion geht zum Al-Ion eine kovalentere Bindung ein als zum Si-Ion. Zum Eu^{2+} -Ion wiederum bilden die einzelnen O-Ionen ebenfalls Bindungen mit unterschiedlich kovalenten Bindungsanteil aus. Ein Variieren der Al-Si-Verteilung in der Kristallumgebung, führt daher zu einem Variieren der räumlichen Ausrichtung der kovalenten Bindungsanteil. Diese Variation genügt um die Absenkung der untersten Bandkante der d-Zustände zu beeinflussen. Weiteres siehe Kapitel 6.

Bei dem Ba-Sr-Celsian-Mischsystem hängt also die Lumineszenzverschiebung nicht so stark von den Gitterparametern ab, wie es für die Orthosilikate oder die Ackermanite der Fall ist. Hier wird die Lumineszenzverschiebung mehr durch der Form des Koordinationspolyeders beeinflusst, der wiederum durch die Al-Si-Anordnung um das EA-Ion bestimmt wird. Im Ca-Sr-Mischsystem dagegen ändert sich die Si-Al-Anordnung um das Kation nicht. Die Verschiebung wird hier in erster Linie durch die Veränderung der Gitterparameter bestimmt.

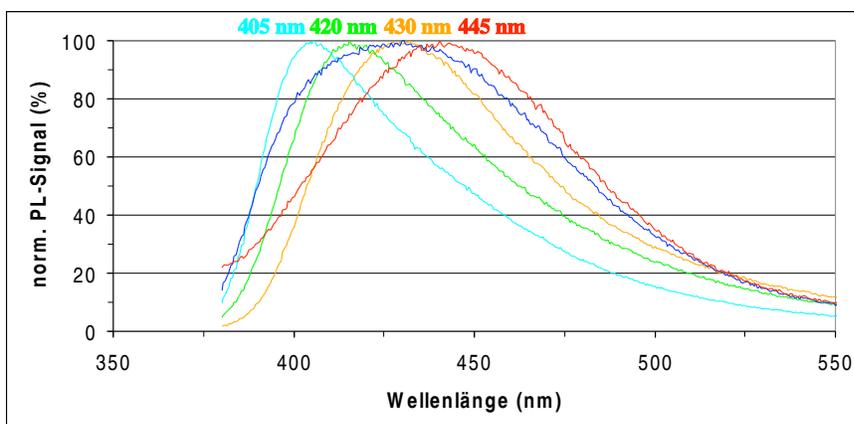


Abbildung 4.8: Eu^{2+} -Lumineszenz der Celsian-Feldspäte; gelb: Lumineszenz des Anorthits; grün: Lumineszenz des SrCa-Celsians; türkis Lumineszenz des Sr-Celsians; blau: Lumineszenz des BaSr-Celsians; violett: Lumineszenz des Ba-Celsians

Der Hexacelsian besitzt ein Bandenmaximum bei 380 nm (Abb. 4.9). Sein Lumineszenzspektrum ist meist jedoch durch Banden fremder Phasen überlagert, was eine sichere Zuordnung der Bande zur Phase erschwert hatte. Doch lässt sich aus dem Vergleich der Lumineszenzen von anderen Phasen mit zwölfacher Sauerstoff-Koordination, wie dem Hexa-Aluminat in der

Magnetoplumbit-Struktur, auf die Zugehörigkeit der violetten Lumineszenz zur Ba-Hexacelsian-Phase schließen. Es treten unterschiedliche Nebenphasen auf. So findet sich im abgebildeten Spektrum (Abb. 4.9) auch die Bande des Celsians wieder. In anderen Proben wurde auch Beimischungen von BaAl_2O_4 oder von Ba-Silikaten gefunden.

Da der Hexacelsian als Hochtemperaturphase des Barium-Feldspats auftritt, wandelt sich beim Abkühlen einer Hexacelsian-Probe ein Teil der Probe in die Celsian-Phase um. So konnte durch Mehrfachglühung eine Probe vollständig in den Celsian umgewandelt werden. Diese Ergebnisse decken sich gut mit denen von Lin et al. [67], bei denen sich ebenfalls der Hexacelsian komplett in die Celsian-Phase umwandelte. Dies dürfte der Grund sein, warum der Hexacelsian nie phasenrein auftritt. In den XRD-Spektren lassen sich die Linien des Hexacelsians aufgrund der Stärke der Linien bei hexagonaler Symmetrie viel besser nachweisen als die Linien des Celsians mit seiner monoklinen Symmetrie. Ein Detektion von Celsian im XRD-Spektrum ist oft nicht möglich.

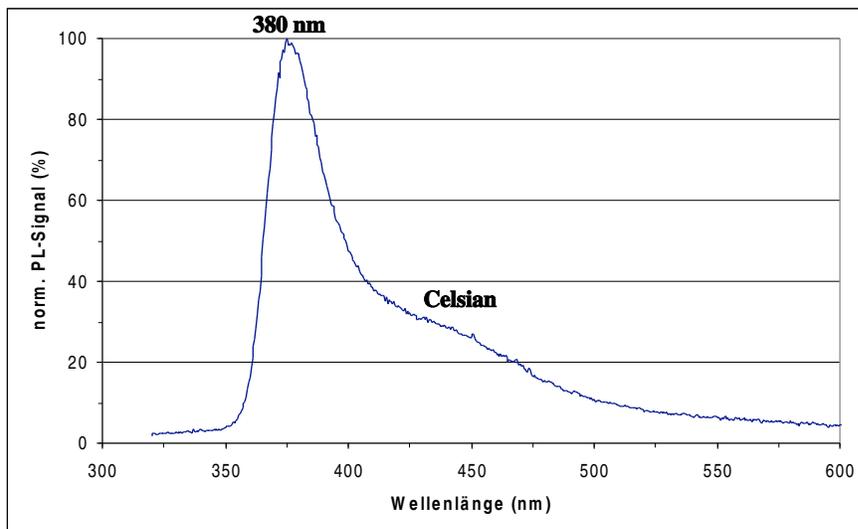


Abbildung 4.9: Eu^{2+} -Lumineszenz des Hexacelsians

Unter Normaldruck ließ sich kein Silizium-Granat herstellen. Dies mag wohl daran liegen, dass das Aluminium-Ion auch die Tetraederplätze einnehmen kann. Die fehlenden Aluminium-Ionen auf den Oktaederplätzen können jedoch vom Silizium-Ion nur unter Druckeinwirkung eingenommen werden, so dass unter Normaldruck keine geordnete Granatstruktur aufgebaut werden kann. Im Phasendiagramm für das $\text{Ca-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -System [21] findet man daher unter Normaldruck keine Granatphase.

4.2.4 Vergleich der Silikate mit den Aluminaten

Die Eu^{2+} -Lumineszenz der Aluminate in der Struktur des gestopften Tridymits zeigten aufgrund ihrer Strukturähnlichkeit mit den Orthosilikaten, eine Lumineszenz die der des Ba_2SiO_4 ähnelt. Entsprechendes kann man auch für die Gehlenite im strukturellen Vergleich zu den Ackermaniten, sowie dem Vergleich ihrer Lumineszenz feststellen. Um den Einfluss des Aluminium-Ions auf die Strukturen noch besser zu verstehen soll im Folgenden auf einige Aluminate (Tab. 4.4) eingegangen werden.

4.2. ALUMOSILIKATE

Phase	Nr.	RG	a	b	c	α	β	γ
CaAl ₄ O ₇ Grossit [35]	15	P 1 2/c 1	12,84	8,86	5,43	90°	106,50°	90°
SrAl ₄ O ₇ Grossit [69]	15	P 1 2/c 1	13,04	9,01	5,53	90°	106,70°	90°
CaAl ₁₂ O ₁₉ [115]	194	P6 ₃ mmc	5,58	5,58	21,97	90°	90°	120°
SrAl ₁₂ O ₁₉ [86]	194	P6 ₃ mmc	5,56	5,56	21,97	90°	90°	120°
Ba ₇ Al ₆₄ O ₁₀₃ [86]	189	P $\bar{6}$ ₂ m	9,88	9,88	22,97	90°	90°	120°
Sr ₃ Al ₁₀ SiO ₂₀ [65]	12	C 2/m	15,14	11,18	4,90	90°	108,12°	90°

Tabelle 4.4: Zellparameter einiger ausgewählter Aluminaten und Alumosilikate, des Grossit (EAA₄O₇), der Hexaaluminate (EAA₁₂O₁₉ und Ba₇Al₆₄O₁₀₃ und dem Alumosilikat Sr₃Al₁₀SiO₂₀.

Zunächst sollen Aluminat untersucht werden, in denen das Al-Ion wie bei den Silikaten nur in der tetraedrischen Form auftaucht. Als Beispiel wird hierfür der Grossit dienen. Als nächstes werden Aluminat betrachtet, die auch Al-Ionen in einer oktaedrischen Form besitzen. Dies soll anhand der Hexa-Aluminate dargestellt werden. Schließlich wird noch auf Alumosilikate mit tetraedrischen und oktaedrischen Koordinationen eingegangen. Als Beispiel wurde die Sr₃Al₁₀SiO₂₀ gewählt.

Reine Tetraederhaltige Aluminat

Als einen Unterschied zwischen den Silikaten und den Aluminaten findet man die Verknüpfung der Tetraeder. Silikat-Tetraeder können in Netzwerken, Schichten, als Ringe, Ketten, Gruppen oder isoliert vorkommen. Die Aluminat-Tetraeder bilden dagegen meist nur Netzwerke und treten fast nie isoliert auf.

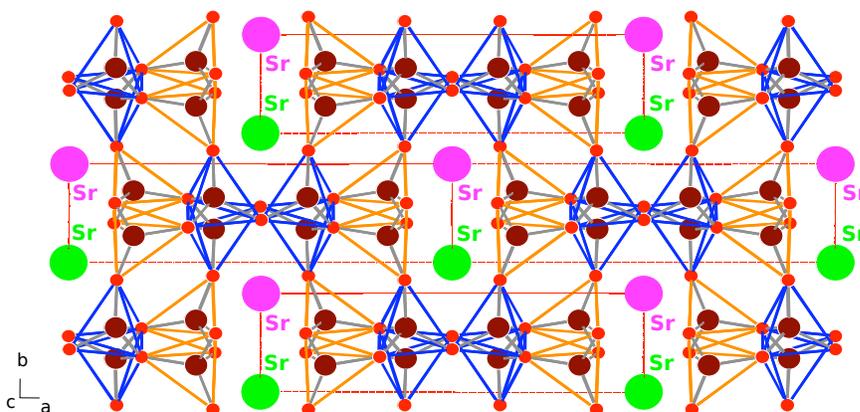


Abbildung 4.10: Aufbau des Grossits, EAA₄O₇; Blick auf die Schichtabfolge. In den Schichten wechseln sich Aluminatbänder mit Sr-Ketten ab. Das Grossit bildet wie viele Aluminat dreidimensionale Tetraedernetzwerke aus.

Eine Ausnahme bildet die Phase Sr₁₀Al₆O₁₉, in dem die AlO₄-Tetraeder verwinkelte Sechserketten bilden [56]. So findet man z. B. in der Struktur des gestopften Tridymits (siehe Kapitel gestopfter Tridymit) ein Netzwerk. Auch in anderen Verbindungen wie im Grossit bilden sich Netzwerke aus. Er hat die Summenformel EAA₄O₇ und existiert für Ca und Sr. Die Struktur dieser Verbindungen lässt sich als eine Stapelung aus Schichten von Aluminat-Zweivierfachketten

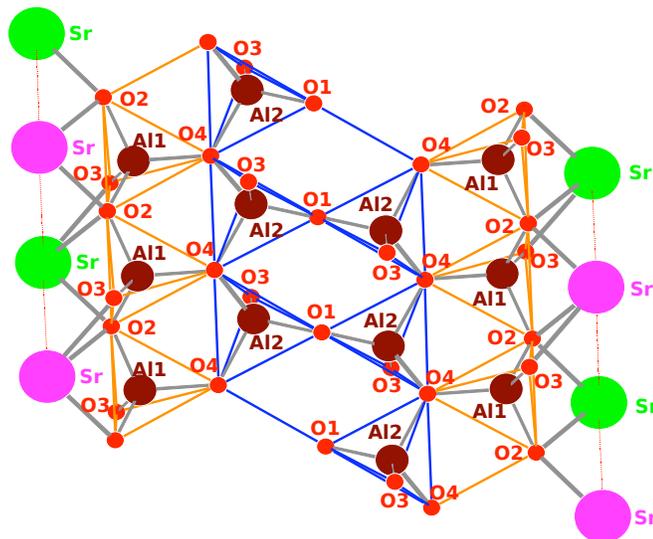


Abbildung 4.11: Aufbau des SrAl_4O_7 ; Blick auf eine Schicht, bestehend aus Sr-Zweierkette und der Aluminat-Zweierkette.

und Calcium oder Strontiumketten betrachten (Abb. 4.11). Die Aluminatbänder sind um einen halben a -Gitterparameter verschoben und mit den Bändern der benachbarten Schichten zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft (Abb. 4.10). Die Erdalkalitionen werden siebenfach in Form einer deformierten fünfseitigen Doppelpyramide umgeben.

Oktaederhaltige Aluminate

Das Aluminium kommt in manchen Aluminaten nicht nur in tetraedrischer sondern auch in oktaedrischer Koordination vor. Beispiele hierfür sind der Spinell und der Hexa-Aluminat. Im Spinell liegt das Aluminium-Ion in den Oktaederlücken eines kubischflächenzentrierten Sauerstoffgitters, während sich das Magnesium in den Tetraederlücken befindet. Zum weiteren Aufbau sei auf den Anhang verwiesen. Das Hexa-Aluminat in der Magnetoplumbit-Form besteht aus Spinellbereichen, die durch größere Erdalkali-Ionen unterbrochen werden (Abb. 4.12).

In der β -Aluminat-Form findet man auch Ea-Ionen in den Spinellblöcken (Abb. 4.12). Die Erdalkali-Ionen sind in der Magnetoplumbit-Struktur zwölfmal mit Sauerstoff in Form eines Kuboktaeders koordiniert. In der $\text{Ba-}\beta$ -Aluminat-Struktur bilden sich neben den zwölfmal koordinierten Plätzen durch die in den Spinellblöcken liegenden Ba-Ionen zusätzlich noch eine neunfach koordinierte Position. Diese Koordination hat die Form eines trigonalen Prismas, dessen drei Seitenkanten jeweils einfach von einem zusätzlichen Sauerstoffion überspannt sind. Grundsätzlich sein noch darauf hingewiesen, dass die $\text{Ba-}\beta$ -Aluminat-Phase in zwei Modifikationen vorkommt, die neben idealen Bereichen auch Bereiche mit Ba-Defekten aufweist.

Einbau von Silizium in die Aluminate

Besitzen Aluminate geringe Anteile von Silizium wie die Verbindung $\text{Sr}_3\text{Al}_{10}\text{SiO}_{20}$, so sitzen die Silizium-Ionen zusammen mit Aluminium-Ionen auf Plätzen mit tetraedrischer Koordination, während die oktaedrischen Plätze rein von Aluminium-Ionen besetzt werden. Die Struktur dieser Verbindung besteht aus Viererringen, die gleich dem Celsian zu Viererdoppelketten verbunden sind (Abb. 4.13). Diese Doppelketten wiederum werden zusammen mit zwei benachbarten Ketten über jeden zweite Tetraeder zu Schichten verknüpft. In diesen Schichten liegen

4.2. ALUMOSILIKATE

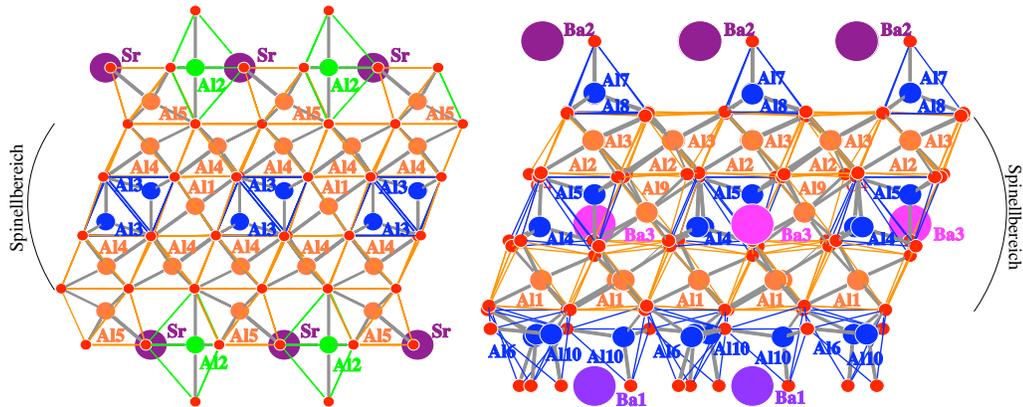


Abbildung 4.12: links: Aufbau des Sr-Hexa-Aluminats in der Magnetoplumbit-Form $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$; rechts: Aufbau des Ba-Hexa-Aluminats $\text{Ba}_7\text{Al}_{64}\text{O}_{103}$ in der β -Aluminat-Form; blau: AlO_4 -Tetraeder; grün: trigonale AlO_5 -Doppelpyramide; orange: AlO_6 -Oktaeder. Die Ba3-Ionen liegen in den Spinellschichten. Gegenüber der Magnetoplumbitstruktur handelt es sich bei der β -Aluminat-Struktur um eine Defektstruktur.

Zweidrittel der Strontium-Ionen (Sr2). Die übrigen Strontium-Ionen (Sr1) bilden ein orthorhombisches raumzentriertes Gitter, in dem die AlO_4 - Si_4 -Tetraederschichten so liegen, dass das Strontium-Ion (Sr2) aus der Aluminatschicht das Strontium-Ion (Sr1) zweifach Gitter entlang der längsten Gitterseite umgibt. Die einzelnen Schichten sind über die restlichen dreifertel der Aluminiumionen, die eine kantenverknüpfte Oktaederkette bilden, zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft. Das Strontium-Ion zwischen den Tetraederschichten, also des orthorhombisch raumzentrierten Gitters, ist achtfach in Form eines verzerrten Kubus koordiniert. Die zweite Strontiumposition ist zehnfach in Form eines zweifach überkappten Kubus von O-Ionen umgeben.

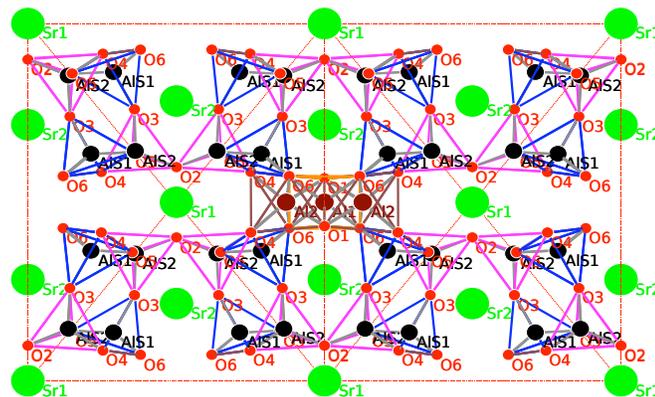


Abbildung 4.13: Aufbau der $\text{Sr}_3(\text{AlSi})_{11}\text{O}_{20}$ -Phase. Die Tetraeder sind teilweise mit Silizium-Ionen besetzt; die Tetraeder- sowie die Oktaederketten verlaufen senkrecht zur Bildachse.

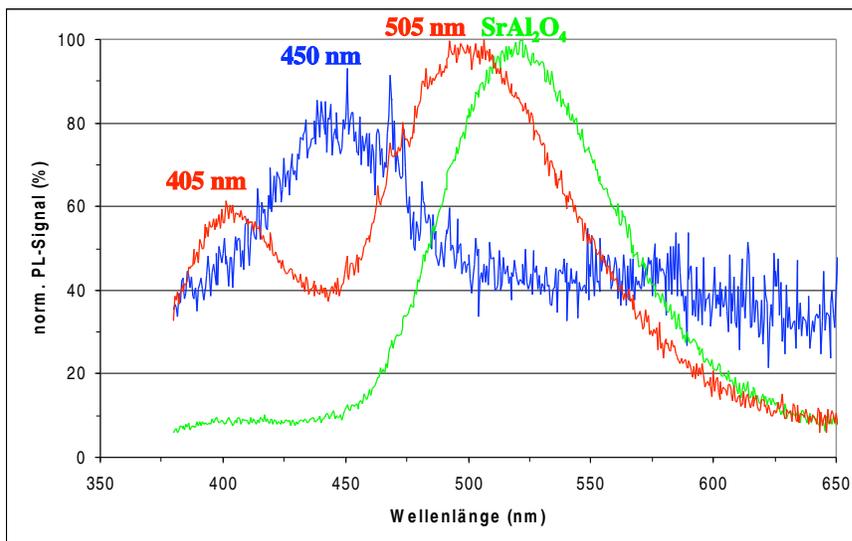


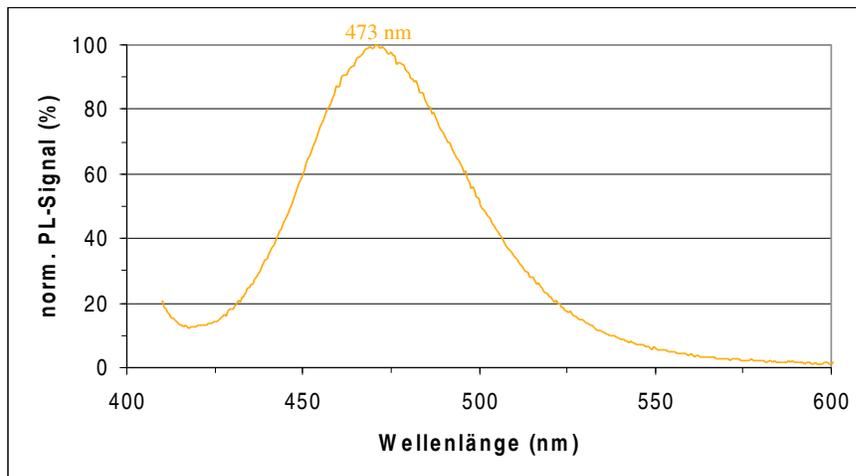
Abbildung 4.14: Eu^{2+} - Emission des Grossits blau: CaAl_4O_7 ; rot SrAl_4O_7 , die Bande bei 505 nm ist wohl der SrAl_2O_4 zuzuordnen, deren Emission zum Vergleich als grüne Linie dargestellt ist.

Eu^{2+} -Lumineszenzen der Aluminate

Das CaAl_4O_7 zeigt mit einem Bandenmaximum bei 450 nm genauso wie das SrAl_4O_7 bei 405 nm kurzwellige Lumineszenzen (Abb. 4.14). Bei der S-Variante tritt das SrAl_2O_4 . Das $\text{Sr}_3\text{Al}_{10}\text{SiO}_{20}$ besitzt dagegen ein langwelliges Lumineszenzmaximum von 470 nm (Abb. 4.15). Das Ca-Hexa-Aluminat weist eine Lumineszenz bei 412 nm, das Sr-Hexa-Aluminat bei 395 nm. Im Ba-Hexa-Aluminat findet man dagegen eine Emission bei 440 nm. Die Ba-Phase besitzt also eine langwelligere Emission als die Sr- oder die Ca-Phase. Dieser Effekt lässt sich mit dem leicht veränderten Aufbau des Ba-Hexa-Aluminats gegenüber dem des Sr- oder Ca-Hexa-Aluminats erklären. Bei der Barium-Verbindung tritt neben dem zwölfmal koordinierten Erdalkali-Platz, der auch in der Ca- und Ba-Verbindung existiert, auch eine Position auf, die neunfach mit Sauerstoff-Ionen koordiniert ist. In dieser neunfach koordinierten Position, die das Eu^{2+} gegenüber der größeren zwölfmal koordinierten vorziehen dürfte, besitzt das zweiwertige Europium eine langwelligere Lumineszenz. Durch die weniger Ligandenionen in dieser Position ist das Kristallfeld schwächer als bei der zwölfmal koordinierten Position. Es kommt zu einer kleineren Absenkung der unteren Bandkante der d-Niveaus. Der energetische Abstand der d- und f-Zustände wird dadurch kleiner und die Emission deshalb langwelliger.

4.3 Kapitelzusammenfassung

Die Alumosilikate weisen meist kurzwelligere Lumineszenzen als die reinen Silikate auf. Doch existieren mit den Gehleniten auch Leuchtstoffe, die langwellige Lumineszenzbanden besitzen. Diese Banden bei 505 nm für die Sr- und bei 565 nm für die Ca-Variante ähneln den Emissionen der strukturell gleichartigen Ackermanite bei 470 nm für das $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ und bei 540 nm für das $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$. Dasselbe gilt für die Aluminate. Die Aluminate in der Struktur des gestopften Tridymite besitzen langwellige Banden im grünen Bereich, die meisten anderen Aluminate kurzwellige im blauen und violetten Bereich. Man erkennt, dass die Strukturen der langwellig emittierenden Alumosilikate und Aluminate verwandte Silikatphasen besitzen, während für die

Abbildung 4.15: Eu^{2+} - Emission des $\text{Sr}_3\text{Al}_{10}\text{Si}_{20}$

Alumosilikate und Aluminate, die eine kurzwellige Lumineszenz aufweisen, keine entsprechenden Silikat-Phasen existieren.

Weiterhin zeigt sich, dass die kurzwelligen Aluminate andere EA-Koordinationspolyeder besitzen als die Silikat-Phasen. Es treten relativ hochkoordinierte EA-Positionen auf. So findet man im Hexa-Aluminat und im Hexacelsian EA-Ionen mit zwölf umgebenden Sauerstoffionen. Diese Koordinationszahl tritt bei den Silikaten ohne Al-Ionen nicht auf. Die Koordinationszahlen der EA-Ionen in den untersuchten Phasen liegen meist bei neun, zehn oder zwölf. Nur beim Gehlenit und der EAAI_4O_7 -Phase findet man Koordinationszahlen, die niedriger liegen.

Beide Phasen, der Gehlenit wie der Grossit, weisen interessanterweise nur schwache Lumineszenzen auf. Sollten die Koordinationen mit weniger als neun Liganden bei den Aluminaten und Alumosilikaten nur einen schlechten Einbau von zweiwertigen Eu-Ionen ermöglichen? Es sei weiter daraufhin gewiesen, dass die EA-Ionen im Granat wie im Paracelsian, die sich beide nicht synthetisieren ließen, kubisch koordiniert sind. Ob hierin ebenfalls ein Grund für ein Ausbleiben der Phasen zu sehen ist? Um diesen Befund zu bestätigen, müsste eine generelle Untersuchung aller existierender Phasen unternommen werden. Es kann jedoch festgestellt werden, dass die Aluminium-Ionen die Eu^{2+} -Lumineszenz beeinflussen, indem sie Strukturen mit hoher EA-Koordination begünstigen.

Der Aufbau der Li-Orthosilikatphasen entspricht keiner bekannten Silikat- oder Aluminat-Phase. Die Koordinationspolyeder ähneln jedoch denen der reinen Silikate. In beiden Lithium-Orthosilikatphasen liegen die EA-Ionen achtfach koordiniert vor. Man kann also keine Begünstigung großer Koordinationszahlen wie beim Al-Ion beobachten. Trotz der gleichen Koordinationszahl und der ähnlichen Al-Si-Umgebung, ergeben sich allerdings recht unterschiedliche Lagen der Lumineszenzbanden. Die hexagonale $\text{SrLi}_2\text{SiO}_4$ -Phase besitzt eine Lumineszenz im Orangen bei 570 nm vergleichbar mit dem Sr-Arcanit bei 580 nm. Die blaue Lumineszenz der $\text{CaLi}_2\text{SiO}_4$ -Phase bei 470 nm ist vergleichbar mit der des CaAl_2O_4 bei 445 nm. Dieser Lumineszenzunterschied basiert in erster Linie auf der Gestalt der Koordinationspolyeder. Damit gewinnt die Form der Koordinationspolyeder über das Kristallfeld und die kovalente Bindung einen sehr starken Einfluss auf die Lage der Lumineszenz. Ein wichtiger Punkt für die lithiumhaltigen Phasen ist die Trennung der Alkali-Ionen von den Europium-Ionen, da sonst das Eu-Ion in seiner dreiwertigen, stabileren Form in die Phase eingebaut wird. Der Einbau von zusätzlichen Kationen kann also zu einer Begünstigung bestimmter Koordinationspolyeder führen. Im folgenden soll nun die Rolle der Anionen näher betrachtet werden.

Kapitel 5

Erdalkali-Silikate mit zusätzlichen Anionen

Nach dem im vorherigen Kapitel der Einfluss von Kationen auf die Eu^{2+} -Lumineszenz studiert wurde, sollen in diesem Kapitel die Effekte beim Einbau von fremden Anionen betrachtet werden. Hierfür wurden aus den benachbarten Hauptgruppen das Chlor- und das Stickstoff-Ion als Beispiel hergenommen. Ersteres bildet eine eigene strukturelle Einheit, während zweiteres in den Silizium-Koordinationspolyeder eingreift.

5.1 Chlorosilikate

Es wurden einige Ansätze mit unterschiedlichen Zusammensetzungen synthetisiert. Dabei konnten folgende in der Literatur beschriebenen Phasen (Tab. 5.1) hergestellt werden.

Phase	Nr.	RG	a	b	c	α	β	γ
$\text{Ca}_2\text{SiO}_3\text{Cl}_2$ [34]	79	I4	10,70	10,70	9,35	90°	90°	90°
$\text{Eu}_2\text{SiO}_3\text{Cl}_2$ [55]	87	I4/m	11,19	11,19	9,53	90°	90°	90°
$\text{Sr}_2\text{SiO}_3\text{Cl}_2$ [116]	87	I4/m	11,18	11,18	9,52	90°	90°	90°
$\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2$ [17]	14	P2 ₁ /c	9,78	6,74	10,80	90°	$106,01^\circ$	90°
$\text{Sr}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6$ (wie Eu-Variante)	15	C2/c						
$\text{Eu}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6$ [55]	15	C2/c	9,00	14,02	11,12	90°	$103,51^\circ$	90°
$\text{Ba}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6$ [1]	15	C2/c	9,47	14,75	11,73	90°	$104,58^\circ$	90°
$\text{Ca}_8\text{MgSi}_4\text{O}_{16}\text{Cl}_2$ [122]	227	Fd $\bar{3}$ m	15,07	15,07	15,07	90°	90°	90°

Tabelle 5.1: Zellparameter der in dieser Arbeit untersuchten Chlorosilikate

5.1.1 Strukturen

$\text{EA}_2\text{SiO}_3\text{Cl}_2$

Die $\text{EA}_2\text{SiO}_3\text{Cl}_2$ -Struktur tritt als Ca- und Sr-Modifikation auf. Eine entsprechende Ba-Modifikation ist unbekannt. Das $\text{EA}_2\text{SiO}_3\text{Cl}_2$ ist strukturell mit dem Ackermanit verwandt. Ebenso wie bei den Meliliten sind die Erdalkali-Ionen zu quadratischen und trigonalen Prismen angeordnet, wobei jedes EA-Vierecksprisma von vier weiteren, um 45° gedrehten Vierecksprismen umgeben ist (Abb. 5.1). Von den EA-Prismen sind nur die Dreiecksprismen gefüllt und zwar zur Hälfte von Silikattetraedern und zur Hälfte von Chlor-Ionen (Cl1). Die Tetraeder sind dabei zu Viererringen verknüpft, weshalb sie leicht aus den Mitten der trigonalen Prismen in Richtung der Mitte der umgebenden Vierecksprismen verschoben sind. Auch die Chlor-Ionen bilden einen Viererring. In jeder Schicht ist ein Silikatring von vier Chlor-Ringen umgeben und umgekehrt. In der Abfolge der Schichten (Abb. 5.2) wechseln sich die beiden Ringe ebenfalls ab.

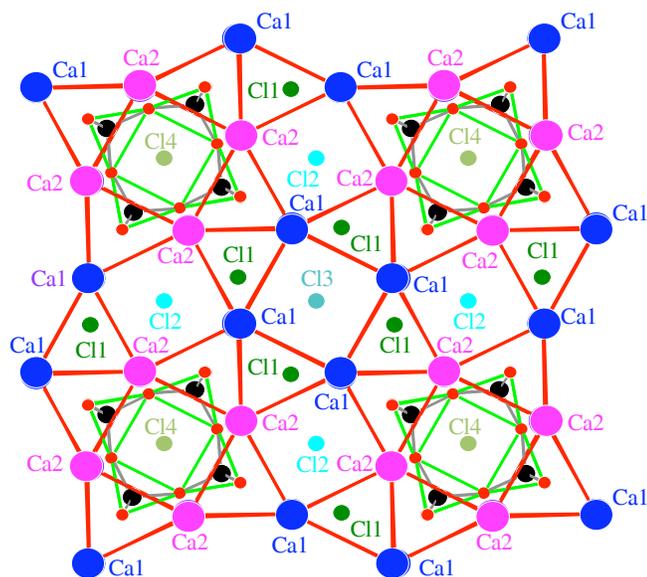


Abbildung 5.1: Aufbau des $\text{Ca}_2\text{SiO}_3\text{Cl}_2$; Blick auf eine Schicht, Die Ca-Ionen einer Position bilden Quadrate. Jedes Ca-Ion wird in der nächsten Schicht von den Ionen der anderen Position abgelöst.

Die übrigen Cl-Ionen liegen auf den quadratischen Grundflächen der Vierecksprismen in den EA-Schichten. Dabei befindet sich die eine Hälfte der Ionen zentral zwischen einem Silikat- und einem Cl-Ring (Cl3, Cl4), die andere Hälfte (Cl2) außerhalb der Ringachse. Da die Silikatringe mehr Platz in Richtung der c-Achse benötigen als die Cl-Ionen (Cl1), sind die Schichten im Bereich oberhalb und unterhalb der Silikatringe etwas verschoben. Durch diese Verzerrung spalten sich die EA-Positionen und die Cl-Ionen zwischen den Ringen noch einmal auf. Beide EA-Ionen sind jedoch gleich koordiniert und zwar neunfach von vier O- und fünf Cl-Ionen. Sie bilden die Form eines trigonalen Prisma mit dreifach überkappten Seitenflächen.

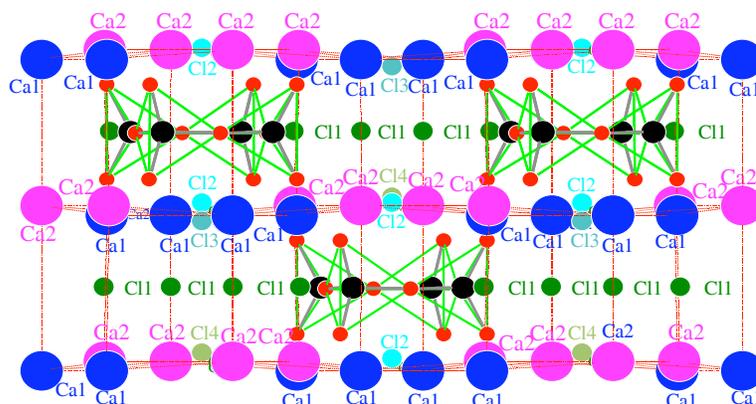


Abbildung 5.2: Abfolge der Schichten im $\text{Ca}_2\text{SiO}_3\text{Cl}_2$. Die Silikatringe und die Cl1-Ringe sitzen zwischen Ca-Schichten. Sie wechseln sich in c-Richtung mit der Abfolge ab. Die Cl2-, Cl3 und Cl4-Ionen befinden sich in den EA-Schichten. Die Ca-Ionen und das Cl3- und Cl4-Ion sind leicht von den Silikat-Ringen wegverschoben.

$\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2$

Die Struktur des $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2$ kommt nur als Ca-Variante vor. Sie besteht aus zwei Ca-Cl-Reihen und einer Ca-SiO₄-Reihe. Eine Ca-Cl-Reihe und die Ca-SiO₄-Reihe bilden zusammen eine Schicht A (Abb. 5.3 links), während die Schicht B nur aus der zweiten Ca-Cl-Reihe besteht (Abb. 5.3 rechts). Die Schichten sind derart gestapelt, dass auf zwei A-Schichten eine B-Schicht folgt (Abb. 5.4) Die beiden genachbarten A-Schichten liegen punktsymmetrisch zueinander.

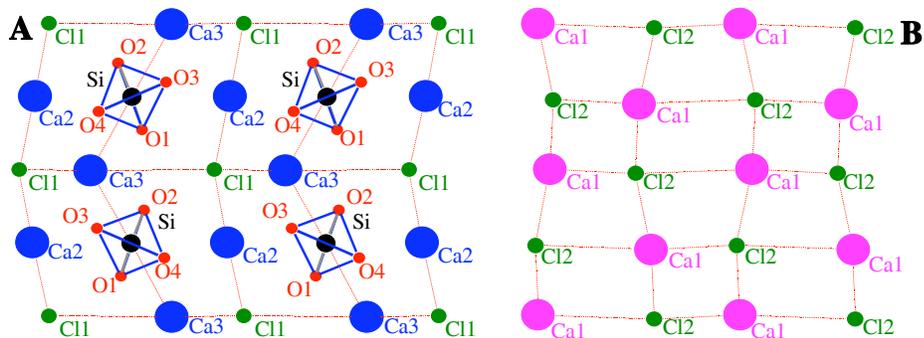


Abbildung 5.3: Schichten des $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2$; links: die A-Schicht bestehend aus einer Ca2-Cl1-Kette und eine Ca3-SiO₄-Kette; rechts: die B-Schicht bestehend aus Ca1-Cl2-Ketten

Aufgrund des Aufbaus in drei Reihen liegen die Ca-Ionen in drei Positionen vor. Die Ca-Ionen in den beiden Ca-Cl-Ketten sind siebenfach von vier O-Ionen und drei Cl-Ionen in Form eines einfach überkappten Oktaeders umgeben, das dritte Ca-Ion Ca3, welches in den Ca-SiO₄-Ketten sitzt, ist dagegen achtfach von sechs O-Ionen und zwei Cl-Ionen koordiniert. Die Sauerstoff-Ionen bilden ein trigonales Prisma, das zweifach von Chlor-Ionen überkappt ist.

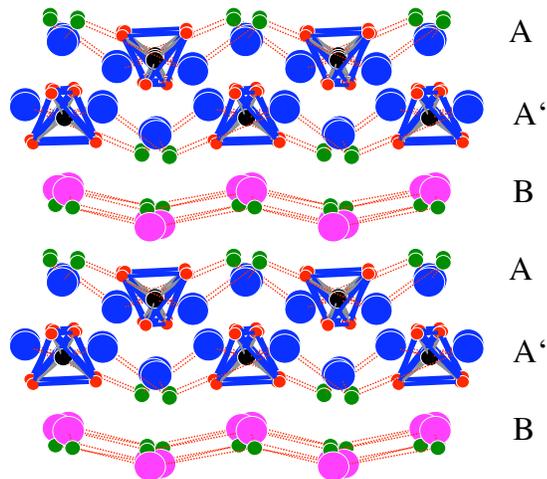


Abbildung 5.4: Aufbau des $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2$; Blick auf die Schichtabfolge

$\text{EA}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6$

Die Struktur des $\text{EA}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6$, das für Sr, Eu und Ba bekannt ist, ist aufgrund der hohen Chlor-Ionen-Anzahl komplexer als die vorher genannten. Es bildet eine Abfolge von drei unterschiedlichen hexagonalen EA-Schichten (Abb. 5.5).

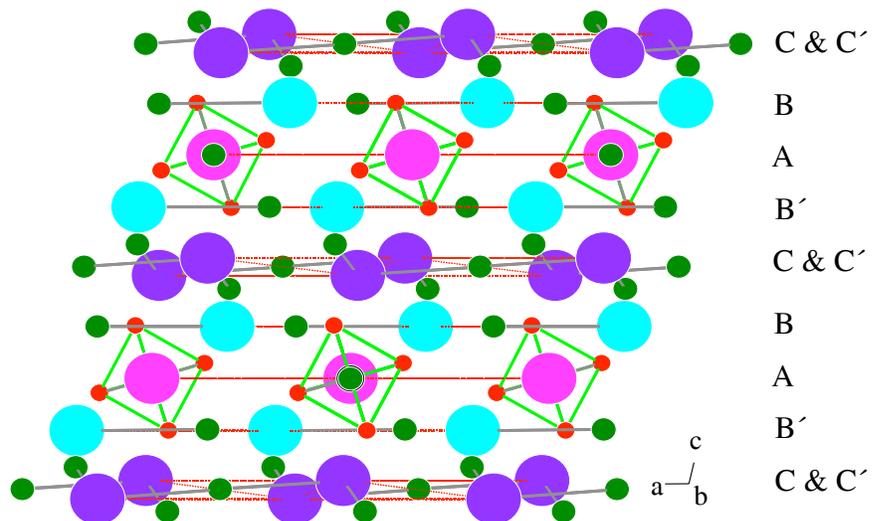


Abbildung 5.5: Abfolge der Schichten im $\text{EA}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6$

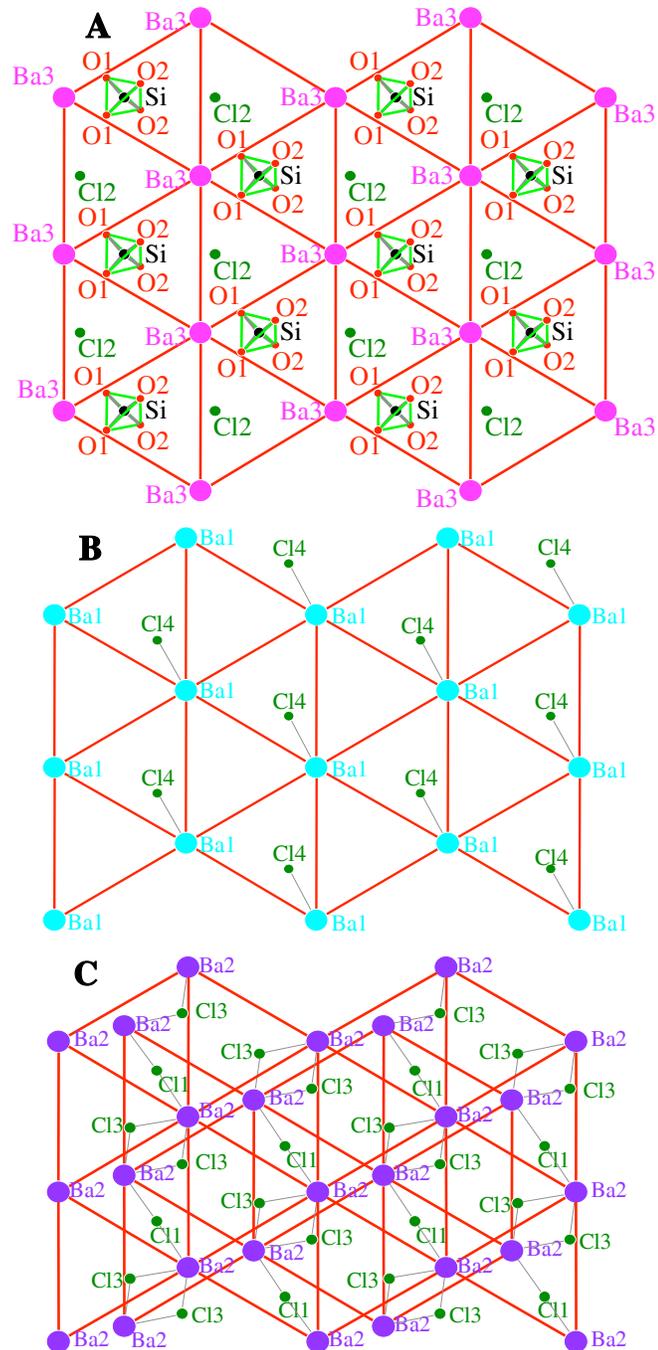


Abbildung 5.6: Aufbau der Schichten im $\text{EA}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6$; von oben nach unten: A-Schicht bestehend aus $\text{Ba-SiO}_4\text{-Cl}$ -Elementen, B-Schicht aus Ba-Cl -Elementen und C-C'-Schicht aus 2Ba-2Cl-Cl -Elementen.

In der ersten Schicht (A-Schicht) sitzen zwischen jeweils drei EA-Ionen (Ba3) abwechselnd Chlor-Ionen (Cl2) und Silikat-Tetraeder, die jedoch nicht mittig sondern leicht in die b-Richtung verschoben sind (Abb. 5.6 oben). Oben wie unten direkt anschließend findet sich eine EA-Cl-Schicht (B-Schicht), die der ersten bis auf das Fehlen der Silikat-Tetraeder gleicht (Abb. 5.6 mitte). Die EA-Ionen (Ba1) der zweiten Schicht liegen nicht zentral über den Zwischenräumen der ersten, sondern sind in der a-Richtung verschoben. Zwischen dieser Schichtabfolge und der nächsten um 180° verdrehten findet man eine Doppelschicht (C-Schicht und C'-Schicht). Hierbei liegen zwei der EA-Cl-Schichten (Ba3-Cl2) so nahe zusammen, dass sie beinahe eine einzige bilden (Abb. 5.6 unten). Aber auch hier sind die Schichten nicht zentriert übereinander angeordnet, sondern derart verschoben, dass die EA-Ionen dieser beiden Schichten bei Aufsicht eine Zick-Zack-Linie bilden. Zwischen zwei dieser Linien und zwischen den beiden Schichten liegt ein zusätzliches Chlor-Ion (Cl1). Die Gesamtfolge der Schichten ist letztendlich B-A-B'-C-C'-B-A'-B'-C-C'-B. Das EA-Ion (Ba3) der EA-SiO₄-Cl-Schicht ist neunfach von sieben Chlor- und zwei Sauerstoff-Ionen umgeben. Das EA-Ion (Ba1) der einzelnen EA-Cl-Schichten wird neunfach von sechs Chlor- und drei Sauerstoff-Ionen in Form eines einfach überkappten vierseitigen Antiprismas koordiniert. Um das Erdalkali-Ion (Ba2) der Doppelschicht schließlich sind achtfach sechs Chlor- und zwei Sauerstoff-Ionen in Form eines vierseitigen Antiprismas angeordnet.

Rondorfit $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2$

Im Rondorfit bilden die Silikat-Tetraeder zusammen mit den Chlor-Ionen und einem Viertel der Calcium-Ionen (Ca1) ein Gitter ähnlich der NaCl-Struktur aus (Abb. 5.7).

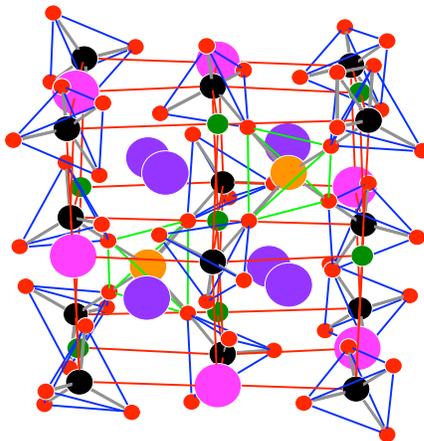


Abbildung 5.7: Aufbau des Rondorfits; die SiO₄-Tetraeder (blaue Linien) und MgO₄-Tetraeder (grüne Linien) bilden zusammenhängende tetraedrische Fünfergruppen aus.

Die Si-Ionen besetzen dabei die eine Lage, die Ca- und Cl-Ionen zu gleichen Teilen die andere Lage. Es bilden sich somit drei unterschiedliche kubische Lücken aus (Abb. 5.8). Die erste Lücke wird von den Si-, Cl- und Ca-Ionen des Gitters aufgespannt. Sie ist mit den restlichen Ca-Ionen (Ca2) besetzt und macht Dreiviertel der möglichen Kubenlücken aus. Die zweite Lückenart wird nur von Si- und Cl-Ionen aufgespannt. In ihnen liegen die Magnesium-Ionen. Die dritte Lücke umgeben von Ca- und Si-Ionen ist unbesetzt. Die beiden letzten Lückenarten machen jeweils ein Achtel der Gesamtzahl aus. Silizium- und Magnesium-Ionen sind vom Sauerstoff tetraedrisch umgeben und bilden zusammen eine Fünfergruppe in Form eines Tetraeders. Das Calcium-Ion (Ca1) im NaCl-ähnlichen Gitter ist vom Sauerstoff oktaedrisch koordiniert, das Calcium-Ion

(Ca₂) in den Kubus-Lücken dagegen achtfach von sechs Sauerstoff- und zwei Chlor-Ionen in Form eines zweifach überkappten Oktaeders.

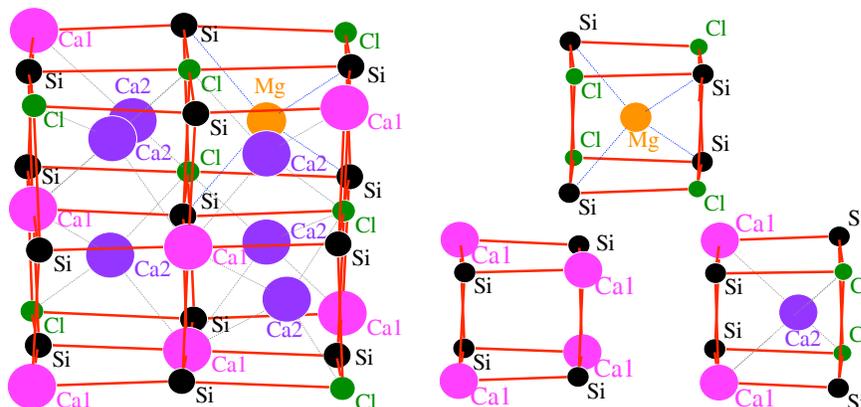


Abbildung 5.8: Aufbau des Kationen-Chlor-Untergitters im Rondorffit; links der Gesamtaufbau; rechts: die Einzelkuben mit den Zentralionen. Der Ca-Si-Cl-Kubus enthält ein Ca-Ion, der Si-Cl-Kubus ein Mg-Ion, der Ca-Si-Kubus ist ungefüllt.

5.1.2 Eu²⁺-Lumineszenz

Das Ca₂SiO₃Cl₂ besitzt eine Lumineszenzbande mit einem Maximum bei 497 nm, das Sr₂SiO₃Cl₂ bei 490 nm (Abb. 5.9). Man erkennt gut die Verschiebung der Lumineszenzbande ins Kurzwellige. Diese beruht auf die größeren Gitterparameter der Sr-Variante gegenüber der Ca-Variante. Die größeren Abstände zwischen Kation und Sauerstoff-Ionen erniedrigen das Kristallfeld um das Eu²⁺-Ion. Dadurch wird wiederum die untere Bandkante der d-Zustände des Eu²⁺-Ion weniger abgesenkt und die Energielücke zwischen den d- und f-Zuständen erhöht sich. Die Folge ist eine kurzwelligere Emission.

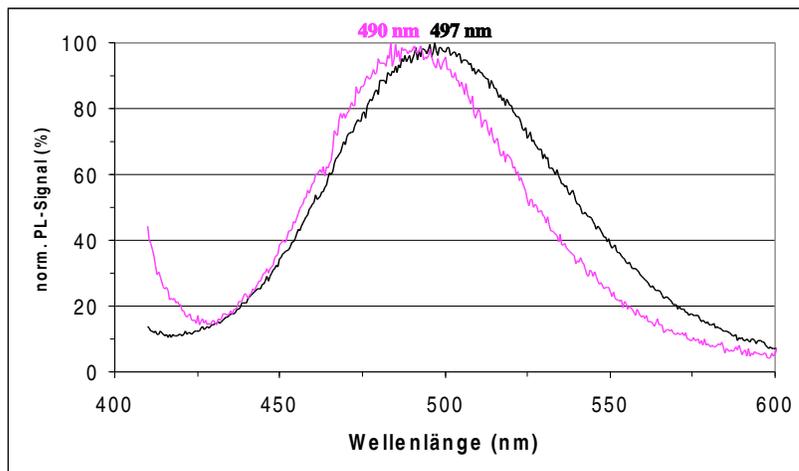


Abbildung 5.9: Emission der EA₂SiO₃Cl₂-Phase; schwarze Kurve: Ca₂SiO₃Cl₂; violette Kurve: Sr₂SiO₃Cl₂-Phase

5.1. CHLOROSILIKATE

Diesen Einfluss der Kationengröße kann man ebenso für das $\text{Sr}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6$ und das $\text{Ba}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6$ beobachten. Ersteres besitzt ein Maximum bei 448 nm, letzteres bei 443 nm (Abb. 5.10). Es fällt jedoch auf, dass die Verschiebung der Emissionsbande bei der Substitution der Erdalkali-Ionen sehr klein ausfällt. Anders als bei den reinen Silikaten beträgt sie für beiden Phasen nur etwa 5 nm.

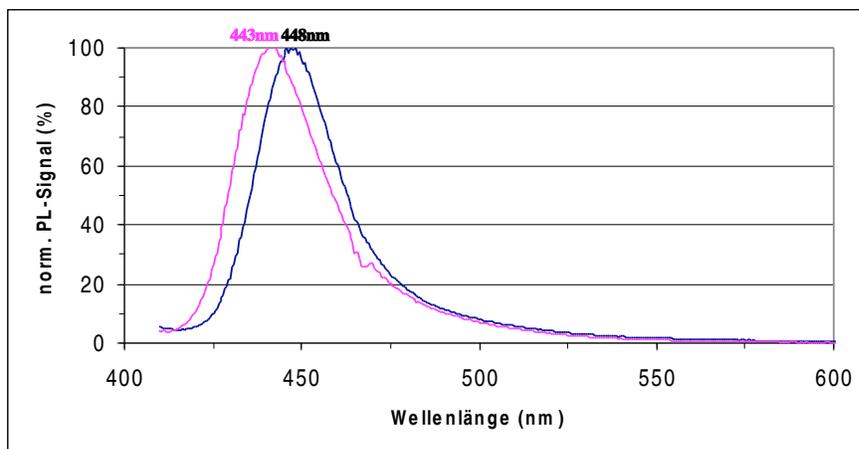


Abbildung 5.10: Emission der $\text{EA}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6$ -Phase; schwarze Kurve: $\text{Sr}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6$; violette Phase: $\text{Ba}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6$

Das $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2$ zeigt dagegen mit 515 nm und wohl einer zweiten Bande bei 540 nm eine weitaus langwelligere Emission (Abb. 5.11), die denen der Orthosilikate entspricht. Die starke Verschiebung der Emission dürfte an der hohen Sauerstoff-Koordinationszahl der beiden Ca-Positionen liegen. Die Erdalkali-Ionen in der $\text{EA}_2\text{SiO}_3\text{Cl}_2$ - und die $\text{EA}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6$ -Phase weisen dagegen sehr chlorhaltige Koordinationen und damit kurzwellige Lumineszenzen auf.

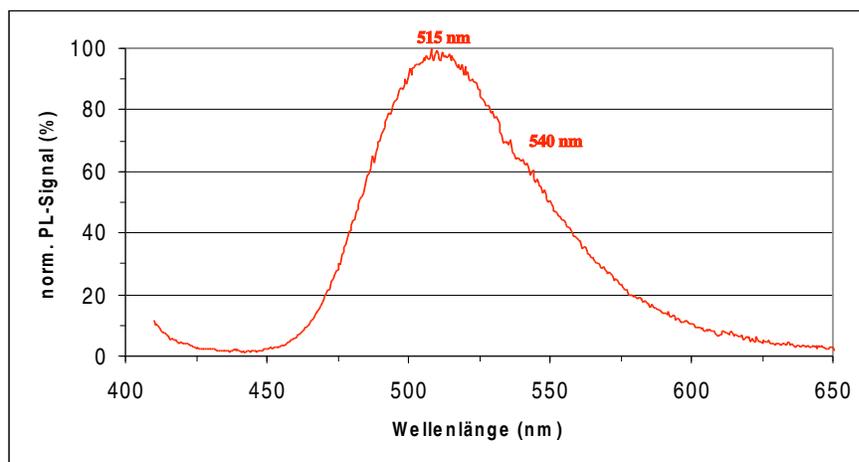


Abbildung 5.11: Emission der $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2$ -Phase. Die Form der Lumineszenzbande lässt auf eine zweite Bande mit einem Maximum bei 540 nm schließen.

Diese hohe Sauerstoffkoordination tritt auch beim Rondorfit auf, welcher mit einem Maximum von etwa 510 nm ebenfalls eine recht langwellige Lumineszenz aufweist (Abb. 5.12). Durch die niedriger Ladung der Cl-Ionen erniedrigt sich das Kristallfeld um das Kation. Das unterste Niveau der d-Orbitale im Eu^{2+} erniedrigt sich nicht so stark wie bei einer O^{2-} -Koordination und die Energielücke zwischen den d-Zuständen und f-Zuständen der Elektronen wird größer. Die Emission der Phase mit chlorreichen Koordinationspolyeder ist daher kurzwelliger als die mit sauerstoffreiche Koordinationspolyedern (siehe auch Kapitel 6).

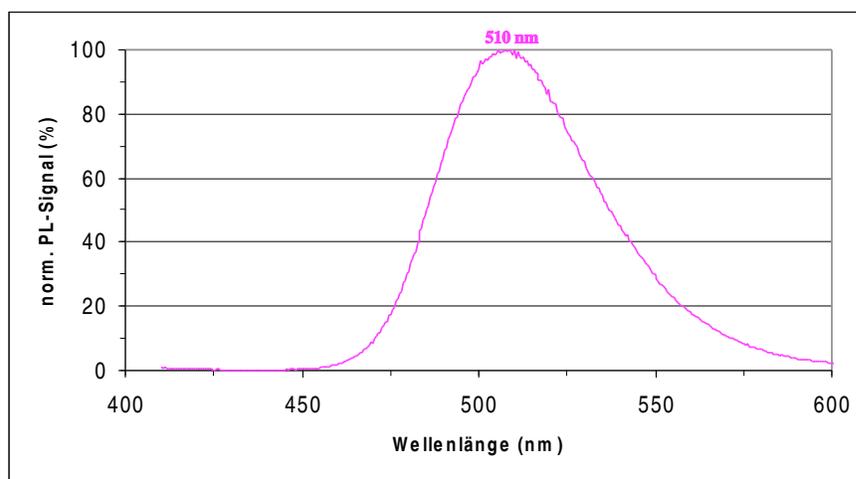


Abbildung 5.12: Emission des Rondorfit $\text{Ca}_8\text{MgSi}_4\text{O}_{16}\text{Cl}_2$

Winkler et al. [117] berichten von weiteren Chlorosilikatverbindungen, so von $\text{Ca}_{10}[\text{Si}_2\text{O}_7]_3\text{Cl}_2$, $\text{Sr}_5[\text{Si}_2\text{O}_7]\text{Cl}_4$ und $\text{Ba}_7[\text{Si}_2\text{O}_7]\text{Cl}_8$. Diese Strukturen konnten jedoch weder durch Syntheseversuche bestätigt werden noch konnten Strukturdaten für diese Phasen gefunden werden.

5.2 Sione und Sialone

Der zusätzliche Einbau von Stickstoff-Ionen in Silikate und Alumosilikate führt zu den beiden wichtigen Gruppen der Sione und Sialone. Als Sione werden die Phasen bezeichnet, die ein Netzwerk aus SiNO-Tetraeder enthalten. Die Sialone besitzen zusätzlich noch Aluminium in ihrer Zusammensetzung. In ihnen treten zusätzlich AlNO-Tetraeder auf. Die Sialon-Phasen haben oft keine stöchiometrische Zusammensetzung, sondern existieren in einem bestimmten Bereich. Dieser läßt sich häufig als eine Substitutionsmischreihe ansehen, in der jeweils ein Silizium- und ein Stickstoff-Ion durch ein Aluminium- und ein Sauerstoff-Ion ersetzt werden. Für die Terminologie der bis dato bekannten Phasen im Sialon-System wurde von der IUPAC 1999 eine Empfehlung herausgegeben[52]. Im Folgenden werden nur die Phasen-Gruppen (Tab. 5.2) aufgeführt, die in den untersuchten Mischsystemen auftraten.

Phase	Nr.	RG	a	b	c	α	β	γ
α -Si ₃ N ₄ [5]	159	P3 ₁ c	7,75	7,75	5,62	90°	90°	120°
Ca _{0,67} Si ₁₀ Al ₂ N _{15,3} O _{0,7}	159	P3 ₁ c	7,84	7,84	5,70	90°	90°	120°
β -Si ₃ N ₄ [105]	173	P6 ₃	7,60	7,60	2,91	90°	90°	120°
Si ₅ AlN ₇ O [54]	173	P6 ₃	7,61	7,60	2,93	90°	90°	120°
Si ₂ N ₂ O [9]	36	Cmc2 ₁	8,84	5,47	4,84	90°	90°	90°
Si _{1,6} Al _{0,4} N _{1,6} O _{1,4} [70]	36	Cmc2 ₁	8,91	5,50	4,86	90°	90°	90°
Sr ₂ Si ₁₀ Al ₂ N ₁₀ O ₄ [102]	44	Imm2	8,28	9,58	4,92	90°	90°	90°
Ba ₂ Si ₁₀ Al ₂ N ₁₀ O ₄ [23]	44	Imm2	8,23	9,66	4,91	90°	90°	90°
Sr ₂ SiAl ₂ N ₂ O ₃ [66]	19	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	7,90	11,35	4,92	90°	90°	90°
CaSi ₂ N ₂ O ₂ [97]	4	P2 ₁	7,34	13,66	10,48	90°	102,04°	90°
EuSi ₂ N ₂ O ₂ [98]	1	P1	7,10	7,24	7,25	88,69°	84,77°	75,84°
SrSi ₂ N ₂ O ₂ [99]	1	P1	7,08	7,23	7,26	88,77°	84,73°	75,91°
SrSi ₂ N ₂ O ₂		P	13,92	9,83	7,32	90°	85,4°	90°
Ca ₂ Si ₅ N ₈ [95]	9	Cc	14,35	5,61	9,68	90°	112,06°	90°
Sr ₂ Si ₅ N ₈ [96]	31	Pmn2 ₁	5,71	6,82	9,34	90°	90°	90°
Eu ₂ Si ₅ N ₈ [48]	31	Pmn2 ₁	5,71	6,82	9,33	90°	90°	90°
Ba ₂ Si ₅ N ₈ [96]	31	Pmn2 ₁	5,78	6,96	9,39	90°	90°	90°

Tabelle 5.2: Zellparameter der in dieser Arbeit untersuchten Sione und Sialone; für die SrSi₂N₂O₂-Phase wurde zusätzlich die monokline Überstruktur angegeben, die experimentell bestätigt werden konnte. Die Strukturdaten für das Ca- α -Sialon aus [53].

5.2.1 Strukturen

α -Si₃N₄ und α -Sialon

Das α -Si₃N₄ ist die Hochtemperaturphase des Siliziumnitrids. Zu ihr wandelt sich die β -Modifikation oberhalb 1300°C um. Auch hier können die Si-Ionen durch Al-Ionen substituiert werden, wenn gleichzeitig zur Ladungskompensation N-Ionen durch O-Ionen ausgetauscht werden. Die dadurch entstehenden Sialone haben die gleiche Struktur wie das α -Si₃N₄ und werden deshalb als α -Sialone bezeichnet.

Die Struktur des α -Si₃N₄ besteht aus zweizähligen Si-N-Ketten, die auf zwei Weisen miteinander zu einem Netzwerk verknüpft sind (Abb. 5.13). Der erste Typus verbindet jeweils drei Ketten miteinander. Dabei teilen sich drei SiN₄-Tetraeder dreier Ketten ein Stickstoff-Ion (N3 bzw. N4) miteinander. Der zweite Typus verknüpft immer zwei Tetraeder der einen Kette mit einem der Nachbarkette (N1 bzw. N2). In der Struktur kommt es zur Ausbildung von zwei Siliziumplätzen. Die eine Hälfte der Zweierketten (Si2) ist nur über eine Verknüpfungen des ersten Typus (N4) mit zwei Nachbarketten verbunden, während die andere Hälfte der Zweierketten (Si1) von zwei solcher Kettenverknüpfungen (N3) umgeben ist. Zwischen drei Ketten der letzteren Siliziumnitridkette (Si1) existieren zwischen den verknüpfenden Stickstoff-Ionen (N3) große Lücken. Die Lücken können im Falle des strukturgleichen α -SiAlONs zur Füllung mit kleinen Kationen wie z.B. Li, Mg, Ca, Y oder Lanthaniden mit der Ordnungszahl größer 58 [43] dienen. Es lässt sich bis zu einem Anteil von $x = 2$ in die Summenformel $M_xSi_{12-m-n}Al_{m+n}O_nN_{16-n}$ einbauen. Dabei werden z.B. zwei Si-Ionen durch zwei Al- und einem Ca-Ion ersetzt. Andere größere Ionen wie Sr oder zweiwertiges Europium können nur als Zudotierung eingebaut werden und bilden rein keine α -Sialon-Phase aus. Für Kationen-Werte zwischen $x = 0 - 0,3/0,5$ existiert eine Mischungslücke [73]. Das in das α -Sialon eingebaute Ion ist zehnfach in Form eines zweifach überkappten Kubus koordiniert.

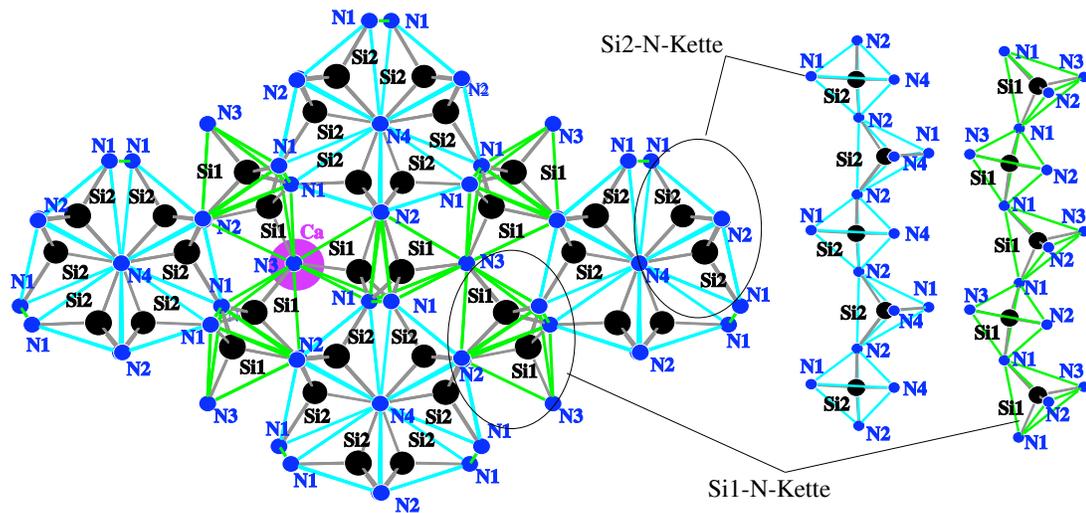


Abbildung 5.13: Aufbau des α -Si₃N₄; links: die Verknüpfung der rechts abgebildeten Zweiereinfachkette. Die N1 und N2-Ionen verknüpfen jeweils zwei, die N3- und N4-Ionen jeweils drei Ketten miteinander. In der Lücke, zwischen den Si1-Ketten (grün) und den N3-Ionen können kleinere Ionen, wie z.B. das Ca-Ion eingebaut werden. Die Struktur besteht aus zwei Zweiereinfachketten

β -Si₃N₄ und β -Sialon

Das β -Si₃N₄ ist die Niedertemperaturform des Siliziumnitritids. Im β -Si₃N₄ können jeweils ein Silizium- und ein Stickstoff-Ion aus dem Gitter durch ein Aluminium- und ein Sauerstoff-Ion substituiert werden. Dies lässt sich unter entsprechend der Summenformel Si_{6-x}Al_xN_{8-x}O_x bis zu einem Formelanteil x= 4 durchführen [43]. Unter bestimmten Temperaturen ist die Substitution auch bis zu x-Werten von 4,2 [52] möglich. Das dadurch entstehende Sialon wird aufgrund seiner Strukturähnlichkeit mit β -Si₃N₄ als β -Sialon bezeichnet. Zur Struktur siehe Anhang.

Si₂N₂O, Sinoit oder O-Phase

Die Verbindung Si₂N₂O ist in ihrer Reinform thermodynamisch instabil und kann nur bei hohen Temperaturen unter Zugabe von Aluminium erhalten werden. Doch selbst in diesem Fall tritt sie meist nicht phasenrein auf [38]. Zur Struktur siehe Anhang.

S-Phase, EA₂(Si,Al)₁₂(N,O)₁₆O₂

Die S-Phase ist strukturell mit der O-Phase verwandt. Sie existiert für das Strontium- wie das Barium-System. Die Summenformel lautet EA₂Si_{12-x}Al_xN_{16-y}O_{2+y}.

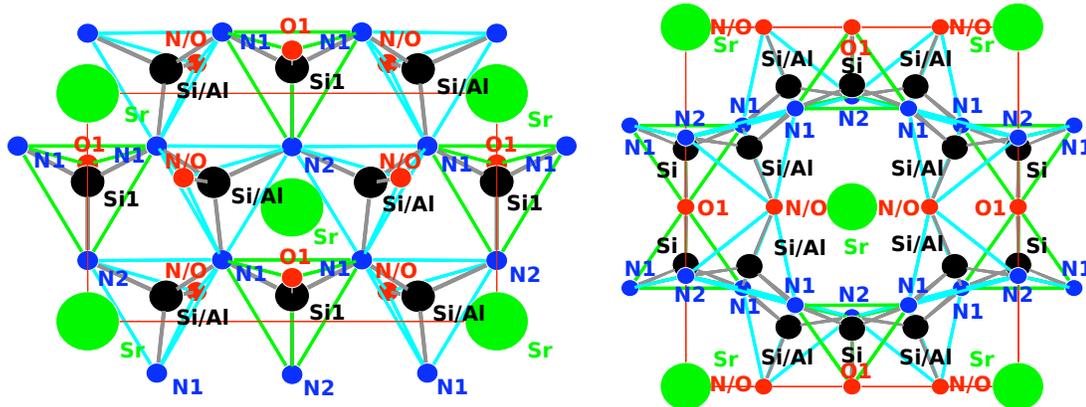


Abbildung 5.14: Aufbau der S-Phase; links: Blick auf eine hexagonale Si₂N₂O-Schicht mit orthorhombisch innenzentrierter Sr-Zelle die Tetraeder, die aus der Bildebene zeigen, wurden grün markiert. Man erkennt die Anordnung in Zweiereinfachketten; rechts Blick entlang der Schichten und auf die Verknüpfung zweier Schichten; die Bezeichnung N/O und Si/Al deutet an, dass an dieser Stelle N durch O bzw. Si durch Al substituiert werden kann

Für diese Phase bilden sich hexagonale SiN-Schichten aus (5.14). Mittels der Sauerstoff-Ionen und der restlichen Stickstoff-Ionen, deren Verhältnis vom Grad der AlO-Substitution des SiN abhängt, sind die Schichten zu einem dreidimensionalen Netzwerk verbunden. Gegenüber der Si₂N₂O-Phase (zur Struktur siehe Anhang) unterscheidet sich die S-Phase durch die Symmetrie der Schichtverknüpfung. Die O/N-Ionen einer Kette von verknüpften Dreieringen zeigen in eine Richtung und knüpfen somit an die entsprechende Nachbarschicht an. Dadurch entstehen auf der von den Tetraederspitzen abgewandten Seite der Si₂N₂O-Schichten größere Lücken, die von Strontium oder Barium-Ionen besetzt werden können. Die Erdalkali-Ionen bilden für sich wiederum ein raumzentriertes orthorhombisches Gitter aus. Sie sind zehnfach, von sechs Stickstoff- und im besten Fall von vier Sauerstoffionen koordiniert. Die sechs Stickstoffionen

bilden ein langesgezogenes trigonales Prisma, auf dessen halber Höhe die Sauerstoff-Ionen das EA-Ion quadratisch umgeben.

$\text{CaSi}_2\text{N}_2\text{O}_2$

Als eine weitere mit dem $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ verwandte Phase findet man das $\text{CaSi}_2\text{N}_2\text{O}_2$. Die Phase besteht wie die vorangegangenen Strukturen aus hexagonalen $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ -Schichten (Abb. 5.15), die jedoch im Gegensatz zu den anderen Phasen nicht zu Silikatgerüsten verbunden sind, sondern als getrennte Schichten vorliegen. Auch die Calcium-Ionen formen hexagonale Schichten. Sie sind ähnlich dem Sanbornit wellenförmig verzerrt, wodurch die eine Hälfte der Ca-Ionen (Ca1, Ca2, Ca3) zur oberen Schicht und die andere Hälfte der Ca-Ionen (Ca4, Ca5, Ca6) zur unteren Schicht hin orientiert sind. Die Calcium-Schichten (A) und die $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}_2$ -Schichten (B) bilden, da sie zwei um 180° gedrehte Schichtpositionen einnehmen können, eine Schichtung in der Abfolge A-B-A'-B'-A aus (Abb. 5.16).

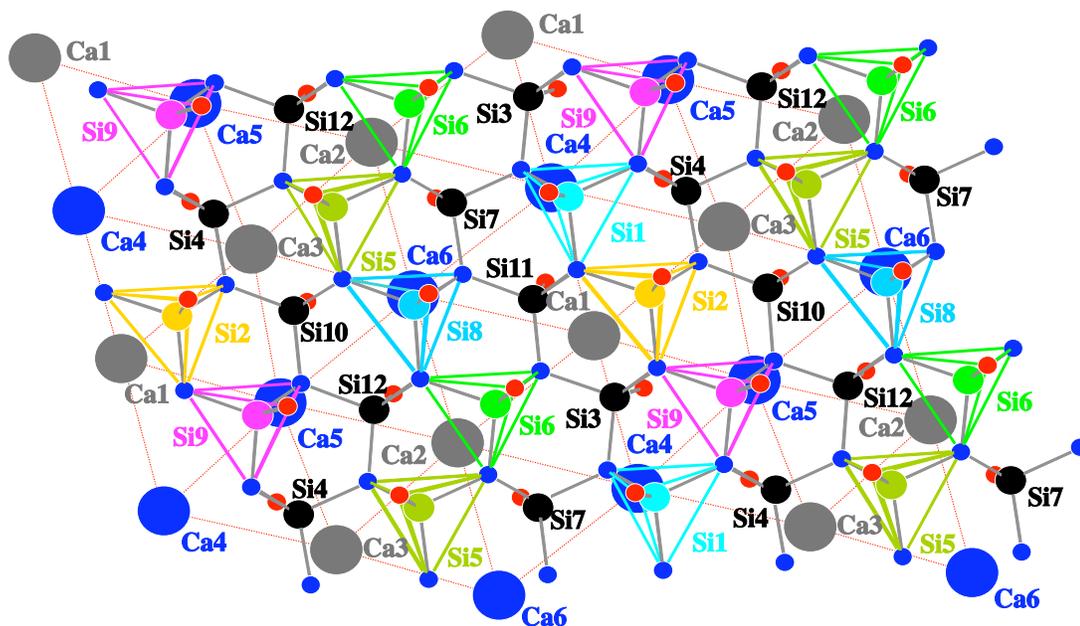
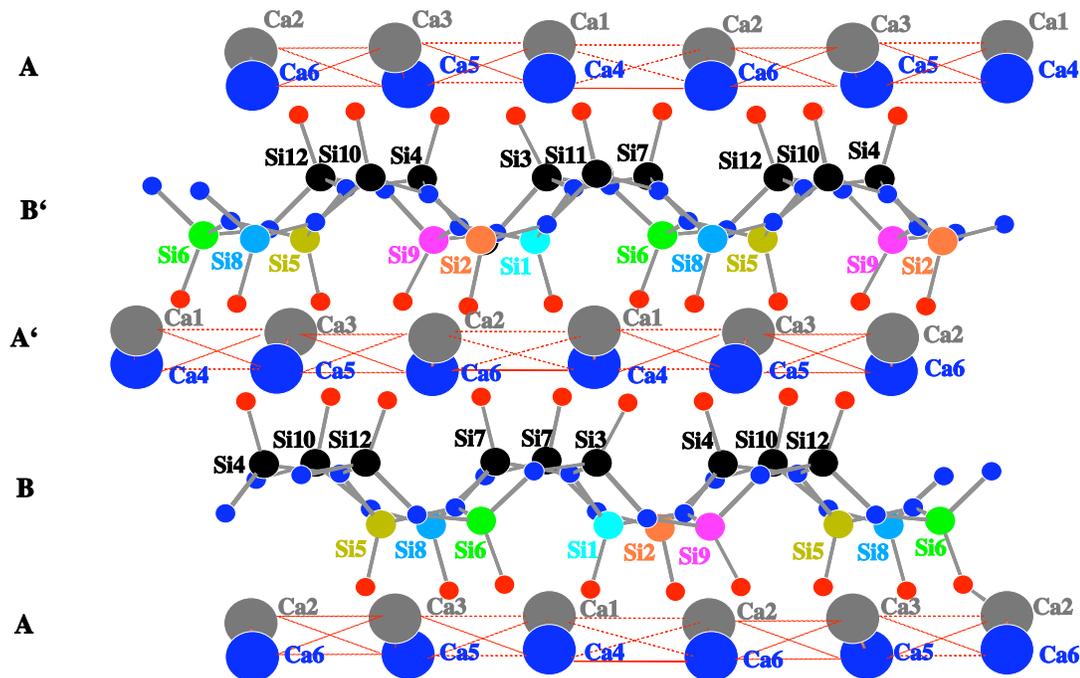


Abbildung 5.15: Ausrichtung der Ca- und $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}_2$ Schichten; die farbig markierten Tetraeder zeigen aus der Bildebene, die Ca-Positionen 1 bis 3 zeigen in Richtung der $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ -Schicht

In der $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}_2$ -Schicht zeigen die Sauerstoff-Spitzen (Abb. 5.15) entlang einer Dreierein-fachkette der Form 2-3-2-3 in eine Richtung. Zum anderen sind die Calcium-Ionen entlang einer Linie (Ca1, Ca2, Ca3 bzw. Ca4, Ca5, Ca6) zu jeweils einer der benachbarten $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}_2$ -Schicht ausgerichtet. Da jedoch der Verlauf der gleich orientierten Ca-Linien senkrecht zu den gleich ausgerichteten $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ -Tetraeder verläuft, erhält man zwölf verschiedene Silizium- und sechs unterschiedliche Calcium-Positionen. Alle sechs Ca-Plätze sind siebenfach umgeben. Die sechs umgebenden Sauerstoff-Ionen bilden ein trigonales Prisma, das an einer Seite von einem Stickstoff-Ion überkappt ist.

Abbildung 5.16: Vollständige Abfolge der Ca- und $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}_2$ -Schichten

$\text{SrSi}_2\text{N}_2\text{O}_2$

Der Aufbau des $\text{SrSi}_2\text{N}_2\text{O}_2$ ähnelt dem des $\text{CaSi}_2\text{N}_2\text{O}_2$. Der Unterschied liegt zum einen im Schichtaufbau (Abb. 5.17). Es kommt nur zu einer Schichtabfolge A-B-A. Zum anderen unterschied sich die Ausrichtung der Silikattetraederspitzen von der Ca-Variante (Abb. 5.18). Beim $\text{SrSi}_2\text{N}_2\text{O}_2$ weisen immer die Spitzen einer Zweiereinfachketten und nicht wie beim Ca-Sion einer Dreiereinfachkette in eine Richtung. Die benachbarten Ketten zeigen in die Gegenrichtung. Aufgrund der Zweierperiode erhält man in diesem Fall nur acht unterschiedliche Si- und vier unterschiedliche EA-Positionen. Diese sind wie bei Sr-Sion wiederum siebenfach in Form eines trigonalen Sauerstoffprismas mit einer von Stickstoff überkappten Seitenfläche umgeben.

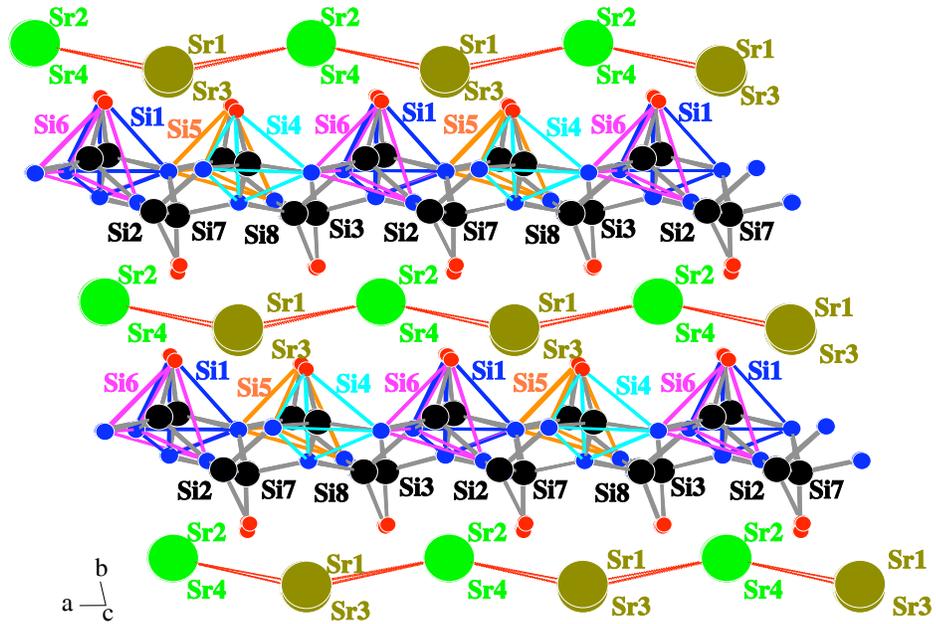


Abbildung 5.17: Schichtabfolge der $\text{SrSi}_2\text{N}_2\text{O}_2$ -Phase.

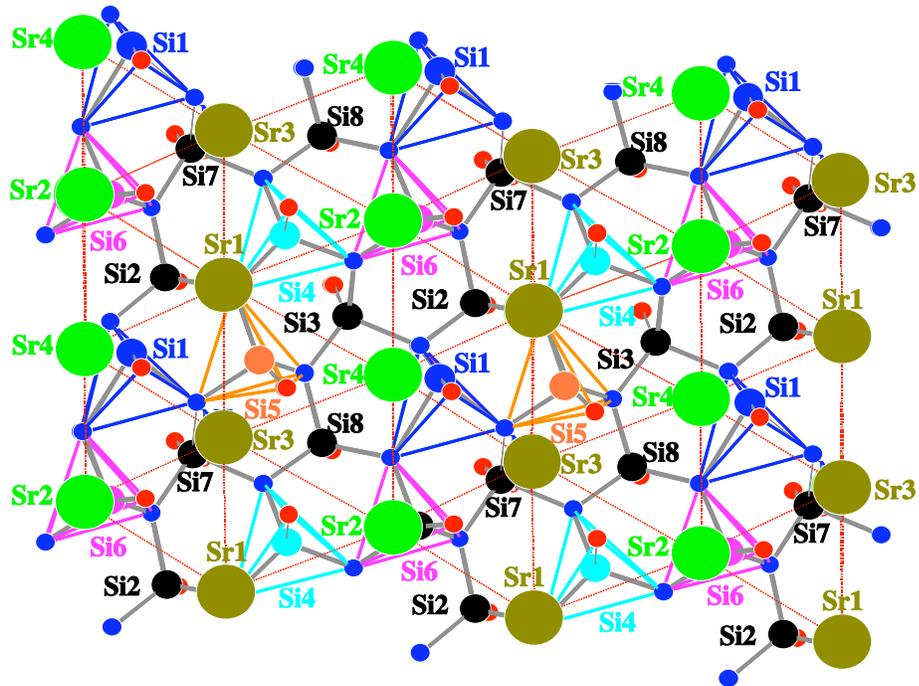


Abbildung 5.18: Blick auf die Schichten des $\text{SrSi}_2\text{N}_2\text{O}_2$. Die Tetraeder die aus der Bildebene zeigen, wurden farblich markiert; die Sr-Positionen 1 und 3 zeigen zu den $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}_2$.

SrAl₂SiN₂O₃

Die SrAl₂SiN₂O₃-Struktur besteht aus Strontiumschichten und zu einem Netzwerk verknüpfte Silikat- und Aluminat-Ketten. Auch diese Sialon-Phase besitzt keine feste Stöchiometrie. Die Silizium- und Stickstoff-Ionen lassen sich bis zu einem bestimmten Maße durch Aluminium und Sauerstoff-Ionen ersetzen. Für die Beschreibung der Struktur wird die in der Literatur [66] angegebene Stöchiometrie gewählt.

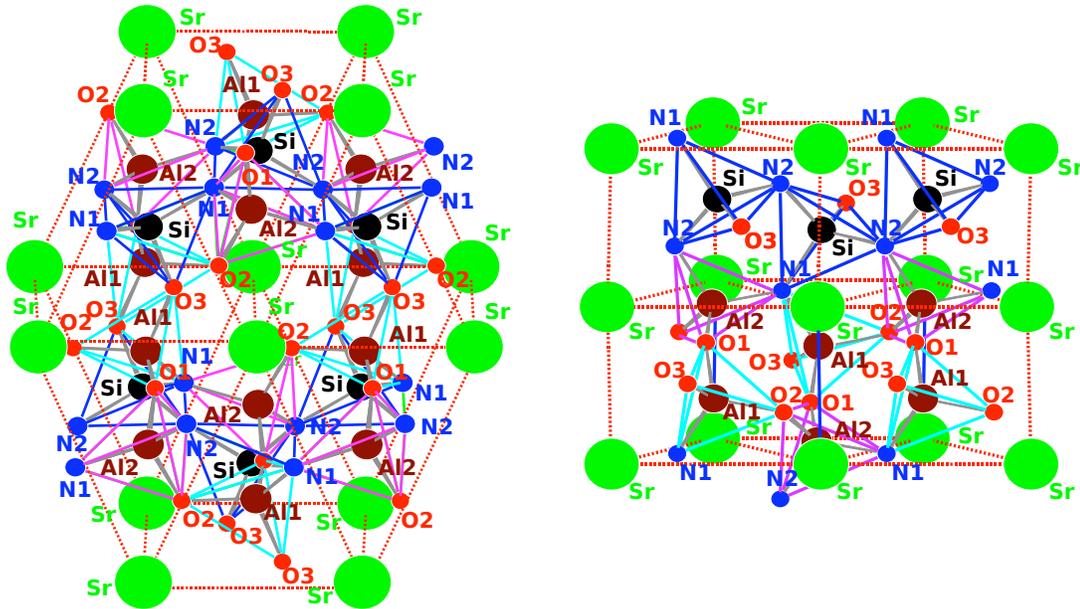


Abbildung 5.19: Aufbau der SrAl₂SiN₂O₃-Phase; links: Blick auf die verzerrten hexagonalen Schichten unter einem Winkel von 15°; rechts: Blick auf die Ketten; die Wellenform der Sr-Schicht verläuft senkrecht zur Bildebene

Die Sr-Ionen bilden ein orthorhombisches Gitter, das als wellenförmig verzerrtes hexagonales Gitter angesehen werden kann (Abb. 5.19). Parallel zu den Strontiumschichten verlaufen ähnlich dem Sanbornit Zweiereinfachketten, die jedoch miteinander zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft sind.

Die Silizium-Tetraeder sind als Zweiereinfachketten angeordnet, die zwischen den Sr-Schichten verlaufen. Jedes Si-Ion ist von drei Stickstoff- und einem Sauerstoff-Ion umgeben. Die Aluminiumtetraeder bilden Zweierdoppelketten. In dieser gibt es zwei verschiedene koordinierte Aluminium-Ionen. Das erste (Al1) ist von drei Sauerstoff-Ionen und einem Stickstoff-Ion umgeben und befindet sich wie die Silizium-Tetraeder zwischen den Sr-Schichten. Das zweite Aluminium-Ion (Al2) wird von je zwei Sauerstoff- und zwei Stickstoff-Ionen koordiniert und ist in den Sr-Schichten gelegen. Das Sr-Ion ist neunfach, von sechs Sauerstoff- und drei Stickstoff-Ionen koordiniert. Dabei bilden fünf der Sauerstoff-Ionen mit einem Stickstoff-Ion ein trigonales Prisma, das an zwei Seitenflächen von Stickstoff-Ionen und an der Sauerstoff-Deckfläche zusätzlich von einem Sauerstoff-Ion überkappt ist.

5.2.2 Eu^{2+} -Lumineszenz

Ca- α -Sialon

Ca- α -Sialon-Probe bildet ein Lumineszenzmaximum bei 583-603 nm [118] aus.

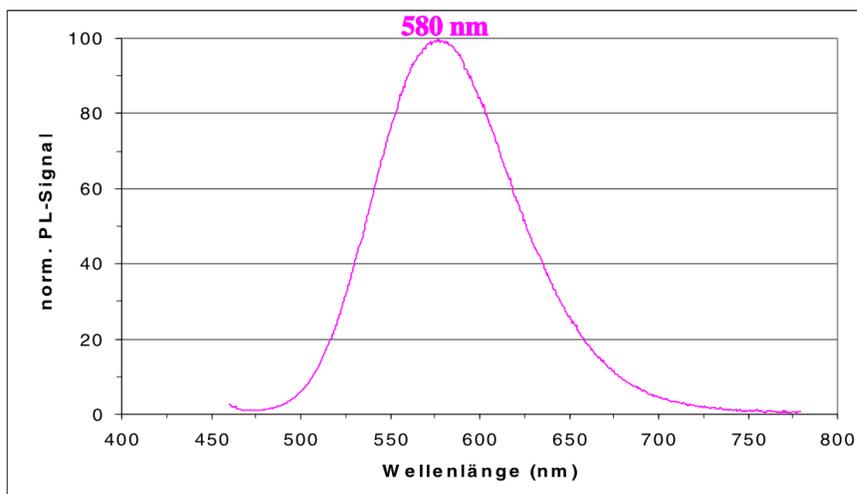


Abbildung 5.20: Eu^{2+} -Lumineszenz einer Ca-Sialon-Probe

Eu-dotiertes β -Sialon

Hirosaki et al. berichten von einer bei 535 nm grünen Lumineszenzbande eines Eu^{2+} dotierten β -Sialons [45]. Der Europium-Gehalt liegt bei 2,55 Gew%. Die im Laufe dieser Arbeit synthetisierte Probe weist eine Emission bei 515 nm auf. Nun stellt sich die Frage, wie das Europium-Ion in seiner zweiwertigen Form eingebaut werden kann. Diese Frage ist auch deswegen berechtigt, da Eu^{2+} -Ionen aufgrund ihrer Ionengröße nicht reine α -Sialone bilden können [43]. Wie wäre also der Einbau in die β -Sialone möglich? Denkbar wäre eine Positionierung zwischen den Ringen (siehe Anhang). Es lässt sich jedoch auch eine andere, plausiblere Erklärung für die Emission finden: Das Europium ist in eine Nebenphase eingebaut. Im XRD-Spektrum von Hirosaki zeigen sich einige nicht indizierte Linien. Welche Phase lässt sich aus der Darstellung nicht bestimmen. Es könnte sich um die S-Phase aber auch um die $\text{SrAl}_2\text{SiN}_3\text{O}_2$ -Phase handeln. Beide weisen Lumineszenzen auf, die in diesen Lumineszenzbereich fallen. Durch den annähernd gleichen Ionen-Radius zum Sr-Ion wäre eine Bildung denkbar. So bildet das zweiwertige Europium für die Orthosilikate, die $\text{EASi}_2\text{N}_2\text{O}_2$ -Phase und die $\text{EA}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ Phasen, die den Sr-Phasen in diesen Systemen entsprechen.

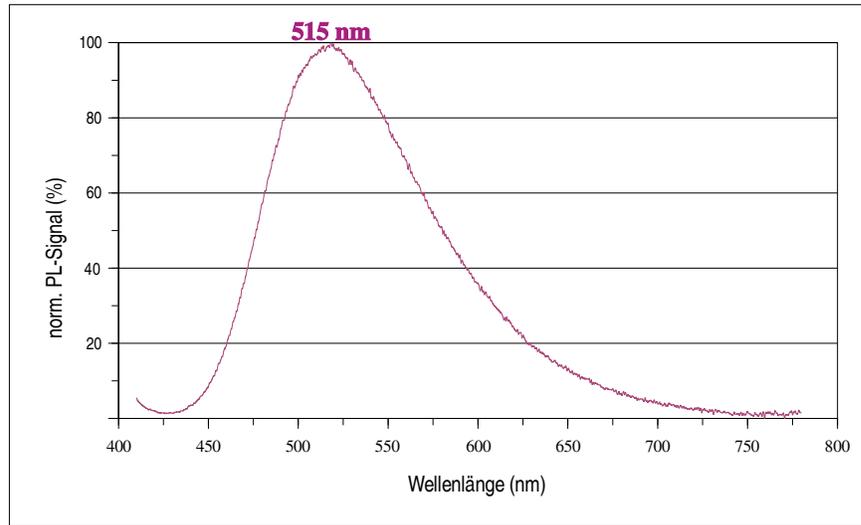


Abbildung 5.21: Eu^{2+} -Lumineszenz einer Eu dotierten Sialon-Probe

$\text{SrAl}_2\text{SiN}_2\text{O}_3$

Die Emission dieser Phase hängt stark vom Stickstoffgehalt der Probe ab, die dadurch die Koordination des Europium-Ions beeinflusst. Sie kann von 480 bis 540 nm reichen (Abb. 5.22).

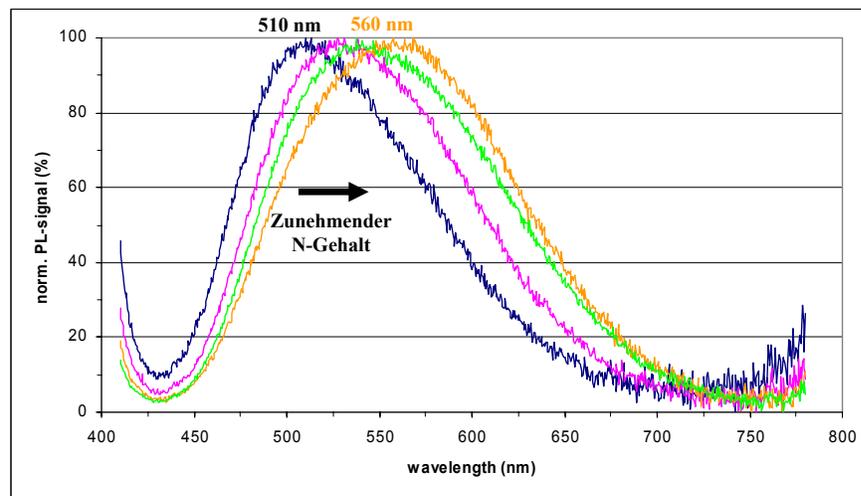


Abbildung 5.22: Eu^{2+} -Lumineszenz des $\text{SrAl}_2\text{SiN}_2\text{O}_3$ mit unterschiedlichen N-Gehalten

Jörg Meyer [77] simulierte die Emissionsbanden dieser Phase mit unterschiedlichem N-Gehalten. Er erhält beispielsweise für die Verbindung mit der Stöchiometrie $\text{SrAl}_2\text{SiN}_2\text{O}_3$ eine Bande mit einem Maximum bei etwa 480 nm, für die Stöchiometrie $\text{SrSi}_2\text{AlO}_2\text{N}_3$ ein Maximum bei 510 nm und für die Stöchiometrie $\text{SrSi}_3\text{N}_4\text{O}$ ein Maximum bei 540 nm. Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Sialon-Proben (siehe Kapitel 5.2.5) mit $\text{SrAl}_2\text{SiN}_2\text{O}_3$ -Phase zeigen bei 254 nm Anregungswellenlänge Emissionsmaxima von 485 bis 530 nm. Für Anregungslicht von 400 nm ergeben sich um 5 nm ins Langwellige verschobene Banden. Die Lumineszenzdaten

bestätigen gut die theoretischen Untersuchungen von Meyer.

S-Phase, $\text{EA}_2(\text{Si,Al})_{12}(\text{N,O})_{16}\text{O}_2$

Die Barium-Variante der S-Phase weist in den synthetisierten Proben ein Emissionsmaximum auf, das von 515 bis 525 nm variiert (Abb. 5.23). Esmailzadeh [23] gibt ein breites grünes Maximum bei 500 nm an. Doch scheint für die Literaturprobe eine zusätzliche Fremdphase vorzuliegen. Die Strontium-Phase dürfte ein Maximum in einem längerwelligeren Bereich besitzen. Leider konnte sie jedoch nicht rein erhalten werden. Meist tritt sie in Begleitung der $\text{SrAl}_2\text{SiN}_2\text{O}_3$ -Phase auf, die ihr Emissionsmaximum ebenfalls im grünen Emissionsbereich besitzt.

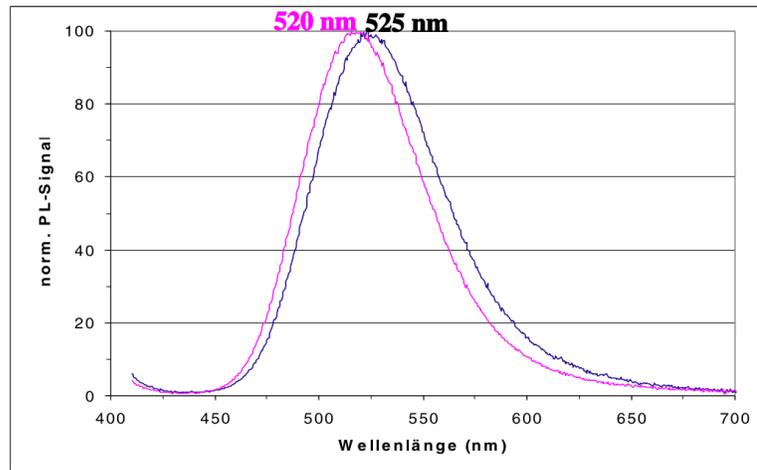


Abbildung 5.23: Eu^{2+} -Lumineszenz der Ba-S-Phase

Die $\text{EASi}_2\text{N}_2\text{O}_2$ -Phase

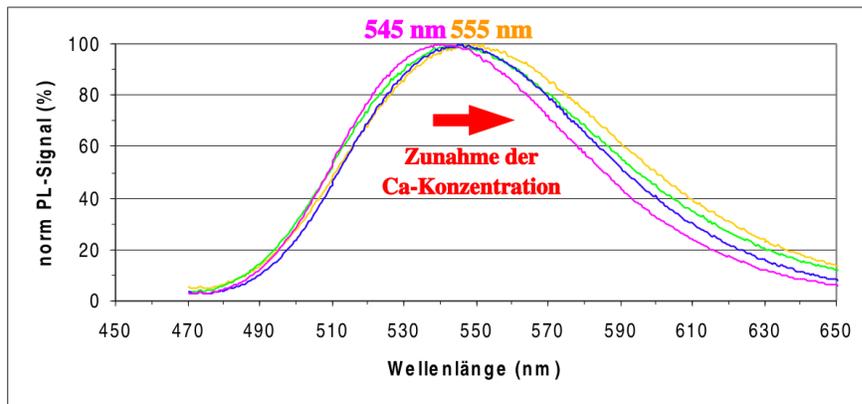


Abbildung 5.24: Eu^{2+} -Lumineszenz des $(\text{Sr, Ca})\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}_2$ -Systems

Das $\text{CaSi}_2\text{N}_2\text{O}_2$ emittiert bei einem Lumineszenzmaximum von 555 nm (Abb. 5.24). Mit dem $\text{SrSi}_2\text{N}_2\text{O}_2$ bildet es ein homogenes Mischsystem. Die Emissionbande verschiebt sich kon-

tinuierlich bis zu einem Maximum bei 535 nm für das $\text{SrSi}_2\text{N}_2\text{O}_2$. Die $\text{BaSi}_2\text{N}_2\text{O}_2$ weist ein Emissionsmaximum bei 498 nm auf.

5.3 Kapitelzusammenfassung

In den Chlorosilikaten bilden die Chlor-Ionen eigene Struktureinheiten aus. Dies führt zu anderen Strukturen als bei den reinen Silikaten. Nur die $\text{EA}_2\text{SiO}_3\text{Cl}_2$ -Phase ähnelt in Ansätzen der Struktur des Ackermanits. Für die Chlorosilikate bilden sich meist tetragonale Symmetrieelemente heraus, während die reinen Silikate meist eher hexagonal sind. So findet man bei der $\text{EA}_2\text{SiO}_3\text{Cl}_2$ -Phase Viererringe, während es im Pseudowollastonit Dreiering sind. In der $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2$ -Phase entdeckt man Schichten, die aus tetragonalen Einheiten bestehen. Die meisten reinen EA-Silikate basieren dagegen auf hexagonalen Schichten. Einzig die $\text{EA}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6$ -Phase ist ebenfalls aus hexagonalen Schichten aufgebaut. Die Cl-Ionen nehmen zumeist dieselbe Positionen wie die SiO_4 -Tetraeder ein. Nur im Rondorfit entspricht der Lage eines Chlorid-Ions eine Ca-Position. Die Silikattetraeder liegen in den Chlorosilikaten meist isoliert vor. Die Koordinationen der Erdalkali-Ionen weisen Zahlen von maximal neun, im Schnitt von acht auf. Damit begünstigen die Cl-Ionen im Gegensatz zu den Al-Ionen wohl eher niedrig koordinierte EA-Positionen.

Generell weisen alle Chlorosilikate im Vergleich zu den reinen Chloriden ein relativ langwelliges Lumineszenzmaximum auf. Nach eigenen Messungen, welche sich in etwa auch mit der Literatur ([18]) decken, besitzt das CaCl_2 ein Maximum bei etwa 420 nm, das SrCl_2 bei etwa 410 nm und das BaCl_2 bei etwa 400 nm. Diese Lumineszenzen liegen im violetten Wellenlängenbereich. Die Emissionen der Chlorosilikate findet sich jedoch im blauen Bereich ($\text{EA}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6$ -Phase), blaugrünen Bereich ($\text{EA}_2\text{SiO}_3\text{Cl}_2$ -Phase) oder sogar im grünen Bereich ($\text{EA}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2$ -Phase und Rondorfit) wieder. Dies weist auf den starken Einfluß hin, den die Sauerstoff-Ionen in diesen Verbindungen auf die Europium-Koordination haben. Die Erdalkali-Ionen der grün emittierenden Phasen besitzen daher auch die sauerstoffreichsten Koordinationspolyeder.

Die Strukturen der Sione und Sialone bilden überwiegend dreidimensionale Netzwerke aus. Nur die $\text{EASi}_2\text{N}_2\text{O}_2$ -Phase besteht aus Schichten. Nitridosilikat-Strukturen mit kleineren Silikateinheiten existieren nicht. Doch lassen sich die Netzwerke und Schichten mittels verknüpfter Silikatketten und -ringen genauer charakterisieren. Die N-Ionen sind meist mit drei Al- und oder Si-Ionen verknüpft, doch findet man auch nur zweifach verknüpfte. Die Koordinationspolyeder entsprechen in der Form meist denen der reinen Silikate. Nur die S-Phase weist eine ungewöhnlichere Form auf.

Die Lumineszenzen der Sione und Silaone liegen zu meist im grünen bis orangenen Wellenlängenbereich. Grundsätzlich liegen die Emissionen deutlich kurzwelliger als die der Nitridosilikate, worauf auf einen großen Einfluss der Sauerstoff-Ionen auf die Lumineszenzeigenschaften geschlossen werden kann. Betrachtet man die Koordinationspolyeder der $\text{EASi}_2\text{N}_2\text{O}_2$ - und der $\text{SrAl}_2\text{SiN}_2\text{O}_3$ -Phase, so findet man einen hohen Sauerstoffanteil in ihren EA-Koordinationspolyedern. Für die anderen Sialonphasen gilt ähnliches.

Der zusätzliche Einbau von fremden Anionen in die EA-Silikate führt zu zwei Einflussgrößen auf die Eu^{2+} -Lumineszenz. Zum einen begünstigen sie im Falle des Chlor-Ions gewisse Koordinationen. Zum anderen wird durch den Ionenanteil in den Koordinationspolyedern die Lumineszenzlage beeinflusst.

Kapitel 6

Strukturelle Einflüsse auf die Eu^{2+} -Lumineszenz

In diesem Kapitel sollen nun die Ergebnisse grundlegend ausgewertet werden. Für die Untersuchungen wurden nur die Lumineszenzspektren herangezogen, da die genaue Lage der Absorptionsbandenmaxima für die untersuchten Leuchtstoffe nicht gut genug bestimmt werden konnten. Man muss daher im Folgenden eine gewisse Unsicherheit aufgrund der unbekanntenen Stokes-Verschiebung zur absoluten Beurteilung der Ergebnisse berücksichtigen.

Die Eu^{2+} -Ionen besitzen halbgefüllte 4f-Orbitale. Eine Anregung eines Elektrons kann nur in die 5d-Zustände erfolgen. Die d-Orbitale des Eu^{2+} -Ions unterliegen jedoch im Gegensatz zu den f-Orbitalen stark den Einflüssen der Kristallumgebung des Wirtsgitters, weshalb die Lage der Energiezustände stark variieren kann. Die Beschreibung des Kristallfeldeinflusses lässt sich mit der Kristallfeldtheorie durchführen. Sie gilt für ungebundene Elektronen. Gebundene Elektronen lassen sich mit dem Molekülorbitalmodell, das im Festkörper zum Bändermodell führt beschreiben. Beide Modelle, das Kristallfeldmodell wie die Molekülorbitalmodell, sollen im Folgenden für die Beschreibung der strukturellen Einflüsse herangezogen werden.

Anhand der Daten lassen sich drei Faktoren identifizieren, die die d-Orbitale und damit die Lage der Absorptionsbanden und der Eu^{2+} -Lumineszenz beeinflussen: der Ionenradius, die Art des Anions und die Anordnung der Anionen im Koordinationspolyeder.

6.1 Der Europium-Ionenradius

Die Kristallfeldstärke wird unter anderem durch den Abstand der Anionen zum Eu^{2+} -Ion bestimmt. Je näher die Anionen gegenüber den d-Orbitalen des Eu^{2+} -Ions liegen, desto stärker ist das Kristallfeld. Dies führt zu einer stärkeren Aufspaltung der Energiezustände. Die energieärmeren d-Elektronen werden energetisch weiter gesenkt, während die energetisch höher gelegenen Energieniveaus der d-Orbitale weiter angehoben werden. Zum anderen kommt es durch den niedrigeren Abstand der Anionen zum Eu^{2+} -Ion zu einer stärkeren Überlappung ihrer Orbitale. Somit besteht eine größere Wechselwirkung der Elektronen der d-Orbitale des Eu^{2+} mit den Elektronen der Anionen, die eine stärkere Aufweitung der Energieniveaus zu Energiebänder und damit ein stärkeres Absenken der untersten Energiebandkante der d-Orbitale bewirkt. Die Energielücke zwischen d-Orbitalen und f-Orbitalen verkleinert sich durch die beiden Faktoren und die Emissionsbande verschiebt in den langwelligen Bereich.

Dies lässt sich gut in Mischsystemen beobachten. Im Ba-Merwinit beispielsweise haben die Anionen einen größeren Abstand zum Europium als im Sr-Merwinit und in diesem wiederum einen größeren Abstand als im Ca-Merwinit. Das Kristallfeld und die Orbitalwechselwirkung wirken

daher im Ca-Merwinit stärker als im Sr-Merwinit und noch stärker als im Ba-Merwinit. Dies führt einer größeren Aufspaltung und Aufweitung der Energiebänder, sowie zu einem Absenken der untersten Energiezustände. Die Energielücke wird dadurch kleiner und die Lumineszenzwellenlänge des eingebauten Eu-Ions schiebt von einem Maximum bei 440 nm für das Ba-Merwinit zu einem Maximum bei 480 nm für das Ca-Merwinit. Als weitere Beispiele finden sich das Ba-Sr-Arcanitsystem und das Melilit-System. Auch in diesen Fällen lassen sich die Beziehung Anionen-Kationen-Abstand zur Lage der Lumineszenzbande gut erkennen.

Aus den Abständen der Anionen zu den Kationen kann mit Hilfe des Modells der starren Kugeln unter Festlegung eines Referenzionenradius ein Ionenradius für das Eu^{2+} -Ion bestimmt werden. Dabei spielt jedoch die Koordinationszahl eine wichtige Rolle. So gibt Shannon [101] in seiner Arbeit die Ionenradien unterschiedlicher Koordinationen an. Die Ionenradien steigen mit steigender Koordinationszahl. Für die Bestimmung verwendet er als Referenz einen konstanten Sauerstoff-Ionenradius von 140 nm in einer oktaedrischen Koordination. Die Werte von Shannon konnten durch Berechnungen aus den Strukturdaten in etwa bestätigt werden. Teilweise weichen die Werte der EA-Ionen jedoch etwas vom Literaturwert ab. Dass die Eu^{2+} -Lumineszenz auch von der Koordinationszahl abhängt, lässt sich aus Tabelle 6.1 erkennen. So ergeben sich mit der Zunahme der Koordinationszahl für die Ba-Silikatverbindungen immer kurzwelligere Eu^{2+} Emissionen. Es fällt allerdings auch auf dass die Lumineszenz von Phasen mit gleicher Koordinationszahl zu recht unterschiedlichen Maxima führt. Hier liegt der Einfluss des nephelauxetischer Effekt vor. Diese Streuung wird durch zwei Einflussgrößen bestimmt: die Art der Anionen und die Koordinationsart, die im Folgenden näher untersucht werden.

EA-Ion	Anionen	KZ = 7	KZ = 8	KZ = 9	KZ = 10	KZ = 12
Ca^{2+}	O^{2-}	620 nm	465-555 nm	525 nm	435-525 nm	412-445 nm
	$\text{O}^{2-}, \text{Cl}^-$	545 nm	510-515 nm	497 nm		
	$\text{O}^{2-}, \text{N}^{3-}$	555 nm			580-600 nm	
	N^{3-}	615 nm				
Sr^{2+}	O^{2-}		440-580 nm	505-570 nm	400-470 nm	395 nm
	$\text{O}^{2-}, \text{Cl}^-$		448 nm	448-490 nm		
	$\text{O}^{2-}, \text{N}^{3-}$	540 nm		480-540 nm		
	N^{3-}				630 nm	
Ba^{2+}	O^{2-}		430-585 nm	440-520 nm	430-445 nm	380 nm
	$\text{O}^{2-}, \text{Cl}^-$		443 nm	443 nm		
	$\text{O}^{2-}, \text{N}^{3-}$				510 nm	
	N^{3-}				610 nm	

Tabelle 6.1: Lumineszenzen der Ca-, Sr- und Ba-Verbindungen geordnet nach Koordinationszahl (KZ) und Anionen

6.2 Die Anionen

Einen Austausch von Anionen wie zweifach negativ geladenen Sauerstoff-Ionen durch Anionen höherer Ladung wie dreifach negativ geladenen Nitrid-Ionen bewirkt bei etwa gleichem Anionenabstand eine Zunahme der Kristallfeldstärke. Durch die daraus hervorgerufene stärkere Aufspaltung der d-Orbitale und der hieraus resultierenden Absenkung der untersten d-Orbitalzustände wird die Energiebandlücke verkleinert und die Eu^{2+} -Emissionsbande wird zu längeren Wellenlängen hinverschoben.

In Tabelle 6.1 kann man dies erkennen. So besitzen stickstoffhaltige Ca-Verbindungen in der zehnfachen Koordination mit Maxima bei 580 bis 600 nm langwelliger Emissionen als die zehnfach koordinierten reine Sauerstoffverbindungen mit Maxima bei 435 bis 525 nm. Entsprechendes gilt für chlorhaltige Verbindungen. Die neunfach koordinierten Ca- oder Sr-Chlorosilikate sind mit Maxima bei 497 nm bzw. 448 bis 490 nm in der Lumineszenz kurzwelliger als die neunfach koordinierten Ca- oder Sr-Silikate mit Maxima bei 525 nm bzw. 505 bis 570. Gut lässt sich der Effekt bei der $\text{SrAl}_2\text{SiN}_2\text{O}_3$ -Phasen beobachten. Mit zunehmenden Stickstoffgehalt in der Phasenstöchiometrie, steigt ebenfalls die Anzahl an N^{3-} -Ionen im Eu-Koordinationspolyeder. Die Zellparameter ändern sich durch die AlO-SiN-Substitution kaum, da die Ionenradien von Al^{3+} - und Si^{4+} nahezu gleich sind. Die Verschiebung des Maximums der Lumineszenzbande von 480 nm zu 540 nm ist daher hauptsächlich auf das Ansteigen der Anzahl an N^{3-} -Ionen im Koordinationspolyeder zurückzuführen. Aus dem Vergleich zwischen Emissionen und Koordinationspolyeder lässt sich für eine Substitution von O-Ionen des Koordinationspolyeder durch Cl-Ionen im Lumineszenzmaximums eine Verschiebung im Schnitt um etwa 10 bis 25 nm pro Cl-Ion in den kurzwelligen Bereich veranschlagen. Entsprechen lässt sich für einen Austausch der O-Ionen des Koordinationspolyeder durch N-Ionen eine Verschiebung um 10 bis 25 nm in den langwelligen Bereich ansetzen.

Im Vergleich verschiedener Eu^{2+} basierter Leuchtstoffe zeigt P. Dorenbos [18] die Abhängigkeit der Europiumlumineszenz von den umgebenden Anionen (Tabelle 6.2) auf. Man erkennt, wie mit zunehmender Ladungszahl von einfach geladenen Anionen über zweifach geladene Anionen zu dreifach geladenen Anionen immer langwelligere Lumineszenzen erreicht werden.

Anion	Wellenlängenbereich
F^-	360 - 440 nm
Cl^-	380 - 440 nm
Br^-	390 - 490 nm
I^-	420 - 470 nm
O^{2-}	360 - 630 nm
S^{2-}	480 - 680 nm
N^{3-}	610 - 670 nm

Tabelle 6.2: Wellenlängenbereiche der Lumineszenzmaxima für Phasen mit unterschiedlichen Anionen. Die Einzelwerte wurden aus der Arbeit von Dorenbos [18] entnommen. Die Werte gelten für die reinen Varianten ohne fremde Anionen.

Zum anderen liegt aber auch eine Tendenz vor, dass mit größer werdenden Anionen ebenfalls etwas langwelligere Lumineszenzen auftreten. So liegen die Lumineszenzmaxima für die Fluoride meist im UV-Bereich, während schließlich bei den Iodiden eine blaue Lumineszenz vorherrscht. Desweiteren fällt auf, dass in manchen oxidbasierten Phasen Lumineszenzen auftreten können, die kurzwelliger sind als die in Chloriden, Bromiden oder Iodiden.

Diese beiden Beobachtung sind durch den kovalenten Bindungsanteil zwischen den Anionen und dem Eu-Ion zu erklären. Dieser steigt von F^- aus über O^{2-} , N^{3-} , Cl^- , C^{4-} , Br^- zu I^- und S^{2-} an. Die Beeinflussung der Energieniveaus und damit der Lumineszenzbanden wird durch den nephelauxetischen Effekt beschrieben. Je nach Art des Anions kommt es zu einer stärkeren Verschiebung der Elektronendichten der Anionen in Richtung der d-Orbitale des Eu-Ions. Durch die Verschiebung expandiert die Wellenfunktion der d-Orbitale des Eu-Ions in die Richtung der Anionen. Die Wechselwirkung wird also stärker, sowie die Aufweitung und die Absenkung der Energieniveaus größer. Dies führt wiederum zu einer Verkleinerung der Energiebandlücke und damit zu einer Verschiebung der Eu-Lumineszenzbande zu längeren Wellenlängen.

6.3 Der Koordinationspolyeder

Auch die Koordination der Anionen um das zentrale Kation führen zu einer Beeinflussung der Energiezustände und der Emission. Im Folgenden werden die Lumineszenzen der untersuchten Phasen in Abhängigkeit der Koordinationspolyeder untersucht. Nicht immer ist die Zuordnung der Polyeder eindeutig. Alle Polyeder weisen einen Grad der Verzerrung gegenüber den Idealformen auf. Die Zuordnung muss deshalb als eine Art Näherung angesehen werden. Doch lassen sich im Vergleich der den Positionen zugeschriebenen Lumineszenzen ein Zusammenhang beobachten, der die Zuordnung rechtfertigt. Die auftretenden Polyeder konnten den Gruppen tetragonales Prisma/Kubus/Dodekaeder, tetragonales Antiprisma, trigonales Prisma, Doppelpyramiden, und pentagonal/hexagonale Prismen zugeordnet werden.

Koordination	d_{z^2}	$d_{x^2-y^2}$	d_{xy}	d_{xz}	d_{yz}
trigonales Prisma	0,96	-5,84	-5,84	5,36	5,36
trigonal Bipyramide	7,07	-0,82	-0,82	-2,72	-2,72
Oktaeder	6,00	6,00	-4,00	-4,00	-4,00
pentagonale Bipyramide	4,93	2,82	2,82	-5,28	-5,28
Kubus	-5,34	-5,34	3,56	3,56	3,56
quadratisches Antiprisma	-5,34	-0,89	-0,89	3,56	3,56
dreifach überkapptes trigonales Prisma	-2,25	-0,38	-0,38	1,51	1,51

Tabelle 6.3: Energieniveaus der d-Orbitale für verschiedene Koordinationen [63]

Jede Koordination führt zu einer unterschiedlichen Kristallfeldaufspaltung. Die Werte sind in Tabelle 6.3 angegeben. Dabei lässt sich erkennen, dass die Aufspaltung um so stärker ist je inhomogener die Anionen um die Liganden verteilt sind. Eine lineare Koordination führt daher zu einer stärkeren Aufspaltung als eine kubische.

6.3.1 Tetragonales Prisma, Kubus und Dodekaeder

Eine sehr gängige Koordinationszahl ist die achtfache Koordination. Für diese treten drei unterschiedliche Koordinationspolyeder auf: der Kubus (Würfel), der Dodekaeder und das quadratische Antiprisma. In den Untersuchungen der einzelnen Koordinationen konnte festgestellt werden, dass der Übergang von kubischer zu Oktaedrischer Koordination fließend ist. So treten bei den Ba-Metasilikaten Koordinationspolyeder auf, die zwischen diese beiden Polyedertypen gestellt werden müssen. In folgender Tabelle 6.4 sind nun die EA-Positionen mit kubischer, tetragonal-prismatischer (in c-Richtung gestreckter Kubus) und dodekaedrischer aufgeführt, sowie überkappte Polyeder mit kubischen oder tetragonal-prismatischen Grundpolyeder aufgelistet.

Quadratisches Prisma/Kubus

Nach der Kristallfeldtheorie zeigen in einer kubischen Koordination das $d_{x^2-y^2}$ - und das d_{z^2} -Orbital des Eu^{2+} -Ions auf die Seitenmitten des Liganden-Kubus. Sie sind also weit von den Anionen entfernt. Die Coulombschen Abstoßungskraft der Anionen wirkt daher nur schwach auf die Elektronen dieser Orbitale, wodurch diese Elektronen energetisch begünstigt sind. Das d_{xy} -, das d_{xz} - und das d_{yz} -Orbital weisen auf die Kantenmitten des Kubus (Abb. 2.3 unten). Sie befinden sich näher zu den Liganden gelegen. Das Kristallfeld wirkt daher stärker auf die

6.3. DER KOORDINATIONSPLYEDER

Phase	Pos	Art	ÜK	Ca	Sr	Ba
EASiO ₃	EA	Kubus		465 nm	440 nm	
BaSi ₂ O ₅ HT	Ba2	tetr. Prisma				470 nm
Sr ₃ Al ₁₀ SiO ₂₀	Sr1	Dodekaeder			470 nm	
Ba ₅ Si ₈ O ₂₁	Ba1, Ba2	Dodekaeder				485 nm
Ba ₂ Si ₃ O ₈	Ba1, Ba2	Dodekaeder				505 nm
BaSiO ₃	Ba	Dodekaeder				565 nm
BaSi ₂ O ₅ LT	Ba	tetr. Prisma	1			520 nm
Sr ₃ Al ₁₀ SiO ₂₀	Sr2	tetr. Prisma	2		470 nm	
EASi ₂ Al ₂ O ₈	EA	tetr. Prisma	2	430 nm	405 nm	445 nm
Ba ₅ Si ₈ O ₂₁	Ba3	Kubus	2			430 nm

Tabelle 6.4: Phasen mit EA-Positionen (Pos) in der Koordination des tetragonalen Prismas, Kubus und Dodekaeders bei möglichen Überkappungen der Flächen (ÜK) des Prismas mit der Eu-Lumineszenz in der Ca-Phase (Ca), Sr-Phase (Sr) und Ba-Phase (Ba); in eckigen Klammern die Lumineszenzen der Positionen mit Cl-Ionen im Koordinationspolyeder

Elektronen dieser Orbitale. Durch die stärker erfolgenden abstoßende Coulomb-Kraft zwischen den Anionen und dem d_{xy} -, dem d_{xz} - und dem d_{yz} -Orbital, liegen die Elektronen in diesen Orbitalen energetisch ungünstiger als die Elektronen in dem $d_{x^2-y^2}$ - und in dem d_{z^2} -Orbital. Es kommt daher zu einer Aufspaltung der Energiezustände (siehe Abb. 2.3 und Tab. 6.3). Die Energieniveaus des $d_{x^2-y^2}$ - und des d_{z^2} -Orbitals werden dabei abgesenkt. Nach der Molekülorbitaltheorie kommt es zwischen den Ligandenorbitalen und den d-Orbitalen nur zu einer geringen Überlappung und damit kaum zu einer Wechselwirkung der Elektronen. Die Bänder weiten also nur gering auf, so dass der nephelauxetische Effekt nur gering ausgeprägt ist. Die Energielücke der d- zu den f-Zuständen des Eu^{2+} -Ions wird nur wenig verkleinert und die Emission bleibt kurzweilig.

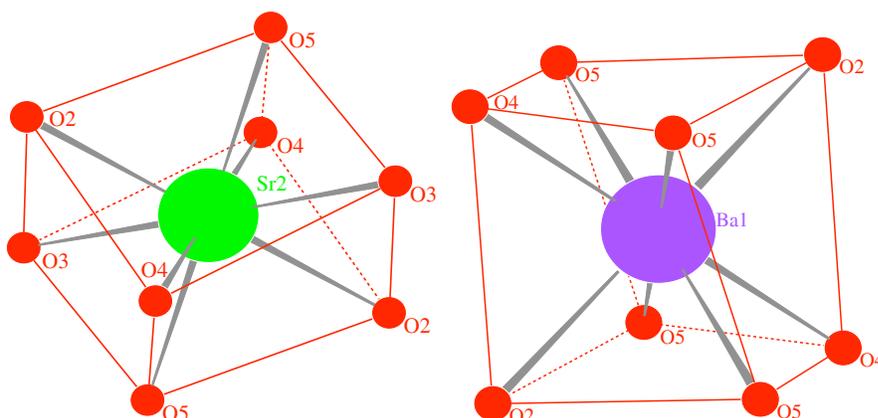


Abbildung 6.1: links: Anionenkoordination in Form des tetragonalen Prismas: links für das EA2-Ion im SrSiO_3 , der Pseudowollastonit-Phase mit einem Koordinationspolyeder nahe am Kubus; rechts: für das Ba2-Ion in der HT-Phase des Sanbornits. Hier bildet das Koordinationspolyeder ein gestrecktes tetragonales Prisma

Die Polyeder im Sr- und Ca-Pseudowollastonit, SrSiO_3 und im CaSiO_3 (Abb. 6.1 links) kommen der kubischen Koordination am nächsten. Ihre Emissionen sind daher mit Maxima von 440 nm bzw. 465 nm recht kurzwellig. Auch die achtfache Koordination in der Hochtemperaturphase des Sanbornits BaSi_2O_5 (Abb. 6.1 rechts) zeigt mit einem Maximum bei 470 nm eine kurzwellige Lumineszenzbande. Doch findet man den Koordinationspolyeder lang gezogen. Durch die größeren Abstände und damit durch die niedrige Coulomb-Wechselwirkung kommt es nach der Ligandenfeldtheorie zu einer energetische Begünstigung der Orbitale gegenüber der reinen kubischen Koordination. So dürfte das $d_{x^2-y^2}$ -Orbital stark und das d_{xy} - sowie das d_{z^2} -Orbital leicht energetisch begünstigt werden, während die beiden übrigen Orbital leicht energetisch benachteiligt werden. Das Kristallfeld spaltet die Energieniveaus der Orbitale stärker auf und die energetisch begünstigen Zustände werden energetisch weiter erniedrigt. Die Energielücke zwischen d-Niveaus und f-Niveaus wird verkleinert. Diese Streckung verschiebt nach der Molekülorbitaltheorie die Anionen in Richtung des d_{xz} - und des d_{yz} -Orbitals. Es kommt zu einer größeren Überlappung und damit einer stärkeren Wechselwirkung dieser Orbitale mit den Orbitalen der Anionen. Der nephelauxetisch Effekt wirkt vermehrt auf die Orbitale und es kommt zu einer Aufweitung der Energieniveaus. Durch diese Bandaufweitung wird die unteren Bandkante bei dieser tetragonal-prismatischen Koordination, ebenso erniedrigt. Beide Effekte, Kristallfeldaufspaltung und nephelauxetischer Effekt, führen in diesem Fall zu einer Verkleinerung der Energielücke zwischen den f- und d-Zuständen. Das Ergebnis ist eine etwas langwelligere Lumineszenz als für die Pseudowollastonite.

Dodekaeder

Ist die Verzerrung des Koordinationspolyeder sehr groß, dann geht dieser in den untersuchten Phasen von einer kubischen Koordination in eine Koordination über, die der des Dodekaeders entspricht.

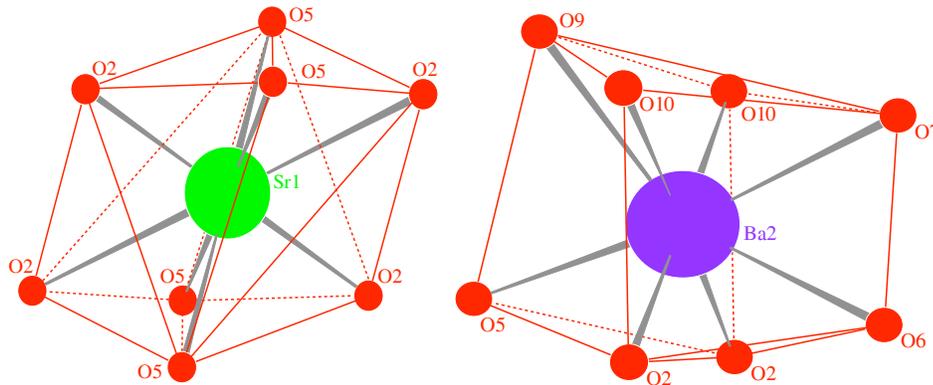


Abbildung 6.2: links Anionenkoordination in Form des verzerrten Dodekaeders für das Sr1-Ion in der $\text{Sr}_3\text{Al}_{10}\text{SiO}_{20}$ -Phase; rechts der zum Dodekaeder neigende Kubus für das Ba2-Ion in der $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}$ -Phase

In diesem Fall ist aufgrund der Lage zu den Liganden nur noch das d_{z^2} -Orbital energetisch begünstigt. Das $d_{x^2-y^2}$ -Orbitals und das d_{xy} -Orbitals liegen leicht energetisch ungünstig, während das d_{xz} und das d_{yz} -Orbital stark energetisch ungünstig positioniert sind, nämlich in Richtung der acht Liganden. Die Kristallfeldaufspaltung wird größer und die untersten Energieniveaus werden stark erniedrigt. Durch die dodekaedrische Koordination kommt es zu einer stärkeren Überlappung der d-Orbitale mit den Orbitalen. Die durch die Überlappung stärkere

Wechselwirkung der Elektronen weiten die Energieniveaus stärker auf. Die unterste Energiebandkante der d-Orbitale wird dabei weiter abgesenkt. Die Energielücke zwischen d- und f-Orbitale wird kleiner. Die Eu-Lumineszenzen der entsprechenden Phasen sind langwelliger. Ein Beispiel für einen Koordinationspolyeder im Rahmen der verzerrten Prismen ist die Sr1-Position in der $\text{Sr}_3\text{Al}_{10}\text{SiO}_{20}$ -Phase (Abb. 6.2 links). Diese Umkoordinierung von kubischer zu dodekaedrischer Koordination lässt sich beim Vergleich der Koordinationspolyeder der Ba-Metasilikate zusammen mit der achtfachen koordinierten Position des HT-Sanbornits BaSi_2O_5 beobachten. Die Position des Sanbornits weist ein quadratisches Prisma (Abb. 6.1 rechts) bei einer Lumineszenz von 470 nm auf. Die $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}$ -Phase besitzt als Koordinationspolyeder leicht verzerrte Prismen, die in ihrer Form dem Dodekaeder nahe sind (Abb. 6.2 rechts). Die Koordination ruft für das Eu-Ion eine Emission bei 485 nm hervor. Stark verzerrt sind dagegen die beiden achtfach koordinierten Positionen der $\text{Ba}_2\text{Si}_3\text{O}_8$ -Phase (Abb. 6.3 links). Die Form ähnelt stark der eines Dodekaeders. Doch lässt sich auch ein Oktaeder (rote Linie) einbeschreiben, der zweifach überkappt ist. Die Emission dieser Phase liegt bei 510 nm. Die BaSiO_3 -Phase schließlich weicht mit ihrem Polyeder am stärksten von der kubischen Koordination ab (Abb. 6.3 rechts). Entsprechend ist die Eu-Emission gegenüber den ersten Phasen mit 565 nm weit im langwelligeren Emissionsbereich gelegen. Dem Polyeder kann man auch eine fünfseitige Doppelpyramide (Abb. 6.3 rechts, rote Linie) einbeschreiben, die einfach überkappt ist. Die Stärke der Polyederverzerrung wird im übrigen durch die Art der Silikatbänder bestimmt (siehe Unterkapitel Inosilikate). Je breiter die Silikatbänder sind, desto regelmäßiger werden die Koordinationspolyeder der Erdalkali-Ionen. Dies führt dazu dass bei zunehmender Breite der Silikatketten die Lumineszenzen kurzwelliger werden. So besitzt die BaSiO_3 -Phase ein einfachkettiges Band und einen stark deformierten Koordinationspolyeder, das Sanbornit, BaSi_2O_5 besteht dagegen aus Silikatschichten und enthält recht regelmäßige Koordinationspolyedern.

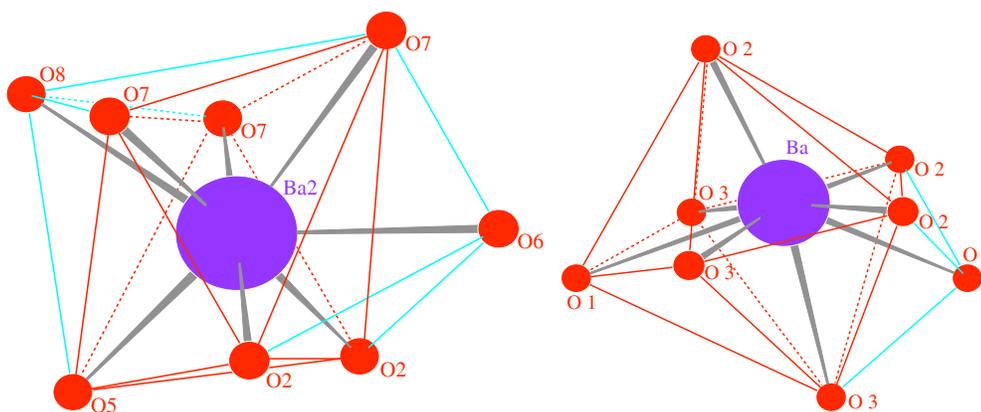


Abbildung 6.3: Anionenkoordination in Form des Dodekaeders; links: für das Ba2-Ion in der $\text{Ba}_2\text{Si}_3\text{O}_8$ -Phase, farblich hervorgehoben der zweifach überkappte Oktaeder, zu dem der verzerrte Dodekaeder neigt; rechts für das Ba-Ion in der BaSiO_3 -Phase; farblich hervorgehoben die fünfseitige Doppelpyramide zu denen der Dodekaeder neigt

Überkapptes tetragonales Prisma

Für einige Erdalkali-Ionen ergeben sich überkappte Prismen als Koordinationspolyeder. Eine Überkappung eines Kubus führt zu einer energetischen Benachteiligung der Orbitale, die auf die Flächenmitten der Koordinationswürfel zeigen. Dies sind das $d_{x^2-y^2}$ -Orbital und das d_{x^2} . Ihre Energieniveaus werden angehoben. Für die Molekülorbitaltheorie bedeutet dies, dass die

Wechselwirkung zwischen dem $d_{x^2-y^2}$ -Orbital und dem d_{x^2} einerseits und den Orbitalen der Liganden andererseits stärker wird. Es kommt zu einer stärkeren Aufweitung ihrer Energieniveaus und ein Absenken ihrer untersten Energieniveaus. Die Lumineszenz wird dadurch langwelliger. Die neunfach koordinierte Position des LT-Sanbornits, deren Koordination die Form eines einfach überkappten Kubus (Abb 6.4 links) aufweist, besitzt eine Eu^{2+} -Emission bei 520 nm, die langwelliger ist als bei vergleichbaren tetragonal-prismatischen Ba-Koordinationen. Der Sr2-Position der $\text{Sr}_3\text{Al}_{10}\text{SiO}_{20}$ -Phase, welche eine an zwei benachbarten Seiten überkapptes tetragonales Prisma als Koordinationspolyeder besitzt (Abb. 6.4 rechts), ist vermutlich wie auch der achtfach koordinierte Sr1-Position dieser Phase, die kurzwellige Emission von 470 nm zuzordnen. Der Koordinationspolyeder der Sr2-Position ist jedoch durch die Überkappung etwas deformiert. Doppelt überkappt an einer Kubenseite sind die Koordinationspolyeder im Feldspat (Abb. 6.5 links). Sie zeigen sehr kurzwellige Emissionen mit Maxima bei 405 nm für den Sr-Celsian und bei 435 nm für das Anorthit. In Form eines zweifach überkappten Kubus ist der Polyeder der Ba3-Position in der $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}$ -Phase (Abb. 6.5 rechts). Hier befinden sich die beiden überkappenden Anionen gegenüber. Die Eu^{2+} -Ionen auf dieser Position zeigt ebenfalls eine sehr kurzwellige Emission bei 430 nm.

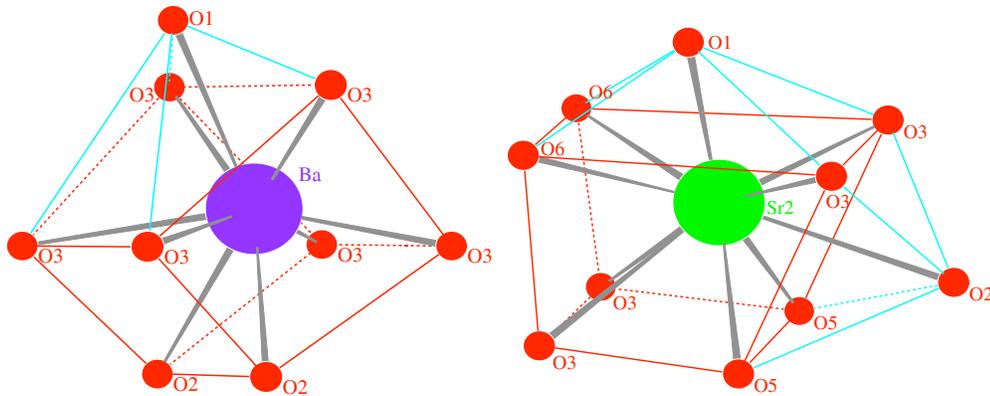


Abbildung 6.4: links: Anionenkoordination in Form des einfach überkappten vierseitigen Prismas für das Ba-Ion in der Tieftemperaturphase des Sanbornits BaSi_2O_5 ; rechts: Anionenkoordination in Form eines zweifach überkappten vierseitigen Prismas für das Sr2-Ion in der $\text{Sr}_3\text{Al}_{10}\text{SiO}_{20}$ -Phase

Es scheint so, dass eine doppelte Überkappung der kubischen oder tetraedrischen Polyeder entlang einer Raumachse eine kurzwelliger Lumineszenz hervorruft, als eine doppelte Überkappung entlang zweier Raumrichtungen. Dies könnte an der stärkeren Verzerrung des Koordinationspolyeders aus der kubischen Grundform liegen, die durch die zweiachsige Überkappung für die Sr2-Position der $\text{Sr}_3\text{Al}_{10}\text{SiO}_{20}$ -Phase auftritt. Diese Verzerrung hat den gleichen Effekt wie bei den Ba-Metasilikaten oder bei der Sanbornitposition gegenüber der kubischen Koordination. Die Orbitale der Anionen überlappen stärker mit denen der d-Orbitale und aufgrund der Wechselwirkung der Elektronen kommt es zu einer breiteren energetischen Aufweitung der Energieniveaus, sowie der vermehrten Absenkung der untersten Energieniveaus. Die Energielücke zwischen den d- und den f-Zuständen wird kleiner und die Emission langwelliger.

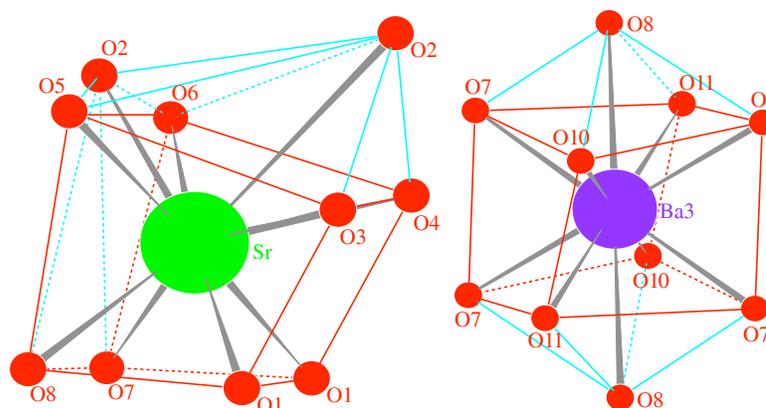


Abbildung 6.5: links: Anionenkoordination in Form des doppel überkapptes vierseitigen Prismas für die EA-Ionen im Feldspat; rechts: Anionenkoordination in Form des zweifach überkapptes vierseitigen Prismas für das Ba₃-Ion der Ba₅Si₈O₂₁-Phase

6.3.2 Tetragonales Antiprisma

Folgende Tabelle 6.5 gibt die EA-Position der Phasen an, die in Form des quadratischen Prismas koordiniert sind.

Phase	Pos	PF11	PF12	ÜK	Ca	Sr	Ba
SrLi ₂ SiO ₄	Sr	4 O	4 O			570 nm	
EA ₅ SiO ₄ Cl ₆	EA3	1 O, 3 Cl	1 O, 3 Cl			(448 nm)	(443 nm)
EA ₅ SiO ₄ Cl ₆	EA2	1 O, 3 Cl	2 O, 2 Cl	1 Cl		(448 nm)	(443 nm)
EA ₂ SiO ₃ Cl ₂	EA1	1 O, 3 Cl	2 O, 2 Cl	1 O	(497 nm)	(490 nm)	
EA ₅ SiO ₅	EA1	4 O	4 O	2 O		580 nm	585 nm

Tabelle 6.5: Phasen mit EA-Positionen (Pos) in der Koordination des tetragonalen Antiprismas bei möglichen Überkappungen der Deckflächen (ÜK) des Prismas mit der Eu-Lumineszenz in der Ca-Phase (Ca), Sr-Phase (Sr) und Ba-Phase (Ba); in runden Klammern die Lumineszenzen der Positionen mit Cl-Ionen im Koordinationspolyeder; zur Veranschaulichung der Verteilung der Cl- und O-Ionen in der Prismendeckflächen (PF11 und PF12) angegeben

Ohne Überkappung

Im Falle einer Koordination im tetragonalen Antiprisma befindet sich gegenüber der kubischen Koordination nur noch das d_{z^2} -Orbital in einer energetisch begünstigten Lage. Es weist mit seinen Keulen auf die Deckfläche des quadratischen Prismas und liegt am weitesten von den Liganden entfernt, wodurch die Coulombsche Abstoßung gering ausfällt. Das d_{xy} - und das $d_{x^2-y^2}$ -Orbital besitzen durch die Anordnung eine leicht energetisch ungünstige Positionen. Die Keulen dieser Orbitale zeigen in die Richtung der Seitenflächen des Ligandenpolyeders. Das d_{xz} - und d_{yz} -Orbital sind schließlich mit je der Hälfte ihrer vier Keulen frontal zu den Liganden und mit der anderen Hälfte auf die Kantenmitten der Deckfläche positioniert. Aufgrund der Coulombschen Abstoßung liegen sie energetisch ungünstig. Die Absenkung der untersten Energieniveaus ist nach der Tabelle 6.3 in der Größe der kubischen Koordination. Die Lumineszenz

der Phasen mit antiprismatischer Koordination müsste daher im gleichen Spektralbereich wie die der Phasen mit kubischer Koordination liegen. Dies ist jedoch wie im folgenden dargestellt wird nicht der Fall.

Nach dem Molekülorbitalmodell überlappen das d_{xz} - und das d_{yz} -Orbital überlappen stark mit den Orbitalen der umgebenden Anionen. Ihre Bänder werden stark aufgeweitet. Die Bänder des d_{xy} - und des $d_{x^2-y^2}$ -Orbitals dagegen schwächer und das des d_{z^2} -Orbital am wenigsten. Die Wechselwirkung der d-Orbitale des Eu^{2+} -Ions mit den Ligandenorbitalen ist also stärker als im kubischen Fall. Es kommt durch die stärkere Absenkung der untersten Energieniveaus und damit verbunden durch die Abnahme der Energielücke zwischen d- und f-Energiezuständen zu einer langwelligeren Emissionen als im Fall der kubischen Koordination. Das Eu^{2+} -Ion auf der Sr-Position in der $\text{SrLi}_2\text{SiO}_4$ -Phase (Abb. 6.6 links) besitzt ein langwelliges Emissionsmaximum bei 570 nm. In der $\text{EA}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6$ -Phase (Abb. 6.6 rechts) sind für die EA3-Position jeweils 3 Sauerstoff-Ionen der Prismenflächen durch Chlor-Ionen ersetzt. Durch die Chlor-Ionen wird das Kristallfeld erniedrigt. Das Emissionsmaximum liegt bei 448 nm für die Sr-Phase und bei 443 nm für die Ba-Variante kurzweilig.

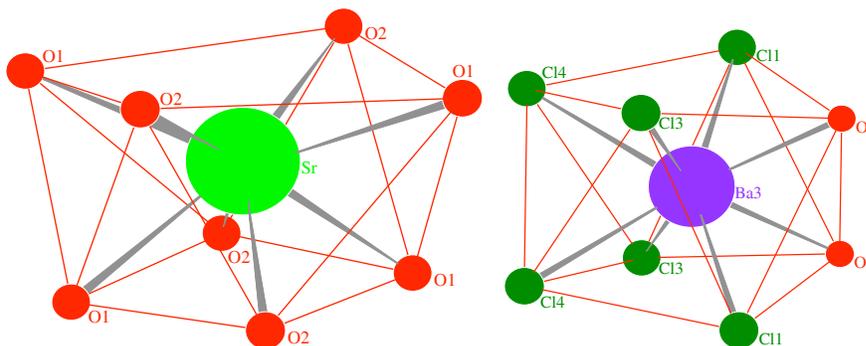


Abbildung 6.6: Anionenkoordination in Form des tetragonalen Antiprismas; links das Sr/Eu-Ion in der $\text{SrLi}_2\text{SiO}_4$ -Phase; rechts: das EA3-Ion in der $\text{EA}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6$ -Phase

Die Ackermanite $\text{EA}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ und Gehlenite $\text{EA}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ zeigen eine Koordination, die in der Form dem tetragonalen Antiprisma ähnelt. Die Lumineszenz dieser Phasen ist jedoch bei Werten von 430 bis 540 nm für diese Koordination zu kurzweilig. Durch die Verzerrung lässt sich auch ein zweifach überkapptes trigonales Prisma beschreiben. Diese Verzerrung dürfte eine Verschiebung der Lumineszenzbande ins kurzweilig verursachen.

Mit Überkappung

Eine Überkappung der Deckflächen des quadratischen Antiprismas führt zu einer Anhebung des Energieniveaus des d_{z^2} -Orbitals. Nun werden alle Niveaus leicht energetisch benachteiligt. Aufgrund der größeren Überlappung zwischen dem d_{z^2} -Orbital und Liganden und damit verbunden mit der stärkeren Wechselwirkung der Elektronen, kommt es auch zu einer größeren Aufweitung dieser Energieniveaus. Die untersten Energieniveaus werden weiter gesenkt. Eine einfach überkappte Deckfläche findet man für die neunfach koordinierte EA2-Position der $\text{EA}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_2$ -Phase (Abb. 6.7 links) und der neunfachen EA1-Position in der $\text{EA}_2\text{SiO}_3\text{Cl}_2$ -Phase (Abb. 6.7 rechts) vor. Man erkennt, dass beide Polyeder sich unter anderem durch das überkappende Ion unterscheiden. Es ist für den $\text{EA}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_2$ -Polyeder ein Cl-Ion, während es für den Polyeder der $\text{EA}_2\text{SiO}_3\text{Cl}_2$ -Phase ein O-Ion ist. Die Polyeder sind so stark verzerrt, dass sie sich auch als ein dreifach überkapptes trigonales Prisma beschreiben lassen.

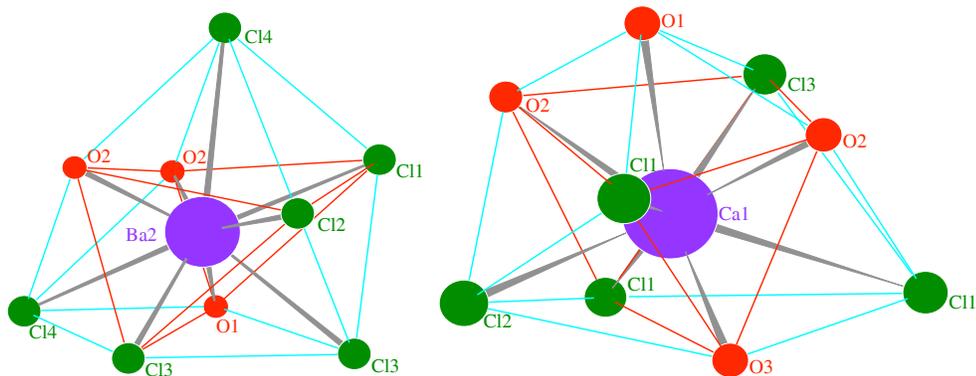


Abbildung 6.7: Anionenkoordination in Form des einfach überkappten tetragonalen Antiprismas; links das EA2-Ion in der $\text{EA}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6$ -Phase; rechts: das EA1-Ion in der $\text{EA}_2\text{SiO}_3\text{Cl}_2$ -Phase

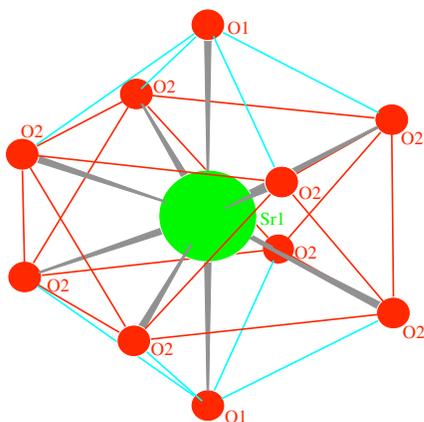


Abbildung 6.8: Anionenkoordination in Form des zweifach überkappten tetragonalen Antiprismas für das EA1-Ion im Sr- und Ba-Oxo-Orthosilikat

Die zehnfache EA1-Position des BaSr-Oxo-Orthosilikats (Abb. 6.8) weist eine Überkappung beider Deckflächen auf. Sie dürfte höchstwahrscheinlich für die 580 nm-Emission im Sr_3SiO_5 und die 585 nm-Emission im Ba_3SiO_5 verantwortlich sein, da die trigonale Koordination der EA2-Position eher zu kurzwelligeren Emissionen führt (siehe nächsten Punkt).

6.3.3 Trigonaies Prisma

Für das trigonale Prisma erhält man eine energetisch sehr günstige Position für das d_{xy} und das $d_{x^2-y^2}$ -Orbital, die auf Kanten und Seitenflächen des Prismas zeigen. In einer leicht energetisch ungünstigeren Position befindet sich das d_{z^2} -Orbital, das mit seinen Keulen hauptsächlich gegenüber den Deckflächen positioniert ist. Ungünstig liegen dagegen das d_{xz} - und das d_{yz} -Orbital, die zur Hälfte mit ihren Keulen frontal zu den einen vier Liganden und zur Hälfte nah an den anderen beiden Liganden-Ionen ausgerichtet sind. Die Absenkung der unteren Niveaus ist nach der Tabelle 6.3 größer als bei der kubischen Koordination. Nach dem Molekülorbitalmodell kommt es aufgrund der vermehrten Überlappung der d-Orbitale mit den Orbitalen der

6.3. DER KOORDINATIONSPOLYEDER

Anionen zu einer stärkeren Wechselwirkung der Elektronen und damit einer größeren Absenkung der untersten Energieniveaus als im kubischen Fall. Beide Modelle führen zu langwelligeren Emissionen.

Diesen reinen Fall der trigonal-prismatischen Koordination findet man bei keiner der hier dargestellten Phasen. Dafür existieren Positionen, die überkappte trigonale Prismen als Koordinationspolyeder aufweisen. Diese Überkappungen benachteiligen energetisch die Orbitale, die in der x-y-Ebene oder auf der z-Achse liegen, also das d_{xy} -, das $d_{x^2-y^2}$ - und das d_{yz} -Orbital. Es kommt zu einer stärkeren Überlappung der Orbitale und damit zu einer insgesamt größeren Absenkung der untersten Energieniveaus. In folgender Tabelle 6.6 sind die Emissionsmaxima für die Phasen aufgeführt, die EA-Ionen mit einer Koordination in Form des trigonalen Prismas unter unterschiedlicher Überkappung enthalten. In Klammern sind die Lumineszenzwerte der Positionen angegeben, die Stickstoff in ihrer Koordinationsphäre enthalten.

Phase	Pos	SFl	DFl	Ca	Sr	Ba
EASi ₂ N ₂ O ₂	EA	1	0	(555 nm)	(545 nm)	
Ca ₂ Si ₅ N ₈	Ca	1	0	(615 nm)		
CaLi ₂ SiO ₄	Ca	2	0	480 nm		
SrAl ₂ SiN ₂ O ₃	Sr	2	1		(480-540 nm)	
EACl ₂	EA	3	0	<420 nm>	<410 nm>	<400 nm>
EA ₅ SiO ₄ Cl ₆	EA2	3	0		<448 nm>	<443 nm>
EA ₂ SiO ₃ Cl ₂	EA1	3	0	<497 nm>	<490 nm>	
EAA ₂ O ₄	EA	3	0		520 nm	500 nm
Ba-Hexa-Aluminat	EA1	3	0			440 nm
EA ₂ (SiAl) ₁₂ (NO) ₁₆ O ₂	EA	4	0			(520 nm)
EA ₂ Si ₅ N ₈	EA1	4	0		(630 nm)	(610 nm)
EA ₂ SiO ₄ (Larnit)	EA2	2	2	505 nm	470 nm	
Ca- α -Sialon	Ca	3	1	(580-600 nm)		
EAA ₁₂ O ₁₉	EA	6	0	412 nm	395 nm	

Tabelle 6.6: Phasen mit EA-Positionen (Pos) in der Koordination des dreiseitigen Prismas bei möglichen Überkappungen der Seitenflächen (SFl) und der Deckflächen (DFl) des Prismas mit der Eu-Lumineszenz in der Ca-Phase (Ca), Sr-Phase (Sr) und Ba-Phase (Ba); in Runden Klammern die Lumineszenzen der Positionen mit N-Ionen im Koordinationspolyeder, in eckigen Klammern die mit Cl-Ionen

Die Tabelle zeigt leider nur sehr lückenhaft den Einfluss der trigonal prismatischen Koordination auf die Eu-Lumineszenz. Im Vergleich der Lumineszenz des Eu²⁺-Ions auf der Ca-Position in der CaLi₂SiO₄-Phase bei 480 nm mit der des Eu-Ions auf der EA2-Position im Larnit bei 505 nm lässt sich erahnen, dass sich mit zunehmender Überkappung der Seitenflächen zunächst eine Verschiebung der Emission in den langwelligen Bereich ergibt. Für hohe Überkappungszahlen scheint die Emission dagegen ins kurzwellige zu verschieben. Die Eu-Emission in den Hexaaluminaten EAA₁₂O₁₉ mit Maxima bei 412 nm für die Ca-Variante und 395 nm für die Sr-Variante liegen zumindestens kurzwelliger als die des Larnits mit Maxima bei 505 nm für das Ca-Larnit und 470 nm für das Sr-Larnit. Schließlich fällt auf, dass vor allem für Nitridosilikate, Sione und Sialone die trigonale Koordination häufig auftritt.

Einfach überkappte Prismen

In der $\text{SrSi}_2\text{N}_2\text{O}_2$ - und $\text{CaSi}_2\text{N}_2\text{O}_2$ -Phase ist eine Seitenfläche des trigonalen Sauerstoff-Prismas von einem Stickstoff-Ion überkappt (Abb. 6.9 links). Die Emissionen liegen bei 540 nm für das Sr-Sion und 555 nm für das Ca-Sion. Es ist anzunehmen, dass die Emission eines reinen Sauerstoff-Polyeders in der Emission zu einer kurzwelligeren Emission führt. Durch das N-Ion entsteht in den Sionen ein stärkeres Kristallfeld, das zu langwelligeren Emissionen führt. Das einfach überkappte Prisma der Ca1- und Ca3-Position des Rankinit (Abb. 6.9 rechts) müsste also zu einer deutlich kurzwelligeren Emission führen als die Emission bei 620 nm. Diese Position des Rankinit kann daher nicht für die Hauptbande verantwortlich sein. Ein Eu-Ion in einer Koordination in Form eines trigonalen Prismas wiederum müsste aufgrund der fehlenden Überkappung noch kurzwelliger emittieren. Es ist anzunehmen, dass die Emission im blau-grünen Spektralbereich und damit ähnlich wie bei der kubischen Koordination liegen würde.

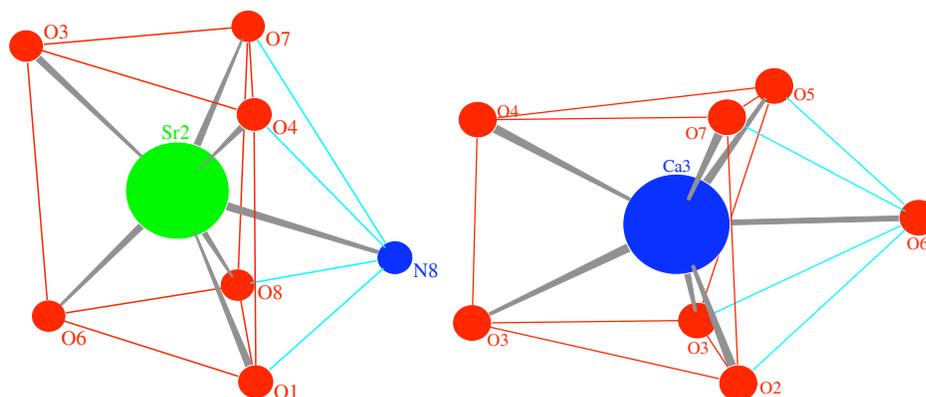


Abbildung 6.9: Anionenkoordination in Form des einfach überkappten trigonalen Prismas; links für das EA-Ion in der Sr- und Ca- $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}_2$ -Phase; rechts für die Ca1- und Ca3-Position im Rankinit

Zweifach überkappte Prismen

Eine weitere Überkappung einer Prismenfläche liegt für die $\text{CaLi}_2\text{SiO}_4$ -Phase (Abb. 6.10 links) vor. Das Maximum bei 470 nm liegt im blauen Emissionsbereich. Vergleichbar sind die Akermanite und Gehlenite (Abb. 6.10 rechts). Doch ist ihr Polyeder etwas in Richtung tetragonales Antiprisma verzerrt. Dies kann man auch an den Maxima ihrer Lumineszenzbanden erkennen. So liegt die Lumineszenz für den Ca-Gehlenit bei 555 nm und für den Ca-Ackermanit bei 540 nm langwelliger als die der $\text{CaLi}_2\text{SiO}_4$ -Phase. Die Maxima des Sr-Gehlenit bei 505 nm und des Sr-Ackermanit bei 470 nm jedoch sind kurzwelliger als die des tetragonal-antiprismatisch koordinierten Eu-Ions in der $\text{SrLi}_2\text{SiO}_4$ -Phase. Die Emissionen liegen also zwischen denen des zweifach überkappten Prismas und des quadratischen Antiprismas.

Bei der EA2-Position des Oxo-Orthosilikats liegt ebenfalls eine Überkappung zweier Seitenflächen vor. Dieselbe Situation liegt bei der Ca3-Position der $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2$ -Phase vor. Für beide Positionen sind die entsprechenden Emissionen jedoch zu langwellig, um ihnen die entsprechenden Emissionen zuschreiben können.

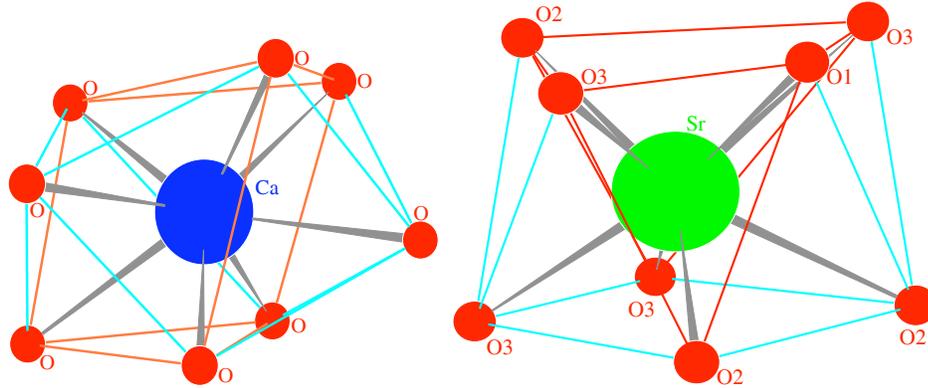


Abbildung 6.10: Anionenkoordination in Form des zweifach überkappten trigonalen Prismas; links für das Ca-Ion in der $\text{CaLi}_2\text{SiO}_4$ -Phase; rechts für die EA-Position in den Meliliten, der Polyeder zeigt eine Verwandtschaft zum tetragonalen Antiprisma

Dreifach überkappte Prismen

Dreifach überkappte Prismen liegen bei den Koordinationspolyedern der gestopften Tridymite vor (Abb. 6.11 links). Sie zeigen Emissionen im Wellenlängenbereich bei 500 nm für die Ba-Varianten und 520 nm für die Sr-Variante.

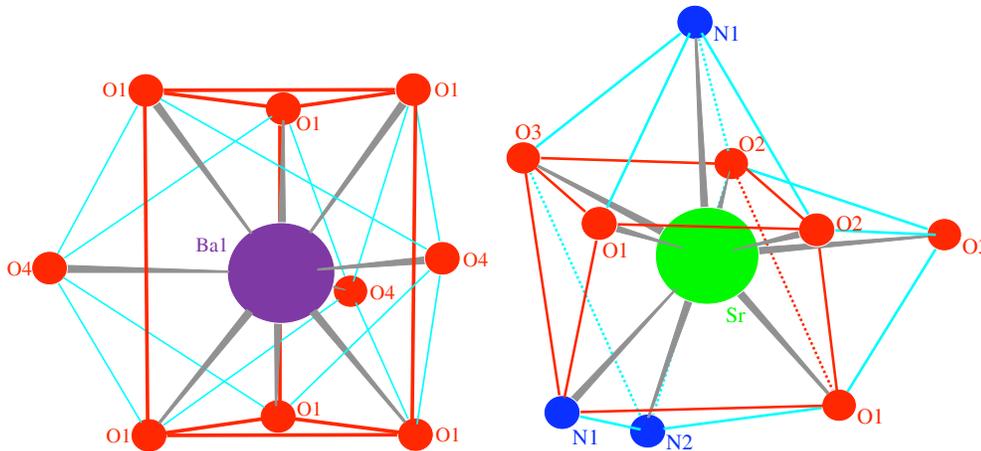


Abbildung 6.11: Anionenkoordination in Form des dreifach überkappten trigonalen Prismas; links: für die EA-Ion in den gestopften Tridymiten; rechts: für das Sr-Ion in der $\text{SrAl}_2\text{SiN}_2\text{O}_3$ -Phase

Als ein an drei Seiten überkapptes Prisma kann man auch den Koordinationspolyeder der EA2-Position der $\text{EA}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6$ -Phase und den der EA2-Position der $\text{EA}_2\text{SiO}_3\text{Cl}_2$ -Phase ansehen (Abb. 6.7). Zu welcher der beiden Gruppen, überkapptes tetragonales Antiprisma oder überkapptes trigonales Prisma, sie gehören kann nicht festgelegt werden. Vermutlich ist der Koordinationspolyeder ähnlich im Falle des Polyeders der Melilite zwischen den beiden Strukturen anzusiedeln.

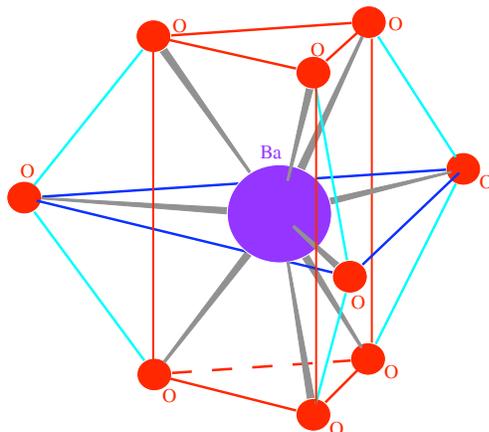


Abbildung 6.12: Anionenkoordination in Form des dreifach überkappten trigonalen Prismas für die neunfachkoordinierte Ba-Position in der Ba-Hexa-Aluminat-Phase; die dreifache Überkappung wurde hervorgehoben

Dreifach überkappert ist auch die neunfach koordinierte Position beim Ba-Hexa-Aluminat (Abb. 6.12). Durch die Überkappung der Kanten vergrößert sich der Abstand der trigonalen Deckflächen stärker als bei einer Überkappung der Seitenflächen. Zusammen mit der geringen Verzerrung des Prismas aufgrund der hexagonalen Symmetrie der Struktur, ergibt sich eine recht kurzwellige Emission bei 440 nm.

Vierfach überkappte Prismen

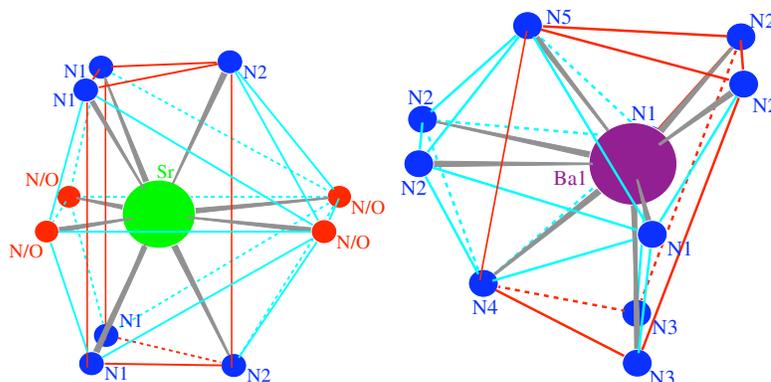


Abbildung 6.13: Anionenkoordination in Form des vierfach überkappten trigonalen Prismas; links für das EA-Ion in der S-Phase; rechts: für das EA1-Ion in der $EA_2Si_5N_8$ -Phase

Eine vierfache Überkappung kann man für die S-Phase beobachten (Abb. 6.13 links). Das Prisma wird von den N-Ionen aufgespannt, die O-Ionen bilden ein Viereck um dieses. Die Emission liegt bei 510 bis 520 nm. Es läßt sich eine nur geringe Verschiebung der Lumineszenzbande beobachten. Dies mag daran liegen, dass der Koordinationspolyeder um das EA-Ion in der S-Phase eine recht kleine Sauerstoffs substitution aufweist. Es können maximal vier der zehn

Stickstoff-Ionen durch Sauerstoff ersetzt werden. Bei einem maximalen Wert von $x = 2$ in der Summenformel $\text{EA}_2\text{Si}_{12-x}\text{Al}_x\text{N}_{16-y}\text{O}_{2+y}$, ist sogar nur mit einer Substitution von zwei N-Ionen durch O-Ionen zu rechnen. Damit ergibt sich bei der S-Phase im Gegensatz zur $\text{SrAl}_2\text{SiN}_2\text{O}_3$ -Phase eine nur kleine Variation der Ionen im Koordinationspolyeders und somit nur eine kleine Verschiebung des Emissionsmaximums. Es fällt auf, dass das trigonale Prisma recht langgezogen ist. Das d_{xz} - und das d_{yz} -Orbital werden in dieser Koordination stärker begünstigt. Die Streckung könnte erklären, warum die Eu^{2+} -Lumineszenz in der S-Phase trotz des hohen Stickstoffanteils in der Koordination gegenüber der Emission der Eu-Ionen auf der EA1-Position in der $\text{EA}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ -Phase so stark ins kurzweilige verschoben ist. Denn auch die EA1-Position in der $\text{EA}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ -Phase ist in einem vierfach überkappten Prisma angeordnet (Abb. 6.13 rechts). Ihre Eu^{2+} -Emission liegt bei einer reinen N-Koordination bei 610 nm für die Ba-Variante.

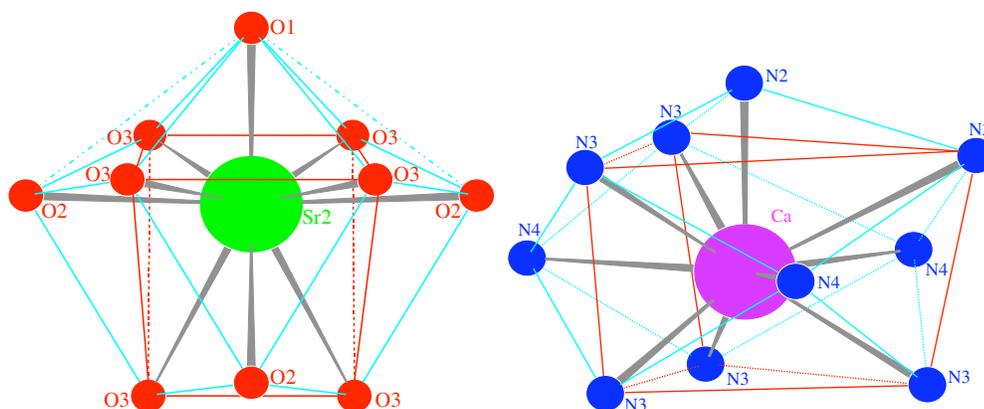


Abbildung 6.14: Anionenkoordination in Form des vierfach überkappten trigonalen Prismas; links: für die EA2-Position in den Arcaniten und Larniten; rechts: für das Ca-Ion im α -Sialon

Zwei Seitenflächen und beide Deckflächen werden beim Koordinationspolyeder der zehnfach koordinierten EA2-Position (Abb. 6.14 links) in den Arcanit-, Larnit- und Merwinit-Phase überkappt. Die Emissionen liegen im blauen Bereich. Die Ca-Ionen im α -Sialon befinden sich in einem N/O-Koordinationspolyeder, der ein an drei Seitenflächen und einer Deckfläche überkapptes trigonales Prisma darstellt. Der genaue Sauerstoffanteil an der Koordination lässt sich nur schlecht bestimmen. Die Emission bei 580 bis 600 nm ist langwelliger als die der Ba-S-Phase. Doch lässt sich keine Aussage über die Einflüsse der unterschiedlichen Überkappungen aufgrund der unterschiedlich EA-Ionen machen.

Sechsfach überkappte Prismen

Die EA-Position im Magnetoplumbit (Abb. 6.15) ist sechsfach überkappt. Die überkappenden Ionen bilden ein Sechseck, weshalb ihr Abstand zum zentralen Kation groß ist. Die beiden Deckflächen sind ebenfalls weit vom Kation entfernt. Entsprechend ist das Kristallfeld klein. Es tritt auch nur eine schwache Wechselwirkung der Elektronen in den überlappenden Orbitalen auf. Die Emissionen der Eu-Ionen in dieser Koordination sind daher mit Maxima bei 395 nm für die Sr-Variante und 412 nm für die Ca-Variante sehr kurzweilig.

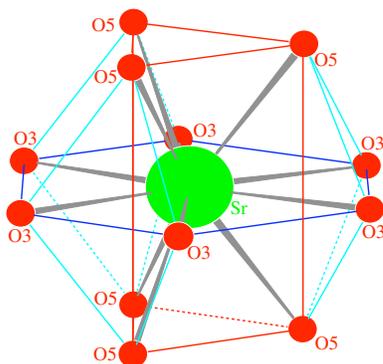


Abbildung 6.15: Anionenkoordination in Form des sechsfach überkappten trigonalen Prismas für das EA-Ionen der Hexa-Aluminate in der Magnetoplumbitstruktur, $EAAl_{12}O_{19}$

6.3.4 Doppelpyramiden

In der Tabelle 6.7 sind die EA-Positionen mit einem Koordinationspolyeder in Form Doppelpyramiden angegeben:

Phase	Pos	SP	GFl.	üSp	Ca	Sr	Ba
$Ca_3SiO_4Cl_2$	Ca1	1 Cl	2 O 2 Cl	1 Cl	<515 nm>		
$Ca_3SiO_4Cl_2$	Ca2	1 O	1 O 3 Cl	2 O	<515 nm>		
$Ca_3Si_2O_7$	Ca2	1 O	4 O	2 O	620 nm		
$EAAl_4O_7$	EA	1 O	5 O	1 O	445 nm	405 nm	
Rondorfit	Ca2	1 O	3 O 2 Cl	2 O	<510 nm>		
$BaSiO_3$	Ba	1 O	5 O	2 O			565 nm
$EA_5SiO_4Cl_6$	EA1	1 Cl	2 O 3 Cl	3 Cl		<448 nm>	<443 nm>
$EA_2SiO_3Cl_2$	EA2	1 Cl	3 O 2 Cl	1 O 2 Cl	<497 nm>	<490 nm>	
EA_2SiO_4	EA1	1 O	5 O	3 O		570 nm	505 nm
$SrAl_2O_4$	Sr1	1 O	5 O	3 O		520 nm	
$EA_2Si_5N_8$	EA2	1 N	6 N	3 N		(630 nm)	(610 nm)
EA_2SiO_4	EA2	1 O	6 O	3 O	525 nm	470 nm	

Tabelle 6.7: Phasen mit EA-Positionen (Pos) in der Koordination der Doppelpyramide mit der Eu-Lumineszenz in der Ca-Phase (Ca), Sr-Phase (Sr) und Ba-Phase (Ba); Angegeben sind auch die Ionen der Grundfläche (GFl.), der nicht überkappten Spitze (SP) und der überkappten Spitzen (üSp); in runden Klammern die Lumineszenzen der Positionen mit N-Ionen im Koordinationspolyeder, in eckigen Klammern die mit Cl-Ionen

Quadratische Doppelpyramide/trigonales Antiprisma/Oktaeder

In einer oktaedrischen Koordination eines Komplexes befinden sich das $d_{x^2-y^2}$ - und das d_{z^2} -Orbital in einer energetisch ungünstigen Lage aufgrund der frontalen Position gegenüber den Liganden. Die d_{xy} -, d_{xz} - und d_{yz} -Orbitale sind dagegen energetisch begünstigt, da sie auf die Seitenflächen zeigen (Abb. 2.3 oben). Es kommt nach der Tabelle 6.3 zu einer kleineren Absenkung der unteren Energieniveaus als in der kubischen Koordination. Die Koordination müsste also zu einer kurzwelligeren Emission als im kubischen Fall führen. Dies ist aber nicht der Fall. Durch die geringeren Abstände der Liganden in der oktaedrischen als in der kubischen Koordination nimmt die Aufspaltung und Absenkung der Energieniveaus jedoch wieder zu. In der Molekülorbitaltheorie überlappen das $d_{x^2-y^2}$ - und das d_{z^2} -Orbital stark mit den Orbitalen der Anionen. Dies führt zu einer starken Aufweitung und zu einer großen Absenkung der Energieniveaus. Die Lumineszenz wird in diesem Fall langwelliger als für die kubische Koordination. Die reine Sauerstoffkoordination in Form eines Oktaeders (Abb. 6.16 links) ist wie öfters schon in der Arbeit dargestellt für das Eu^{2+} zu klein. Vielleicht ist jedoch eine oktaedrische Koordination des Eu^{2+} -Ions mit einem Anteil an Chlor-Ionen möglich (Abb. 6.16 rechts). Der Position in der $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2$ könnte eine Emission mit einem Maximum bei 515 nm zugeschrieben werden. Das Ausbleiben der oktaedrischen Koordination für das Eu^{2+} -Ion bei den Chloriden, lässt jedoch den Fall annehmen, dass auch bei einer gemischt koordinierten Oktaeder-Position das Eu-Ion nicht eingebaut werden kann.

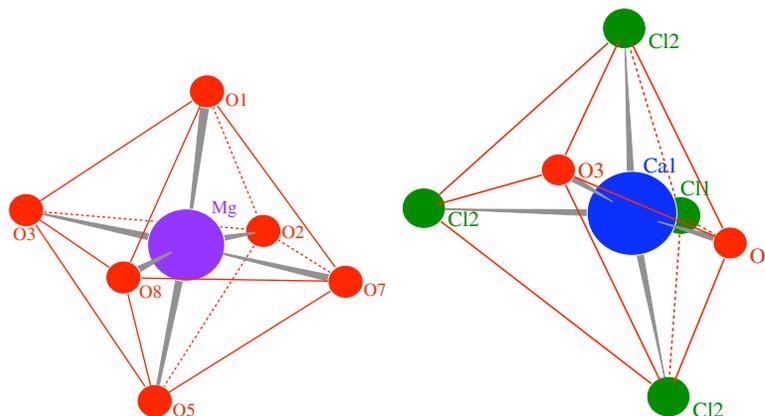


Abbildung 6.16: Anionenkoordination in Form des Oktaeders; links: für das Mg-Ion im Merwinit; rechts für das Ca1-Ion in der $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2$ -Phase

Einfach überkappt ist die Ca2-Position im Rankinitz (Abb. 6.17 links). Der einfach überkappte Oktaeder als Koordinationspolyeder führt beim Eu-Ion zu einer sehr langwelligen Lumineszenz mit einem Maximum von 620 nm. In der Ca2-Position der $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2$ -Phase ist ein Teil der Sauerstoff-Ionen durch Chlor-Ionen ersetzt (Abb. 6.17 rechts). Die Emission ist bei einem Maximum von etwa 515 nm dem entsprechend kurzwelliger.

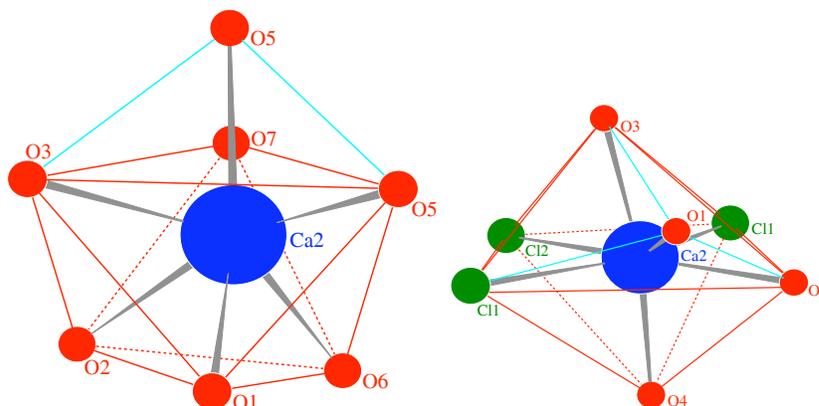


Abbildung 6.17: Anionenkoordination in Form des einfach überkappten Oktaeders; links: für das Ca₂-Ion im Rankinit; rechts: für das Ca₂-Ion in der Ca₃SiO₄Cl₂-Phase

Pentagonale Doppelpyramide

In einer pentagonalen/fünfseitige Doppelpyramide zeigen die Keulen des d_{z^2} -Orbitals auf die Pyramidenspitzen, die Keulen des d_{xy} - und des $d_{x^2-y^2}$ -Orbitals auf die Liganden der fünfseitigen Grundflächen und die Keulen des d_{xz} - und des d_{yz} -Orbitals auf die Pyramidenseiten. Durch die Coulomb-Kraft liegt das d_{z^2} -Orbital energetisch ganz ungünstig, das d_{xy} - und das $d_{x^2-y^2}$ -Orbital ungünstig und das d_{xz} - und das d_{yz} -Orbital energetisch sehr günstig. Die Absenkung ist etwas geringer als beim Kubus (Tab. 6.3). Die Lumineszenz müsste deshalb kurzwelliger als bei der Kubus sein. Dies ist aber nicht der Fall. Durch die kürzeren Abstände der Anionen zum Kation in der pentagonalen Doppelpyramide nimmt die Aufspaltung zu und die Emission liegt langwelliger. Nach dem Molekülorbitalmodell kommt es zu einer stärkeren Überlappung der d-Orbitale mit den Orbitalen der Liganden als beim Kubus. Die Wechselwirkung der Elektronen ist stärker und die untersten Energieniveaus werden stärker gesenkt. Die Energielücke zwischen d- und f-Zuständen wird kleiner und die Emission langwelliger.

Die EA-Position im Grossit (Abb. 6.18 links) bildet eine pentagonale Doppelpyramide. Doch sind die Pyramidenspitzen weit an den Rand verschoben. Das d_{z^2} -Orbital wird dadurch stark energetisch begünstigt. Es überlappt kaum noch mit den Orbitalen der Liganden. Das Energieniveau dieses Orbitals wird nicht so stark aufgeweitet. Das d_{xz} - oder das d_{yz} -Orbital wird dagegen leicht benachteiligt. Es überlappt stärker mit dem Orbital der Liganden. Doch scheint die Bandaufweitung nur gering zu sein, da die Emissionen der Grossite mit einem Maximum bei 445 nm für den Ca-Grossit und bei 405 nm für den Sr-Grossit recht kurzwellig sind.

Pentagonale Doppelpyramide mit einer Überkappung

Bei einer Überkappung der Spitzen befinden sich das d_{xz} - und das d_{yz} -Orbital in einer gegenüber den Liganden energetisch ungünstigeren Lage als bei einer Doppelpyramide ohne Überkappung. Ihre Energieniveaus werden daher energetisch angehoben. Die Lumineszenz müsste daher kurzwelliger werden. Dieser Effekt wird durch die größeren Abstände noch verstärkt. Nach dem Molekülorbitalmodell werden die Energieniveaus durch die stärkeren Wechselwirkungen der Elektronen in den überlappenden Orbital aufgeweitet und die untersten Niveaus erniedrigt. Doch aufgrund der großen Koordinationzahl wird der Abstand zwischen dem Eu-Ion und den Anionen größer. Die Orbitale überlappen weniger stark. Die Aufweitung der Energieniveaus wird kleiner und die untersten Energieniveaus weniger stark abgesenkt. Der Effekt der größeren

Orbitalüberlappung wird also durch den größeren Anionen-Abstand kompensiert.

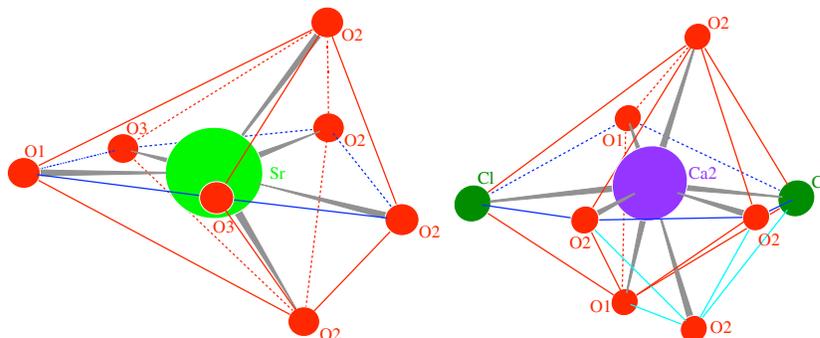


Abbildung 6.18: links: Anionenkoordination in Form der fünfseitigen Doppelpyramide für das EA-Ion im Grossit; rechts Anionenkoordination in Form der einfach überkappten fünfseitigen Doppelpyramide für die Ca2-Position im Rondorfit

Bei der Ca2-Position im Rondorfit, $\text{Ca}_8\text{MgSi}_4\text{O}_{16}\text{Cl}_2$ ist eine der Spitzen einfach überkappt (Abb. 6.18 rechts). Es besitzt mit 520 nm eine für Chlorosilikate relativ langwellige Emission. Dies liegt vermutlich an dem hohen Sauerstoffgehalt im Anionenpolyeder. Der Koordinationspolyeder der Ba-Ionen im BaSiO_3 (Abb. 6.3 rechts) kann ebenfalls als eine einfach überkappte pentagonale Doppelpyramide angesehen werden. Auch hier zeigt sich eine mit 565 nm relativ langwellige Lumineszenz. Im Vergleich der Emissionen des Oktaeders mit denen der pentagonalen Doppelpyramide zeigt sich, dass die Koordination in Form der pentagonalen Doppelpyramide ein Kristallfeld erzeugt, das in etwa so stark ist wie das des Oktaeders.

Pentagonale Doppelpyramide mit zweifacher Überkappung

Zweifach überkappt ist auch die EA1-Position der $\text{EA}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6$ -Phase (Abb. 6.19 links). Die dazugehörige Emission ist mit 447 nm für die Sr-Variante und 443 nm für die Ba-Variante kurzwellig. Betrachtet man den Koordinationspolyeder, so findet man eine hohe Chlorkoordination. Diese ruft die kurzwellige Emission hervor. Auch für die EA2-Position der $\text{EA}_2\text{SiO}_3\text{Cl}_2$ -Phase findet man eine zweifach überkappte pentagonale Doppelpyramide als Koordinationspolyeder (Abb. 6.19 rechts). Hier zeigen die Emissionen Maxima von 497 nm für die Ca-Variante und 490 nm für die Sr-Variante. Auch hier ist eine größer Anzahl von Chlor-Ionen an der Koordination beteiligt. Vergleicht man die Verschiebung der Emissionsbande der Eu-Ionen auf den beiden chlorhaltigen Plätzen unter Abnahme der Chloranzahl in den Koordinationspolyedern, so kann man vermuten, dass ein Koordinationspolyeder nur mit O-Ionen besetzt zu einer langwelligen Emission führt. Diese langwellige Emissionsbande findet man beim Arcanit.

Eine zweifache Überkappung der fünfseitigen Doppelpyramide liegt der EA1-Position des Arcanits (6.20 links) als Koordinationspolyeder vor. Dessen Polyeder kann man auch als dreifach überkappten Oktaeder ansehen (Abb. 6.20 rechts). Die Übergänge sind von einem zum anderen Polyedertyp fließend. Und zeigen auch hier, dass das Kristallfeld des Oktaeders und der pentagonalen Doppelpyramide ähnlich sind. Die zugehörigen Emissionsmaxima sind mit 505 für den Ba-Arcanit bis 570 für den Sr-Arcanit langwellig. Für calciumhaltige Mischphasen wird die entsprechende Lumineszenzbande noch langwelliger. Die Koordination in Form der doppelt überkappten pentagonalen Doppelpyramide führt gegenüber der nicht überkappten Grundkoordination wohl nur zu einer geringen Abschwächung des Kristallfelds. Die Absenkung der untersten Energieniveaus ist nur gering und die Energielücke zwischen d- und f-Zuständen ist

nahezu gleich groß.

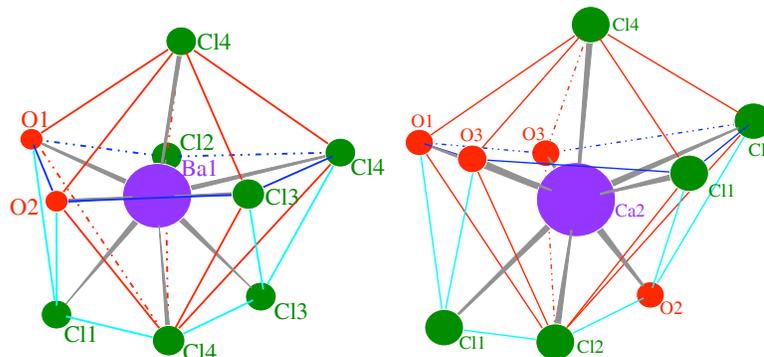


Abbildung 6.19: Anionenkoordination in Form der zweifach überkappten fünfseitigen Doppelpyramide; links: für das EA1-Ion in der $EA_5SiO_4Cl_6$ -Phase; rechts: für das EA2-Ion in der $EA_2SiO_3Cl_2$ -Phase.

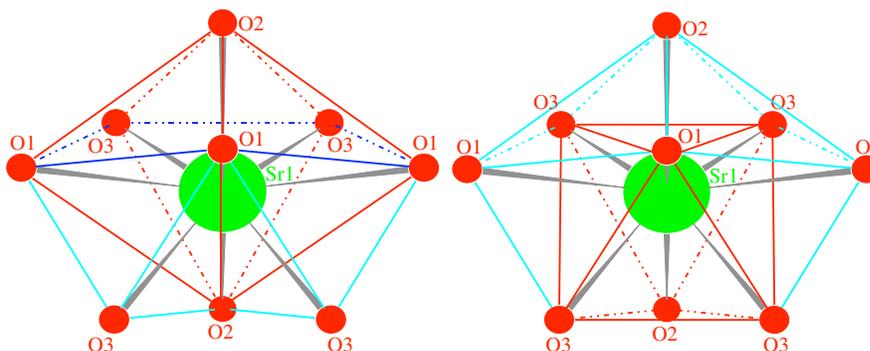


Abbildung 6.20: Anionenkoordination in Form der zweifach überkappten fünfseitigen Doppelpyramide für das EA1-Ion im Arcanit; links: als zweifach überkappte pentagonale Doppelpyramide; rechts: als dreifach überkappter Oktaeder.

Hexagonale Doppelpyramide

In der hexagonalen Doppelpyramide sind aufgrund der höheren Koordinationszahl die Abstände der Anionen gegenüber dem zentralen Kation größer als die Abstände in der pentagonalen Doppelpyramide. Durch den größeren Abstand wird die Emission kurzwelliger (siehe Kapitel 6.1). Eine zweifach überkappte hexagonale Pyramide findet man im Fall der EA2-Position beim Arcanit (Abb. 6.21 links). Die Bande der Eu-Ionen auf der EA2-Position liegt mit Emissionen von 470 nm für die Sr-Variante und 520 nm für die Ca-Variante durchaus kurzwelliger als die der Eu-Ionen, die die EA1-Position besetzen. Eine anderer Koordinationspolyeder in der Form der zweifach überkappten sechseitigen Doppelpyramide findet man bei der EA2-Position der $EA_2Si_5N_8$ -Phase (Abb. 6.21 rechts). Die Emissionen bei 610 nm für das Ba-Nitridosilikat und 630 nm für das Sr-Nitridosilikat sind langwellig. Relativ gesehen zu anderen Nitriden sind die Emissionsmaxima recht kurzwellig. Eine hexagonale Doppelpyramide führt also gegenüber einer pentagonalen Doppelpyramide zu einer stärkeren Abschwächung des Kristallfelds.

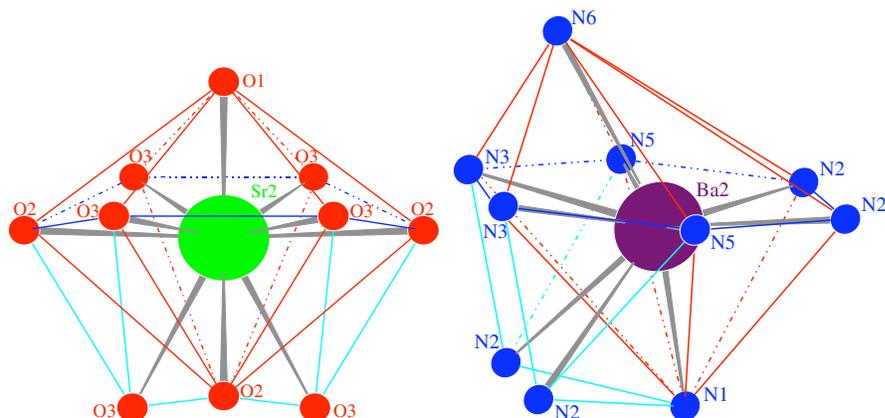


Abbildung 6.21: Anionenkoordination in Form der zweifach überkappten hexagonalen Doppelpyramide; links: für das EA2-Ion im Arcanit. rechts: für die EA2-Position in der EA₂Si₅N₈-Phase

6.3.5 Hexagonales Prisma und Ikosaeder

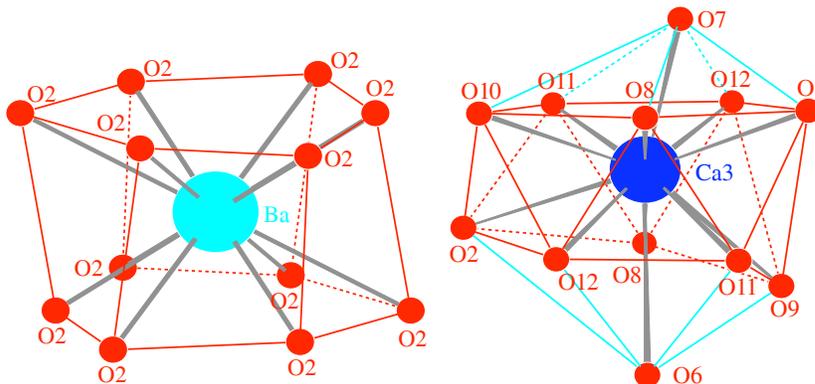


Abbildung 6.22: Anionenkoordination links in Form des hexagonalen für das Ba-Ion im Hexacelsian; rechts in Form des zweifach überkappten pentagonalen Prismas (Ikosaeder) für die Ca₃-Position in der CaAl₂O₄-Phase

Für den Hexacelsian erhält man ein hexagonales Prisma (Abb. 6.22 links). Das d_{z^2} -Orbital wie auch das $d_{x^2-y^2}$ - und das d_{xy} -Orbital stehen aufgrund ihrer Lage nur gering in Wechselwirkung mit den umgebenden Anionen. Stärker ist die Wechselwirkung bei dem d_{xz} - und d_{yz} -Orbital. Durch die großen Abstände der Anionen zum zentralen Kation im Sechseck findet auch hier nur eine geringe Wechselwirkung statt. Die Lumineszenz des Eu-Ions ist mit einem Wert bei 380 nm sehr kurzweilig.

Für die Ca₁-Position der CaAl₂O₄ liegt der Koordinationpolyeder in Form eines Ikosaeders vor, also eines fünfseitigen Antiprismas, das an den beiden Deckschichten überkappt ist (Abb. 6.22 rechts). Aufgrund der hohen Koordinationszahl sind die Abstände der Anionen zum Kation groß und des kommt nur zu geringen Wechselwirkungen der d-Orbitale des Eu²⁺-Ions mit den Orbitalen der Anion. Man findet daher mit einem Maximum bei 445 nm eine relativ kurzweilige Emission für das Eu²⁺-Ion in dieser Phase.

Beide Koordinationspolyeder sind gegenüber den idealen Polyedern deutlich verzerrt. Es ist daher auszugehen, dass die idealen Koordinationen zu noch kurzwelligeren Emissionen führen. Das Ca³⁺-Ion in der CaAl₂O₄ lässt sich auch in Form eines dreifach überkappten trigonalen Prismas ähnlich wie bei den anderen gestopften Tridymiten beschreiben. Doch sprechen sowohl die kurzwelligere Emission als bei der Sr- und Ba-Variante, aber auch die geringen Abstände der diesen neun Anionen folgenden Anionen für die Beschreibung als zweifach überkapptes pentagonales Antiprisma.

6.3.6 Zusammenfassung

Es lässt sich feststellen, dass eine Koordination in Form eines quadratische oder trigonalen Prismas zu kurzwelligen Lumineszenzen führt, während die Eu²⁺-Ionen in den entsprechenden Antiprismen langwellige Lumineszenzen aufweisen. Auch die Phasen mit einer Koordination in Form einer Doppelpyramiden besitzen eher langwellige Emissionen, die mit Zunahme der Zähligkeit der Polyedergrundflächen ins Kurzwellige verschiebt. Bei zunehmender Überkappung verschiebt die Lumineszenz aufgrund des stärkeren Kristallfelds in den langwelligen Bereich. Andererseits schiebt bei hohen Koordinationszahlen die Lumineszenz wegen den größer werdenden Abständen der Anionen zum Eu-Ion wieder in den kurzwelligen Bereich. Die beiden Effekte kompensieren sich in manchen Fällen, so bei hohen Überkappungszahlen.

Die Einflüsse der Koordination konnte mit dem Molekülorbitalmodell besser beschrieben werden als mit dem Kristallfeldmodell. So ließen sich mit den Werten der Kristallfeldaufspaltung aus der Tabelle 6.3 nicht die unterschiedlichen Emissionen nachvollziehen. Die oktaedrische Koordination ergibt eine kleinere energetische Absenkung der unteren Energieniveaus als die kubische Koordination, obwohl die Emission der Phasen mit kubischer Koordination kurzwelliger ist als die mit oktaedrischer Koordination. Nach der Kristallfeldtheorie zeigen die kubische und die antiprismatische Koordination die gleiche Kristallfeldaufspaltung. Für die gemessenen Phasen erhält man jedoch unterschiedliche Lumineszenzlagen. Die Phasen mit kubischer Koordination besitzen blaue Emissionen, die mit einer Koordination in Form eines quadratischen Antiprismas grün-gelbe.

Alle EA-Positionen der untersuchten Phasen sind in der Tabelle 6.3.6 nochmals aufgeführt. Grundsätzlich kann man beobachten, dass eine oktaedrische Grundkoordination der EA-Ionen nur bei den Ca-Phasen und für diese nur bei den Orthosilikaten (OS) und Inosilikaten (IS) auftritt. So für die nicht in der Liste aufgeführten Phasen Ca₃SiO₅ (Hatrurit), Ca₂SiO₄ (Olivin) und CaSiO₃ (Wollastonit). Auch das quadratische Antiprisma findet man eher bei Orthosilikaten, sowie bei den Sorosilikaten wieder. Andererseits tritt eine kubische oder tetragonal prismatische Koordination in erster Linie bei den Cyclosilikaten (CS), Phyllosilikaten (PS) und Tectosilikaten (TS) auf. Das hexagonale Prisma oder den Ikosaeder erhält man nur bei Tectosilikat-Strukturen. Auffällig ist, dass für die EA-Koordination in den meisten Aluminate, Sialone und Sione ein Form überkapptes trigonales Prisma auftritt. Somit beeinflussen die Strukturformen direkt die Art des Polyedergrundtyps.

6.3. DER KOORDINATIONSPOLYEDER

Phase	Art.	Pos.	KZ	GP	ÜK	λ_{max}
Pseudowoll.	CS	EA	8	K	keine	440-465 nm
Ba ₂ Si ₃ O ₈	IS	Ba1, Ba2	8	qP / D	keine	510 nm
Ba ₅ Si ₈ O ₂₁	IS	Ba1 Ba2	8	qP / D	keine	485 nm
Ba ₅ Si ₈ O ₂₁	IS	Ba3	10	qP	2 Fläche	430 nm
Sanbornit	PS	Ba, Ba1	9	qP	eine Seite	520 nm
Sanbornit	PS	Ba2	8	qP	keine	470 nm
Sr ₃ Al ₉ SiO ₂₀	(PS)	Sr1	8	qP / D	keine	470 nm
Sr ₃ Al ₉ SiO ₂₀	(PS)	Sr2	10	qP	2 Nachbarfl.	470 nm
Celsian	TS	EA	10	qP	1 Seitenfl. doppelt	400-445 nm
EA ₃ SiO ₅	OS	EA2	8	tP	2 Seitenfl.	
gest. Tryd.	(TS)	EA	9	tP	3 Seitenfl.	500-525 nm
Merwinit	OS	EA2	10	tP	2 Seitenfl., 2 Deckfl.	437-480 nm
Rankinit	SS	Ca1, Ca2	7	tP	1 Fläche	
Ackermanit	SS	EA	8	qA / tP	keine / 2 Seitenfl.	430-540 nm
Gehlenit	SS	EA	8	qA / tP	keine / 2 Seitenfl.	505-555 nm
CaLi ₂ SiO ₄	OS	Ca	8	tP	2 Seitenfl.	480 nm
Magnetoplumbit	(TS)	EA	12	tP	Seitenfl. sechsfach	395-412 nm
β -Aluminat	(TS)	EA1, EA2	12	tP	Seitenfl. sechsfach	
β -Aluminat	(TS)	EA3	9	tP	3 Seitenkanten	440 nm
Ca ₃ SiO ₄ Cl ₂	OS	Ca3	8	tP	2 Seitenfl.	515 nm
alpha-Sialon	TS	Ca	10	tP	3 Seitenfl 1 Deckfl.	580-600 nm
S-Phase	TS	EA	10	tP	Seitenfl. vierfach	510 nm
(SrCa)Si ₂ N ₂ O ₂	PS	EA	7	tP	1 Seitenfl.	540-555 nm
SrAl ₂ SiN ₂ O ₃	TS	EA	9	tP	2 Seitenfl., 1 Deckfl.	480-540 nm
Ca ₂ Si ₅ N ₈	TS	EA	7	tP	1 Seitenfl.	615 nm
EA ₂ Si ₅ N ₈	TS	EA1	10	tP	Seitenfl. vierfach	
Hexacelsian	PS	EA	12	hP	keine	380 nm
EA ₃ SiO ₅	OS	EA1	10	qA	2 Deckfl.	580-590 nm
SrLi ₂ SiO ₄	OS	Sr	8	qA	keine	570 nm
EA ₂ SiO ₃ Cl ₂	CS	EA1	9	qA	1 Deckfl.	490-497 nm
EA ₅ SiO ₄ Cl ₆	OS	EA3	8	qA	keine	443-448 nm
EA ₅ SiO ₄ Cl ₆	OS	EA2	9	qA	1 Deckfl.	443-448 nm
Rankinit	SS	Ca3	7	O	1 Fläche	620 nm
Ca ₃ SiO ₄ Cl ₂	OS	Ca2	7	O	1 Seite	515 nm
Arcanit/Larnit	OS	EA2	10	hDP	2 Fl.	470-525 nm
Arcanit/Larnit	OS	EA1	9	pDP	2 Fl.	505-570 nm
Merwinit	OS	EA1	9	pDP	2 Fl.	475-525 nm
BaSiO ₃	IS	Ba	8	D / pDP	keine / eine Seite	565 nm
EAA ₄ O ₇	(TS)	EA	7	pDP	keine	405-445 nm
EA ₂ SiO ₃ Cl ₂	CS	EA2	9	pDP	2 Fl.	490-497 nm
EA ₅ SiO ₄ Cl ₆	OS	EA1	9	pDP	2 Fl.	443-448 nm
Rondorffit	OS	Ca2	8	pDP	1 Fl	510 nm
EA ₂ Si ₅ N ₈	TS	EA2	10	hDP	2 Kanten	610-630 nm
CaAl ₂ O ₄	(TS)	Ca1	12	pA	2 Deckfl.	445 nm

Tabelle 6.8: Koordinationspolyeder der untersuchten Phasen in Form des Kubus (K), des quadratischen Prismas (qP), trigonalen Prismas (tP), des hexagonalen Prismas (hP), des quadratischen Antiprismas (qA), der pentagonalen Doppelpyramide (pDP), der hexagonalen Doppelpyramide (hDP) des Dodekaeders (D) und des Oktaeders (o) in den Orthosilikaten (OS), Sorosilikaten (SS), Inosilikaten (IS), Cyclosilikaten (CS), Phyllosilikaten (PS) und Tectosilikaten (TS)

Kapitel 7

Einsatz als LED- und Lampenleuchtstoff

Im letzten Kapitel soll die Eignung der untersuchten Leuchtstoffe für den Einsatz als Lampen- oder LED-Leuchtstoff untersucht werden. Hierfür spielen zum einen die optischen Messwerte wie Quantenausbeute (QE) und die Absorption eine wichtige Rolle. Zum anderen gibt es eine ganze Reihe von Stabilitätskriterien, die ein Leuchtstoff erfüllen muss, um sich für einen erfolgreichen Einsatz im Lichtbereich zu eignen. Näher soll im folgenden nur auf die Wasserstabilität eingegangen werden. Die in dieser Arbeit untersuchten Leuchtstoffe nehmen nach ihren Dominanzwellenlängen folgende Farbbereiche ein (Abb. 7.1):

Farbbereich	λ_{Dom}	Leuchtstoffe (Eu ²⁺ aktiviert)
violett	380-430 nm	
blau	430-480 nm	Ba ₃ MgSi ₂ O ₈ , Sr ₃ MgSi ₂ O ₈ , CaAl ₂ O ₄ , Sr ₂ MgSi ₂ O ₇ , BaSrMgSi ₂ O ₇ , Sr ₃ Al ₁₀ SiO ₂₀ , Ba ₅ SiO ₄ Cl ₆ , Sr ₅ SiO ₄ Cl ₆
türkis	480-500 nm	(Ba, Ca) ₂ SiO ₄ , Ca ₃ MgSi ₂ O ₈ , Ba ₅ Si ₈ O ₂₁ , BaSi ₂ O ₅ , CaLi ₂ SiO ₄ , BaAl ₂ Si ₂ O ₈ , SrAl ₂ Si ₂ O ₈ , CaAl ₂ Si ₂ O ₈ , Sr ₂ SiO ₃ Cl ₂ , Ca ₂ SiO ₃ Cl ₂ ,
grün	500-560 nm	Ba ₂ SiO ₄ , (Ba, Sr) ₂ SiO ₄ bis 60 mol% Sr, Sr ₂ SiO ₄ (Larnit), Ca ₂ SiO ₄ (Larnit), (Sr, Ca) ₂ SiO ₄ , BaAl ₂ O ₄ , SrAl ₂ O ₄ , Ca ₂ MgSi ₂ O ₇ , SrCaMgSi ₂ O ₇ , Ba ₂ MgSi ₂ O ₇ , Sr ₂ Al ₂ SiO ₇ , BaSiO ₃ , Ba ₂ Si ₃ O ₈ , Ca ₃ SiO ₄ Cl ₂ , Ca ₈ MgSi ₄ O ₆ Cl ₂ , SrSi ₂ N ₂ O ₂ , SrAl ₂ SiN ₂ O ₃ , Ba ₂ Al _x Si _{12-x} N _{16-y} O _{2+y}
gelbgrün	560-580 nm	(Ba, Sr) ₂ SiO ₄ ab 60 mol% bis 90 mol% Sr, Ca ₂ Al ₂ SiO ₇ , SrLi ₂ SiO ₄ , CaSi ₂ N ₂ O ₂
gelb orange	580-605 nm	Ba ₃ SiO ₅ , Sr ₃ SiO ₅ , (Ba,Sr) ₃ SiO ₅ , Ca ₃ Si ₂ O ₇
rot	605-780 nm	Ba ₂ Si ₅ N ₈ , Sr ₂ Si ₅ N ₈ , Ca ₂ Si ₅ N ₈

Tabelle 7.1: Leuchtstoffe nach Farbwiedergabe geordnet

Man erkennt, dass man mit den europiumdotierten Erdalkalisilikaten vor allem Leuchtstoffe im Türkisen und im Grünen synthetisieren kann. Aber auch der blauen, gelb-grünen und gelb-orangen Bereich erhält eine Zahl von Leuchtstoffen. Rote Leuchtstoffe sind nur mit Nitriden zu gewinnen. Für violette Leuchtstoffe liegen keine Daten vor. Für diese sind jedoch in erster Linie die Sr- oder Ca-Hexaaluminate und recht phasenrein der Hexacelsian geeignet. Die Wasserstabilität wurde wie folgt untersucht: Die Leuchtpulver wurden in Wasser gegeben und per Hand homogenisiert. Dabei bilden die Feinkornanteile mit dem Wasser eine Emulsion. Diese Mischung wurde mit einer UV-Lampe bei 254 nm und 400 nm auf die Beständigkeit der Lumineszenz untersucht und mit dem Ausgangsmaterial verglichen. Zusätzlich wurde noch der pH-Wert bestimmt, um etwaige Wechselwirkung mit dem Wasser aufzunehmen. Um die Langzeitwirkung zu untersuchen, wurden die Proben nach einer Woche ein weiteres Mal auf Lumineszenz und pH-Wert geprüft. Folgende Bilder zeigen zum einen die Emissionsfarben der meisten Proben und da sie als Wasseremulsionen nach zwei bis vier wöchiger Lagerung vorliegen auch die Wasserstabilität der Proben.



Abbildung 7.1: Wasseremulsion der Oxo-Orthosilikate; links: Ba_3SiO_5 ; rechts: Sr_3SiO_5 ; Während die orange-gelb lumineszierende Sr-Probe nach mehrwöchiger Lagerung in Wasser noch eine Emission zeigt, ist die gelb lumineszierende Ba-Variante (links) zerfallen. Sie weist keine Emission mehr auf. Beide Proben zeigen auch eine starke Ausflockung auf, die auf Kieselsäure zurückzuführen ist.



Abbildung 7.2: Wasseremulsion der Orthosilikate in der Arcanit und Larnit-Struktur; von links nach rechts: Ba_2SiO_4 (Arcanit), Sr_2SiO_4 (Arcanit), Sr_2SiO_4 (Larnit), Ca_2SiO_4 (Larnit); Alle Proben haben ihre Helligkeit in etwa beibehalten. Sie zeigen jedoch eine starke Ausflockung.



Abbildung 7.3: Wasseremulsion der Orthosilikate in der Merwinit-Struktur, sowie die BaCa-Orthosilikatphase; von links nach recht: $(Ba, Ca)_2SiO_4$, $Ba_3MgSi_2O_8$ (Merwinit), $Sr_3MgSi_2O_8$ (Merwinit), $Ca_3MgSi_2O_8$ (Merwinit); Alle Proben haben ihre Helligkeit in etwa beibehalten. Sie zeigen jedoch eine starke Ausflockung.

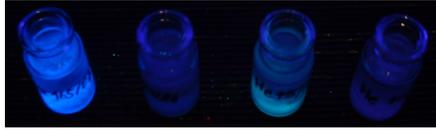


Abbildung 7.4: Wasseremulsionen der Proben in der Struktur des gestopften Tridymits von links nach rechts: BaMgSiO_4 ; BaAl_2O_4 ; SrAl_2O_4 und $\text{CaAl}_2\text{SiO}_4$. Die Aluminate zeigten vor der Lagerung eine Emission, die noch heller als die der BaMgSiO_4 -Probe waren. Das Bild zeigt deutlich, dass diese Aluminate langfristig komplett zerfallen.



Abbildung 7.5: Wasseremulsionen der Ba-Silikatproben von links nach rechts: BaSiO_3 ; $\text{Ba}_2\text{Si}_3\text{O}_8$; $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}$ und BaSi_2O_5 . Die Proben haben ihre Helligkeit in etwa beibehalten.



Abbildung 7.6: Wasseremulsionen der $\text{EA}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6$ - ganz links: $\text{Ba}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6$; 2 v. l.: $\text{Sr}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6$ - und der Li-Silikate - 2. v. r.; $\text{SrLi}_2\text{SiO}_4$; ganz rechts $\text{CaLi}_2\text{SiO}_4$. Während die Li-Silikate nach zweiwöchiger Lagerung ihre Lumineszenz in der Helligkeit in etwa beibehalten haben, sind die beiden blau lumineszierenden Chlorosilikat-Phasen links schon kurze Zeit nach der Wasserzugabe zerfallen.



Abbildung 7.7: Wasseremulsionen der Grossit-, der Sr-Alumosilikat- und der Gehlenit-Proben. Von links nach rechts: SrAl_4O_7 (Grossit), CaAl_4O_7 (Grossit), $\text{Sr}_2\text{Al}_{10}\text{SiO}_{20}$, $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ (Gehlenit) und $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ (Gehlenit). Die Sr-Alumosilikat- und die Gehlenit-Proben haben ihre Helligkeiten in etwa beibehalten. Die Grossit-Proben (beide linke Proben) sind zerfallen. Die Restemission in der Sr-Grossit-Probe basiert auf einer Nebenphase.



Abbildung 7.8: Wasseremulsionen der Feldspat-Proben. Von links nach rechts: $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (Hexacelsian), $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (Celsian), $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (Celsian) und $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (Anorthit). Die Proben haben in etwa ihre Helligkeit beibehalten. Die violette Emission des Hexacelsians (ganz links) wird durch die Emissionen der Nebenphasen überlagert.

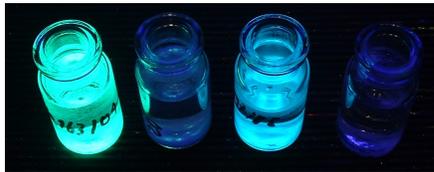


Abbildung 7.9: Wasseremulsionen der Sr- und Ca-Chlorosilikate-Proben. Von links nach rechts: $\text{Ca}_8\text{MgSi}_4\text{O}_{16}\text{Cl}_2$ (Rondorfit), $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2$, $\text{Sr}_2\text{SiO}_3\text{Cl}_2$ und $\text{Ca}_2\text{SiO}_3\text{Cl}_2$. Die Rondorfit-Probe und die $\text{Sr}_2\text{SiO}_3\text{Cl}_2$ -Probe haben in etwa ihre Helligkeit beibehalten. Das grün lumineszierende $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2$ (2. v. l.) und das blau lumineszierenden $\text{Ca}_2\text{SiO}_3\text{Cl}_2$ (1. v. r.) sind nach längerer Lagerung zerfallen.

In Tabelle 7.2 sind die Ergebnisse für die Silikat-Leuchtstoffe, die Mono-Aluminate und die Gehlenite aufgelistet, in Tabelle 7.3 die für die Alumosilikate, Chloro-Silikate, Sione, Sialone und die Dialuminate. Man erkennt, dass die meisten Leuchtstoffe wasserstabil sind. Die Ba-Oxo-Orthosilikate-Probe, die $\text{EA}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6$ -Proben und die Ca-Dialuminat-Probe zerfallen jedoch sofort nach Wasserzugabe. Nach ein bis 2 Wochen zersetzen sich die $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2$ -Probe, die $\text{Ca}_2\text{SiO}_3\text{Cl}_2$ -Probe und die Monoaluminat. All diese Proben weisen nach der Lagerung in Wasser keine Emission mehr auf, wie man in den Bildern erkennen kann. Für die Sr-Grossit-Probe konnte aufgrund des Zerfalls der Hauptphase eine Farbänderung beobachtet werden. Die verbleibende Emission basiert wohl auf eine Nebenphase in der SrAl_4O_7 -Probe. Aus diesen Ergebnissen lässt sich folgern, dass die Aluminate äußerst instabil in Wasser sind. Auch erdalkalireiche Phasen und bestimmte Chlorosilikate zeigen keine große Wasserstabilität.

Einen weiteren Aspekt für die Stabilität der Leuchtstoffe im Wasser erhält man mittels des ermittelten pH-Wertes der Lösungen. Wie man aus den Tabellen 7.2 und 7.3 erkennen kann bilden Proben mit niedrigen Erdalkali-Anteil meist eine leicht saure Lösung aus. Proben mit einem hohen Erdalkali- und Alkalianteil dagegen ergeben eine stark basische Lösung. Dies lässt sich wie folgt erklären. Erdalkali- oder Alkali-Ionen lösen sich leicht aus den Kornoberflächen. Die im Wasser auftretenden H^+ -Ionen neutralisieren den dabei entstehenden Ladungsüberschuss in den zurückbleibenden Schichten. Der Verbrauch von Protonen führt wiederum zum Anstieg der Hydroxid-Konzentration und damit zu einem Anstieg des pH-Werts. Bei einer stabilen Silikat-Matrix stoppt der Vorgang mit der EA-Verarmung in den Oberflächenschichten der Körner. Ist die Matrix dagegen instabil wie beim Ba-Oxo-Orthosilikat oder bei den $\text{EA}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6$ -Phasen, dann führt die Auslaugung der Oberfläche zu einer Zerstörung derselben und der Freisetzung neuer Kornschichten. Dies kann dazu führen, dass der Leuchtstoff komplett zerstört wird, wie es für die Ba_3SiO_5 (Abb. 7.1 l.) zu beobachten ist.

Doch scheint dieser Oberflächenabtrag eher bariumhaltige Phasen als strontiumhaltige Phasen zu betreffen, da die zu dem Ba_3SiO_5 entsprechenden Sr_3SiO_5 -Phase noch emittiert (Abb. 7.1 r.).

Auch anhand der pH-Werte lässt sich sehen, dass die Ba-Ionen leichter als die Sr-Ionen und diese wiederum leichter als die Ca-Ionen in Lösung gehen. So steigt der pH-Wert vom Ca-Merwinit mit 7,0 über den Sr-Merwinit mit 7,4 zum Ba-Merwinit mit 8,2 hin an. Ähnliches beobachtet man bei den Oxo-Orthosilikaten, den Larniten und Arcaniten, den Monoaluminaten, den Grositen und den Sionen der $\text{EASi}_2\text{N}_2\text{O}_2$ -Phase. Für die Zersetzung der $\text{EA}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6$ -Phase (Abb. 7.6, 1. 2 v. l.) wirkt sich außerdem noch der hohe Chloranteil ungünstig auf die Stabilität aus, da sich auch das Chlor-Ion leicht in Wasser löst und somit die Kornoberfläche noch stärker geschädigt wird.

Phase	Lumineszenz nach Zugabe	pH-Wert nach Zugabe	Lumineszenz nach 1 Woche	pH-Wert nach 1 Woche
Sr_3SiO_5	ja	11,5	ja	11,8
Ba_3SiO_5	zerfällt	13,0	nein	13,0
Ca_2SiO_4 (Larnit)	ja	7,8/8,9	ja	7,0
Sr_2SiO_4 (Larnit)	ja	11,5	ja	9,2
Sr_2SiO_4 (Arcanit)	ja	7,8/8,4	kaum	10,5
Ba_2SiO_4 (Arcanit)	ja	11,8	ja	12,3
$(\text{Ba}, \text{Ca})_2\text{SiO}_4$	ja	11,5	ja	12,1
$\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_8$ (Merwinit)	ja	7,8/9,2	ja	7,0
$\text{Sr}_3\text{Si}_2\text{O}_8$ (Merwinit)	ja	7,8	ja	7,4
$\text{Ba}_3\text{Si}_2\text{O}_8$ (Merwinit)	ja	7,8/9,2	ja	8,2
BaMgSiO_4 (gest. Tridymit)	ja	7,8	ja	11,0
CaAl_2O_4 (gest. Tridymit)	ja	10	kaum	10,5
SrAl_2O_4 (gest. Tridymit)	ja	10	kaum	12,5
BaAl_2O_4 (gest. Tridymit)	ja	10	kaum	13,0
$\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ (Ackermanit)	ja	7,0	ja	8,7
$\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ (Ackermanit)	ja	8,7	ja	8,5
$\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$	ja	10,5	ja	8,6
$\text{BaMg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	ja	9,2	ja	9,2
$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ (Gehlenit)	ja	10,5	ja	9
$\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ (Gehlenit)	ja	10,5	ja	7
CaSiO_3 (Pseudowollastonit)	?	5,0	?	6,5
SrSiO_3 (Pseudowollastonit)	?	5,0	?	6,5
BaSiO_3	ja	5,0	ja	7,6
$\text{Ba}_2\text{Si}_3\text{O}_8$	ja	5,0	ja	6,5
$\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}$	ja	5,0	ja	6,8
BaSi_2O_5 (Sanbornit)	ja	5,0	ja	6,5

Tabelle 7.2: Wasserstabilität und pH-Wert der Emulsionen für die untersuchten Silikat-Leuchtstoffe nach Wasserzugabe und nach 1 Woche. Für die CaSiO_3 - und die SrSiO_3 -Probe lässt sich wegen der Temperaturlöschung keine Emission bestimmen. Sie wurden zur Vollständigkeit mit in die Liste aufgenommen.

Bei Aluminaten findet man ebenso den Effekt der Zersetzung. Da das Aluminium-Ion amphoter ist und sich so im alkalischen wie im sauren Milieu in Lösung geht, wird auch hier die Oberfläche zerstört. Die Folge ist, dass sich alle Aluminate früher oder später komplett zerset-

zen, während die meisten Silikate stabil sind. In den Sialonen und in den Alumosilikaten scheint das Aluminiumion dagegen fest in der Matrix eingebaut zu sein, weshalb diese Leuchtstoffe stabiler sind als die reinen Aluminate. Ihr pH-Wert ist daher auch näher am neutralen oder sauren Bereiche der pH-Skala gelegen.

Phase	Lumineszenz nach Zugabe	pH-Wert nach Zugabe	Lumineszenz nach 1 Woche	pH-Wert nach 1 Woche
CaLi ₂ SiO ₄	ja	11,5	ja	13,0
SrLi ₂ SiO ₄	ja	12,5	ja	12,5
CaAl ₂ Si ₂ O ₈ (Anorthit)	ja	5,5	ja	5,5
SrAl ₂ Si ₂ O ₈ (Celsian)	ja	7,5	ja	8
BaAl ₂ Si ₂ O ₈ (Celsian)	ja	8,8/10,0	ja	5,9
BaAl ₂ Si ₂ O ₈ (Hexacelsian)	ja	5,5	ja	8
Sr ₃ Al ₁₀ SiO ₂₀	ja	6	ja	6,5
CaAl ₄ O ₇	zerfällt	5	nein	9,2
SrAl ₄ O ₇	Änderung	11,0/12,0	Änderung	12,8
Ca ₂ SiO ₃ Cl ₂	ja	9	kaum	9
Sr ₂ SiO ₃ Cl ₂	ja	11,2	ja	9
Ca ₃ SiO ₄ Cl ₂	ja	13	kaum	11,5
Sr ₅ SiO ₄ Cl ₆	zerfällt	13	nein	11,2
Ba ₅ SiO ₄ Cl ₆	zerfällt	13	nein	12,0
Ca ₈ MgSi ₄ O ₁₆ Cl ₂	ja	8,1/8,9	ja	7,0
Ba ₂ Al _x Si _{12-x} N _{16-y} O _{2+y}	ja	5	ja	6
CaSi ₂ N ₂ O ₂	ja	4,5	ja	8,4
SrSi ₂ N ₂ O ₂	ja	8,9	ja	9
BaSi ₂ N ₂ O ₂	ja	11,5	ja	10
SrAl ₂ SiN ₂ O ₃	ja	5,5	ja	6

Tabelle 7.3: Wasserstabilität und pH-Wert der Emulsionen für die untersuchten Lisilikate, Alumosilikate, Chlorosilikate und Sione und Sialone nach Wasserzugabe und nach 1 Woche.

Die Verwendung der Leuchtstoffe im Bereich der Leuchtstofflampen und der LED stellt unterschiedliche Anforderungen an diese. Erstere müssen im tiefen UV-Bereich bei 254 nm, letztere im nahen UV- bis blauen Wellenlängenbereich bei 400 oder 460 nm gut anregbar sein. In folgender Tabelle (Tab. 7.4) ist die Eignung der Leuchtstoffe für den Einsatz als Lampen- oder LED-Leuchtstoff aufgelistet. Als Kriterium dienen QE und Absorptionswerte. In der letzten Tabelle ist die Wasserstabilität der einzelnen Gruppen angegeben.

Leuchtstoffklasse	Lampe	LED	Wasserstabilität
EA_3SiO_5	nein	ja	eher schlecht
EA_2SiO_4	ja	ja	mittel
EAA_2O_7	ja	vorw. 400 nm	schlecht
$\text{EA}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$	nein	nein	eher gut
$\text{EA}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$	nein	nein	eher gut
Ba-Metasilikate	teilweise	teilweise	gut
BaSi_2O_5	nein	nein	gut
$\text{EAA}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	ja	nein	gut
$\text{EA}_2\text{SiO}_3\text{Cl}_2$	ja	vorw. 400 nm	eher schlecht
$\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2$	nein	vorw. 400 nm	eher schlecht
$\text{EA}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6$	ja	vorw. 400 nm	schlecht
$\text{Ea}_8\text{MgSi}_4\text{O}_{16}\text{Cl}_2$	nein	ja	mittel
$\text{SrAl}_2\text{SiN}_2\text{O}_3$	nein	nein	gut
S-Phase	nein	400 nm	gut
$\text{EASi}_2\text{N}_2\text{O}_2$	ja	ja	gut

Tabelle 7.4: Überblick zum Einsatz der Leuchtstoffe für Lampen- oder LED-Anwendungen

Die Chlorosilikate sind sehr gut bei 400 nm anregbar, der Feldspat dagegen im UV. Die Pseudowollastonit-Probe SrSiO_3 und CaSiO_3 zeigen keine Emissionen, die Grossite nur eine sehr schwache. Die meisten anderen Phasen dagegen weisen grundsätzlich für alle Anregungswellenlängen eine konstante Anregbarkeit sowie eine sichtbare Lumineszenz auf. Aufgrund der sehr schlechten QE-Werte lassen sich jedoch einige Phase für die Anregung unter bestimmten Wellenlänge nicht einsetzen.

Kapitel 8

Zusammenfassung

Die Arbeit zeigt folgende strukturelle Zusammenhänge zwischen dem Strukturaufbau und der Eu^{2+} -Lumineszenz:

1. Die Kationen und Anionen beeinflussen die Ausbildung der Strukturform

Die Al-Ionen und N-Ionen begünstigen die Bildung von Schicht- und Gerüstsilikaten. Die Ca-Ionen erzeugen vorwiegend Ketten- und Schichtperioden von drei, Sr-Ionen und Ba-Ionen von zwei.

2. Kationen bevorzugen bestimmte Koordinationen

Undotierte Ca-Phasen besitzen vorwiegend oktaedrische Ca-Plätze. Sr-, Eu- und Ba-Ionen lassen sich nicht in oktaedrische Koordinationen einbauen. Al-Ionen begünstigen hohe EA-Koordinationen. Kleinere EA-Ionen bevorzugen Polyeder mit niedrigerer Koordinationszahl, größere EA-Ionen Polyeder mit höherer Koordinationszahl.

3. Strukturformen beeinflussen die Polyederform

Oktaeder und quadratisches Antiprisma als Koordinationspolyeder liegen meist bei Insel und Kettensilikaten vor. Trigonale Prismen treten als Koordinationspolyeder meist bei Schicht und Gerüstsilikaten auf.

4. Koordinationspolyeder beeinflussen die Eu^{2+} -Lumineszenz

Kubische und trigonal prismatische Koordinationen führen zu kurzwelligen Lumineszenzen. Koordinationen in Form einer Doppelpyramiden und eines quadratischen Antiprisma ergeben langwellige Lumineszenzen.

5. Kationen und Anionen beeinflussen die Eu^{2+} -Lumineszenz

Die Kationen beeinflussen die Gitterparameter, die Größe der Koordinationspolyeder und damit die Abstände der Anionen zum Eu^{2+} -Ion. Durch die Ladung und die Größe der Anionen wird das Kristallfeld und durch dieses wiederum die Eu^{2+} -Lumineszenz beeinflusst. Der Kovalente Bindungsanteil der Kationen zu den Anionen beeinflusst über den nephelauxetischen Effekt ebenfalls die Lumineszenz.

Anhang A

Strukturen

A.1 Koordinationszahlen der EA-Ionen in Oxiden und Chloriden

In der Arbeit konnte festgestellt werden, dass der Eu^{2+} -Einbau auf Plätze mit oktaedrische Koordinationen nicht erfolgt. Wie sieht die Koordination in anderen EA-Phasen aus? Im Folgenden werden die Oxid-, Carbonat und Chlorid-Strukturen im Aufbau und ihren Koordinationen betrachtet.

Oxide

In den Erdalkali-Oxiden und dem EuO bilden die EA-Ionen ein kubisch flächenzentriertes Gitter (Abb. A.1). Die Sauerstoff-Ionen sitzen in den Oktaederlücken und bilden für sich ebenfalls ein kubisch flächenzentriertes Gitter. Die Struktur ähnelt also der NaCl -Struktur. Für EA-Peroxide bilden die EA-Ionen ein tetragonales innenzentriertes Gitter (Abb. A.1). Die O_2^{2-} -Moleküle sitzen Parallel ausgerichtet in Oktaederlücken des Gitters. Die Moleküle besetzen nur die Plätze, bei denen die Spitzen EA-Oktaeder in die c-Richtung zeigen. Durch die O_2^{2-} -Moleküle sind die EA-Ionen nicht oktaedrisch, sondern zehnfach in Form eines zweifach überkappten tetragonalen Prismas von Sauerstoff umgeben.

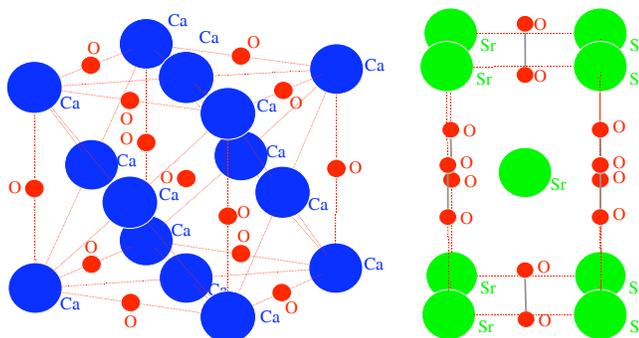


Abbildung A.1: EA-Oxide; links: CaO ; rechts: Peroxid SrO_2

Im Eu_2O_3 wird das dreiwertige Europium von Sauerstoffoktaedern umgeben. Interessant ist die Struktur des Eu_3O_4 (Abb. A.2). In dieser Verbindungen kommt das Europium in seiner zweiwertigen und dreiwertigen Form vor. Während das Eu^{3+} -Ion oktaedrisch vom Sauerstoff

A.1. KOORDINATIONSZAHLEN DER EA-IONEN IN OXIDEN UND CHLORIDEN

koordiniert ist, wird das Eu^{2+} -Ion achtfach in Form eines trigonalen Prismas umgeben, das an zwei Seitenflächen überkappt ist.

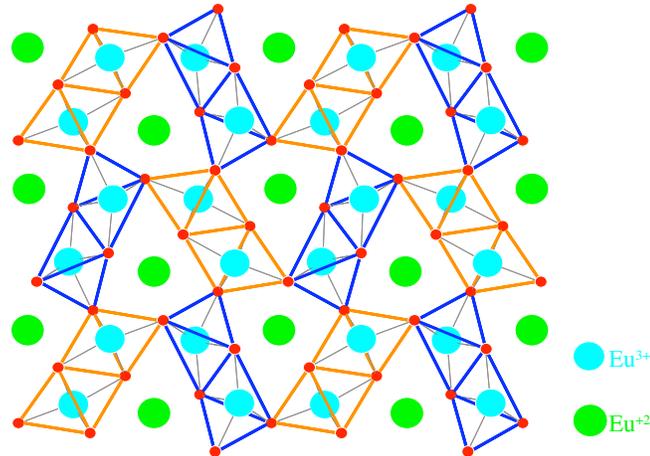


Abbildung A.2: Struktur des Eu_3O_4 , Die Eu^{3+} -Ionen sind oktaedrisch die Eu^{2+} -Ionen neunfach in Form eines zweifach überkappten trigonalen Prismas koordiniert.

Carbonate

Die Struktur des CaCO_3 bildet ein hexagonales Gitter. Hier nehmen die hexagonale Ca-Schichten und die hexagonalen CO_3^{2-} -Schichten alle drei Positionen des hexagonalen Gitters an, so dass sich eine Schichtabfolge der Form A-B'-C-A'-B-C'-A ergibt (Abb. A.3 links). Die Ausrichtung der CO_3 -Dreiecke einer Schicht ist gleich (Abb. A.3 rechts), wechselt aber von Schicht zu Schicht ab. Das Ca-Ion ist Oktaedrisch koordiniert.

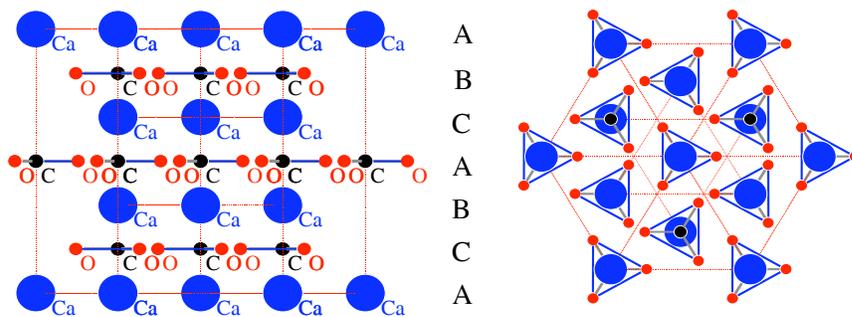


Abbildung A.3: Strukturen des CaCO_3 ; links: die Schichtabfolge; rechts: Blick auf die Schichten

Auch die Struktur des SrCO_3 und BaCO_3 bildet ein hexagonales Gitter (Abb. A.4 rechts). Hier nehmen die EA-Ionen die A- und die C-Schicht ein, während die B-Schicht von den CO_3^{2-} -Molekülen besetzt wird (Abb. A.4 links). Die CO_3^{2-} -Dreiecke einer Linie sind in der Ausrichtung innerhalb einer Schicht gleich orientiert und liegen auf gleicher c-Höhe. Diese Ausrichtung entspricht der reihenweisen gleichen Tetraederausrichtung im Arcanit (EA_2SiO_4). Die EA-Ionen dieser Struktur sind neunfach in Form einer einfach überkappten hexagonalen Doppelpyramide koordiniert.

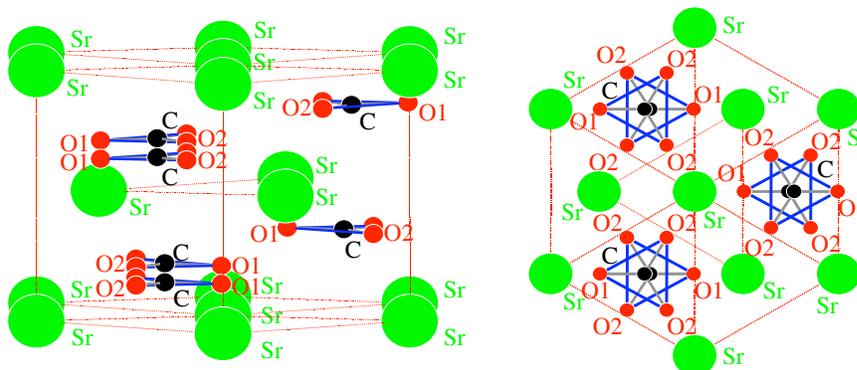


Abbildung A.4: Strukturen des SrCO₃

Chloride

Das CaCl₂ bildet den Rutil-Typ (TiO₂) (Abb. A.5 links). Die Chlor-Ionen sind oktaedrisch um die Ca-Ionen koordiniert. Die Ca-Ionen bilden für sich ein orthorhombisches innenzentriertes Gitter.

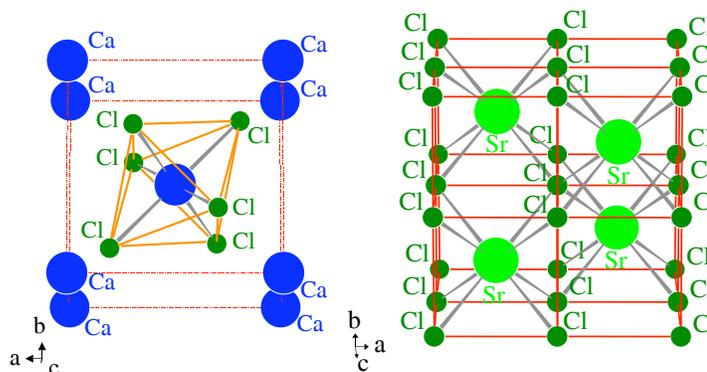


Abbildung A.5: EACl₂-Strukturen; links: CaCl₂ im Rutil-Typ; rechts SrCl₂ im Fluorid-Typ

Die Hochtemperaturphase des SrCl₂, EuCl₂ und BaCl₂ kristallisiert in der Fluoritstruktur (CaF₂) (Abb. A.5 rechts). Hier bilden die EA-Ionen ein kubisches-flächenzentriertes Gitter. In den Tetraederlücken sitzen die Cl-Ionen, so dass die EA-Ionen kubisch von den Cl-Ionen umgeben sind. In der Niedertemperaturform, der PbCl₂-Form, bilden sich EA-Cl-Reihen und Cl-Reihen heraus. Innerhalb jeder Schicht wechseln sich zwei EACl-Ketten mit einer Cl-Kette ab. Die benachbarten Schichtenlagen sind um 180° gedreht positioniert. Dabei kommt jede Cl-Ionen-Kette auf zwei EACl-Ionen zuzuliegen. Der Aufbau erinnert bis zu einem gewissen Maß der Ca₃SiO₄Cl₂-Struktur. Auch hier bilden sich EA-Cl-Ketten aus. Das EA-Ion ist neunfach in Form eines dreifach überkappten Prismas koordiniert.

Im Vergleich mit den Carbonaten und Chloriden kann festgestellt werden, dass die Ca-Ionen in allen Strukturen oktaedrisch vorliegt, das Sr-, das Eu²⁺- und das Ba-Ion dagegen wie bei den Silikaten immer höher koordiniert auftreten. Eine Ausnahme bilden die Oxide. In diesen findet man auch das Sr-, das Eu²⁺- und Ba-Ion in oktaedrischer Koordination. Dies liegt wohl an

dem niedrigen Sauerstoff-Anteil in der Struktur. In der Peroxid-Struktur nämlich und in dem Eu-Mischoxid Eu_3O_4 sind sowohl der Sauerstoffanteil als auch die Koordination höher.

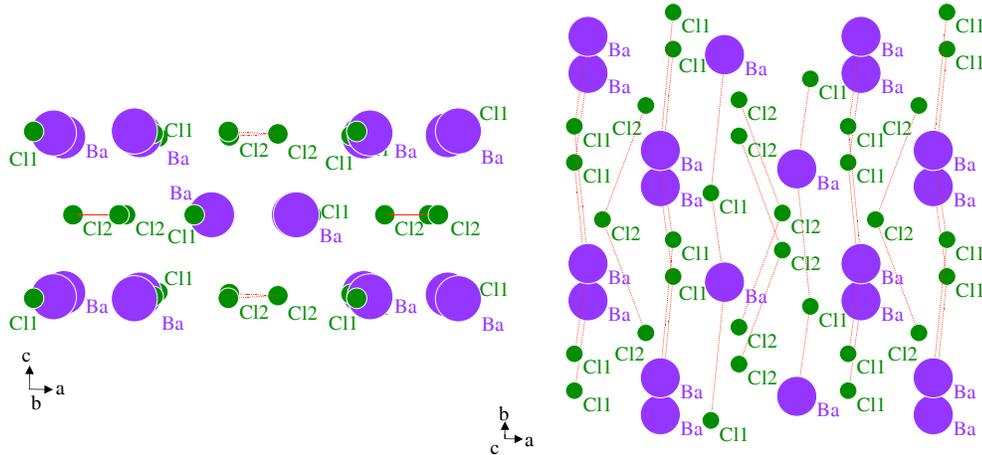


Abbildung A.6: Chloridstruktur in Form des PbCl_2 ; links: Schichtaufbau; rechts: Blick auf die Schichten unter einem Winkel von 15° . Man erkennt die EA-Cl1-Ketten und die Cl2-Ketten

A.2 Silikatstrukturen mit oktaedrisch koordinierten Ca-Ionen

Das Ca-Ion tritt in den reinen Ca-Verbindungen meist oktaedrisch auf. Bei Eu^{2+} -Dotierung dagegen treten andere Phasen auf, so dass die oktaedrisch koordinierten Verbindungen keine Lumineszenz aufweisen. Diese Ca-Verbindungen sind zur Ergänzung im Folgenden aufgeführt. Auch die HT-Phase BaCaSiO_4 weist oktaedrische Ca-Plätze auf und wird ebenfalls ergänzend angegeben.

Ca_3SiO_5 Hatrurit

Die triklinen Modifikationen treten bis 1180 K auf, die monoklinen bis 1240 K und darüber die hexagonale. Die Struktur (Abb. A.7) des Hatrurit zeigt Ähnlichkeiten mit den Orthosilikatstrukturen. Die freien Sauerstoffionen bilden ein hexagonales primitives Gitter. In den trigonalen Prismen, die die Sauerstoffionen aufspannen, sitzen abwechselnd Silikattetraeder und Calcium-Dreieringe. Nach drei Schichten wechselt die Position der hexagonalen Schichtung. Dies hat zur Folge, dass sich die Struktur nach neun hexagonalen Sauerstoffschichten wiederholt. Die Calciumionen der drei Gitterpositionen sind sechsfach in Form von Oktaedern koordiniert.

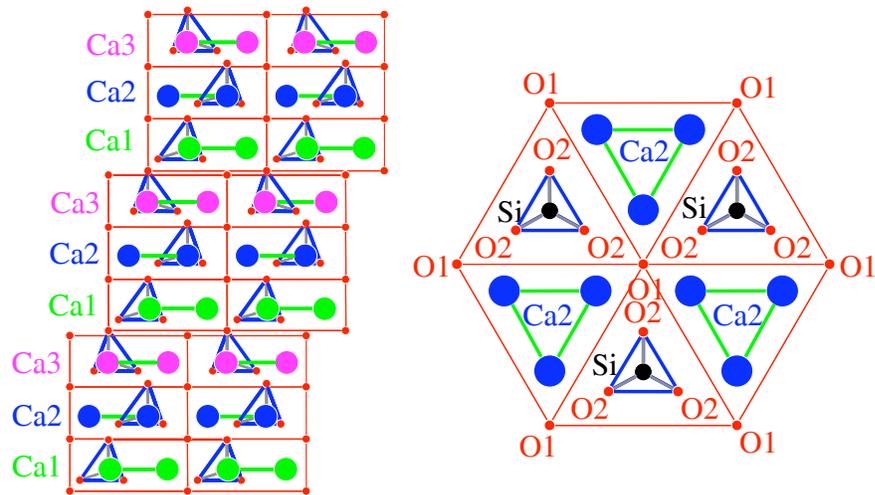


Abbildung A.7: Aufbau des hexagonalen Ca-Oxo-Orthosilikats; links: die vollständige hexagonale Schichtabfolge; rechts: Einblick auf eine Schicht

Olivin

Die Olivin-Struktur wurde schon im Kapitel Orthosilikate behandelt. Hier soll eine Andere Darstellung im Vergleich mit der Spinell-Struktur die oktaedrische Koordination des Ca-Ions plausibler machen.

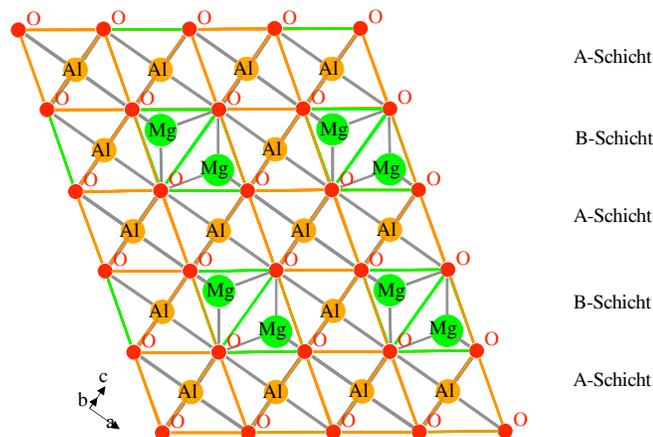


Abbildung A.8: Aufbau des Spinells: Abfolge der Schichten

Im Spinell (Abb. A.8) wie im Olivin (Abb. A.10) bildet sich ein hexagonales O-Ionengitter aus. Die Al-Ionen im Spinell und die Ca-Ionen im Olivin besetzen Oktaederlücken, die Mg-Ionen im Spinell und die Si-Ionen im Olivin Tetraederlücken. Doch werden nicht alle vollständig und auch regelmäßig Plätze besetzt. Im Spinell bilden sich durch die unterschiedliche Besetzung zwei Schichten aus.

In der A-Schicht (Abb. A.10) links findet man Dreiviertel der Oktaederplätze von Al-Ionen

A.2. SILIKATSTRUKTUREN MIT OKTAEDRISCH KOORDINIERTEN CA-IONEN

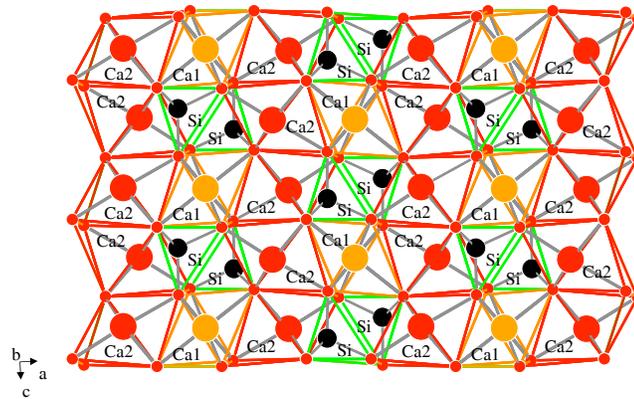


Abbildung A.9: Aufbau des Olivins

Besetzt. Die gefüllten Plätze sind in hexagonale Ringe ähnlich einer Bienenwabenstruktur angeordnet. In der B-Schicht ist ein Viertel der Oktaederplätze von Al-Ionen besetzt (Abb. A.10 rechts). Die Oktaeder wechseln sich mit magnesiumbesetzten Tetraedern ab. Die Mg-Ionen besetzen ein Achtel der Tetraederplätze der Schicht.

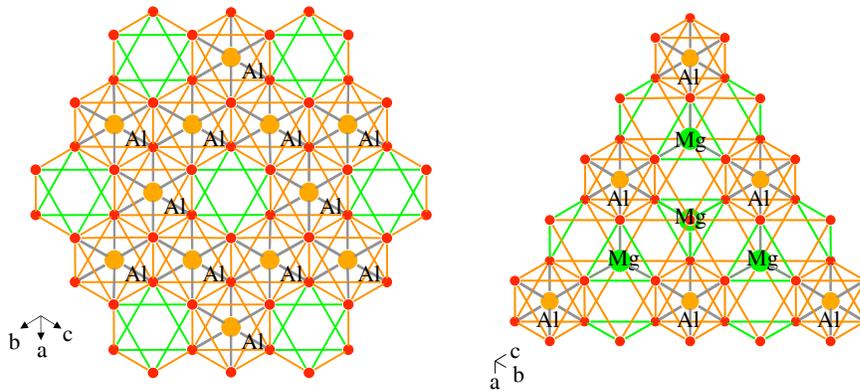


Abbildung A.10: Aufbau des Spinells; links: A-Schicht aufgebaut aus Oktaeder-Ringen; rechts: B-Schicht bestehend aus sich abwechselnden AlO_6 -Oktaedern und MgO_4 -Tetraedern.

Die EA-Schicht des Olivins (Abb. A.11) lässt sich als Kombination der beiden Aufbauten der Spinell-Schichten ansehen. Die Ca_2O_6 -Oktaeder bilden zusammen mit den Ca_2O_6 -Oktaedern im Olivin halbe hexagonale Ringe ähnlich der A-Schicht im Spinell. Zusammen mit den SiO_4 -Tetraedern setzen sich die Ca_2O_6 -Tetraeder im Olivin zu einem Aufbau zusammen, der der B-Schicht im Spinell gleicht.

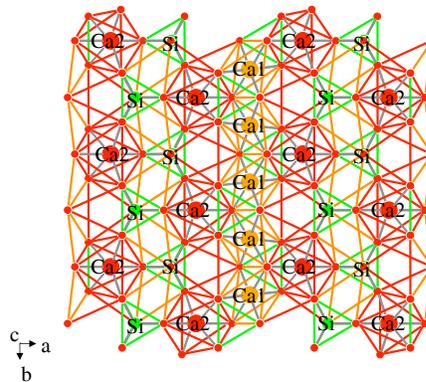


Abbildung A.11: Aufbau der EA-Schicht im Olivin; Es wechseln sich Bereich bestehend aus Oktaeder-Ringen mit Tetraedern ab.

Kilchoanit

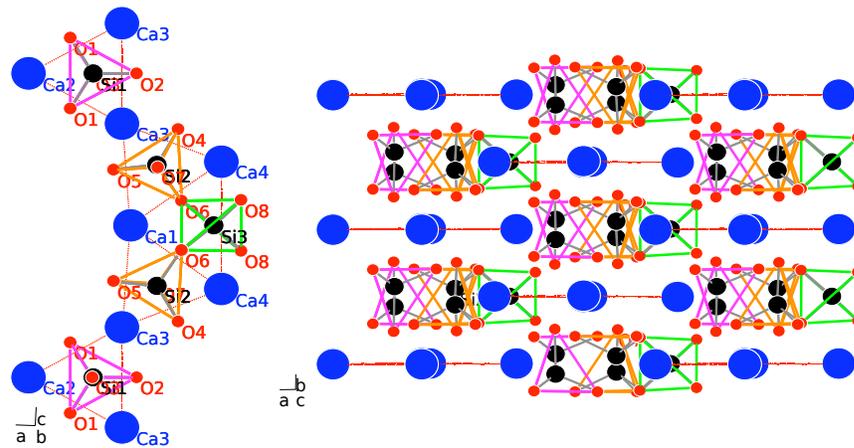


Abbildung A.12: Aufbau des Kilchoanits; links: Anordnung der Silikatgruppen in Reihe; violett: Einzelgruppe; grün-orange: Dreiergruppe; zu erkennen auch das Alternieren der Tetraederausrichtung der violetten und orangen Teraeder; rechts: die Stapelung der links abgebildeten Reihen

Die Besonderheit der Kilchoanit-Phase ist, dass in die Silikattetraeder in zwei Formen nämlich in Einzelgruppen und Dreifachgruppen vorkommen (Abb. A.12 links). In der Phase liegen die beiden unterschiedlichen Silikatgruppen abwechselnd, gleich an einer Perlenschnur ausgerichtet, in Reihen angeordnet vor. Die Orientierung der Tetraederspitzen alterniert dabei. So folgt einem einzelnen Tetraeder (violetter SiO-Tetraeder), dessen Spitze in die positive b-Richtung zeigt, ein Tetraeder (orangeter Si₂O-Tetraeder) der Dreierkette der in die negative Richtung zeigt. Nach einem verbindenden Tetraeder (grüner Si₃O-Tetraeder) folgt in der Gruppe ein Tetraeder (orange), der wieder in Richtung des einzelnen Tetraeders, in positiver b-Richtung orientiert ist, usw... Die Ca-Ionen umgeben die Silikat-tetraeder in Form eines trigonalen Prismas. Die Silikat-Reihen wechseln sich mit Ca-Schichten ab und setzen sich so zu Blöcken zusammen (Abb A.12 rechts). Die Nachbarblöcke liegen zum ersten Block um die halbe Höhe versetzt. Die meisten Ca-Ionen (Ca₂, Ca₃, Ca₄) werden alle oktaedrisch von Sauerstoff

A.2. SILIKATSTRUKTUREN MIT OKTAEDRISCH KOORDINIERTEN
CA-IONEN

koordiniert. Nur die Position, die sich in der Mitte der Dreiergruppen befindet, besitzt eine achtfache Koordination in Form eines vierseitigen Antiprismas.

Wollastonit und Parawollastonit

Der Parawollastonit CaSiO_3 besteht aus einer Abfolge von Calciumschichten und Silikatketten (Abb. A.13). Die Silikatketten bilden Dreiereinfachkett (Abb. A.14 rechts) und sind paarweise angeordnet. Die Calcium-Ionen wiederum bilden eine hexagonale verzerrte Schicht (Abb. A.14 links). Aufgrund dieser Anordnung kommt es zu 3 Calciumplätzen. Alle Positionen sind oktaedrisch koordiniert. Der Wollastonit ist die triklinen Variante des Parawollastonits.

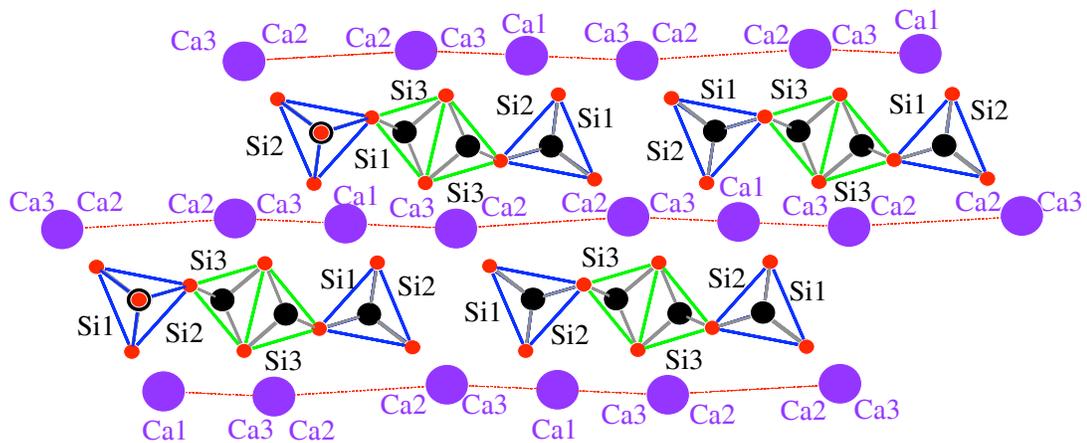


Abbildung A.13: Aufbau des Parawollastonits Abfolge der Ca-Schichten mit den Tetraederketten

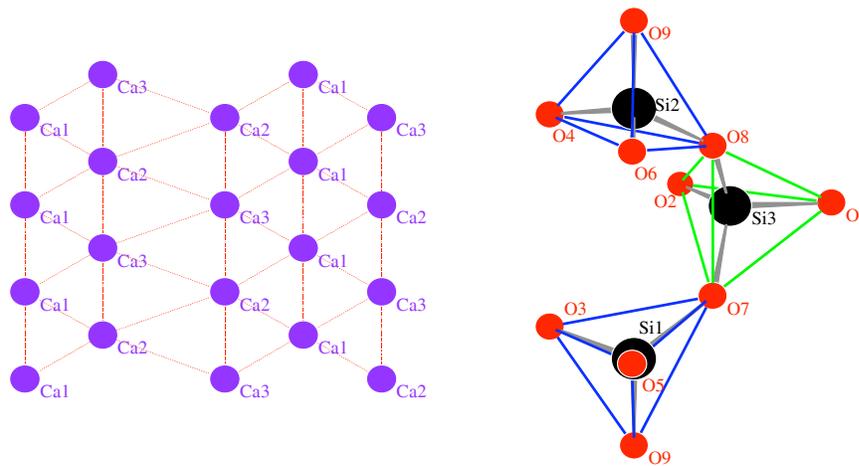


Abbildung A.14: links hexagonal verzerrte Ca-Schicht; rechts: Dreiereinfachkette, jeder dritte Tetraeder der Kette ist gleich orientiert

HT-BaCaSiO₄

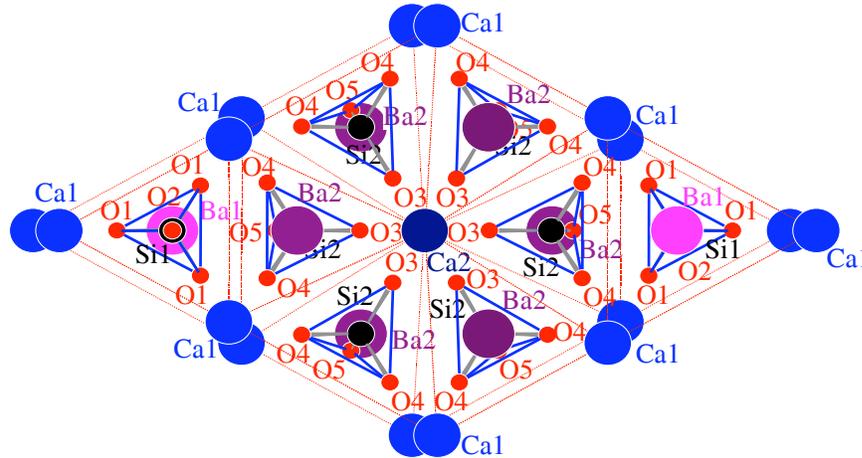


Abbildung A.15: Aufbau der HT-BaCa-Orthosilikatphase. Die Si1O₄-Tetraeder weisen in die gleiche Richtung, die Si2O₄-Tetraeder in die entgegengesetzte.

In der Literatur [49] findet man für die Hochtemperaturform der BaCaSiO₄ folgenden Aufbau. Die Calcium-Ionen besetzen die A-Schicht, die Barium-Ionen dagegen die B- und C-Schicht (Abb. A.15). Ein Viertel der Silikattetraeder (Si1O₄) ist in die entgegengesetzte c-Richtung wie die restlichen Dreiviertel der Tetraeder (Si2O₄) ausgerichtet. Die sechs Calcium-Ionen (Ca1), die um die Si1O₄ liegen, sind zu den Spitzen dieser Tetraeder leicht hin- und von den Tetraedergrundflächen wegverschoben. Neben dieser Position existiert eine weitere, unverschobene Ca-Position (Ca2). Sie macht ein Viertel der Ca-Positionen aus und ist linear entlang der c-Richtung angeordnet. Die Ca1-Position um gibt die Ca2-Position ringförmig. Da sich die Barium-Ionen mit den Tetraedern abwechseln, kommt es auch zu zwei Positionen der Barium-Ionen. Zwei Drittel der Ionen umgibt das unverschobene Ca2-Ion. Das andere Drittel der Ba-Ionen wird von den verschobenen Ca1-Ionen umgeben. Beide Barium-Positionen werden zehnfach von Sauerstoff umgeben. Die Ca1-Position ist neunfach koordiniert. Die Ca2-Position umgibt ein Sauerstoff-Oktaeder. Die Koordinationspolyeder der Ba-Positionen und der Ca1-Position gleichen denen des Arcanits.

A.3 Tetraederausrichtung in hexagonalen Orthosilikatstrukturen

Die Phasen im Form des gestopften Tridymits unterscheiden sich untereinander. Auf diese Struktureigenheiten des CaAl_2O_4 , SrAl_2O_4 , BaAl_2O_4 und des BaMgSiO_4 soll im Folgenden näher eingegangen werden.

Gestopfte Tridymite

In der Struktur des gestopften Tridymits kristallisieren das BaMgSiO_4 , das SrAl_2O_4 , das BaAl_2O_4 und eine Modifikation des CaAl_2O_4 .

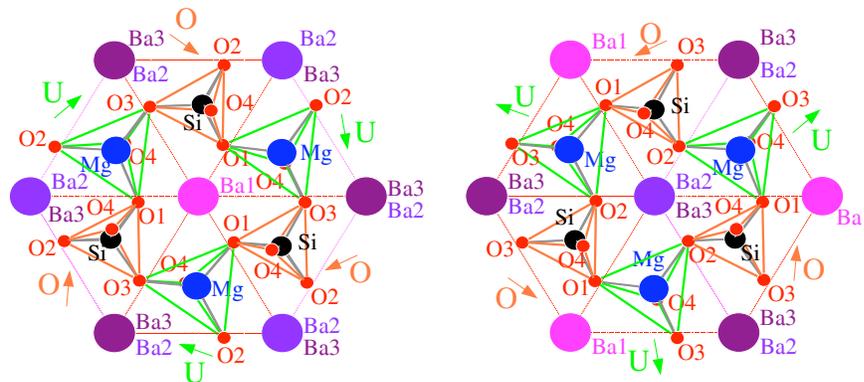


Abbildung A.16: Aufbau des gestopften Tridymits BaMgSiO_4 ; links: c-Ausrichtung (O: Spitze zeigt aus der Bildebene heraus; U: Spitze zeigt in die Bildebene) Tetraederspitzen um die Ba1-Position und Verkippung der Tetraederspitzen aus der c-Achse (Pfeil); rechts: c-Ausrichtung und Verkippung der Tetraeder um die Ba2-Position; Ba3-Position entsprechend der Ba2-Position

Das BaMgSiO_4 (Abb. A.16) besitzt eine hexagonale Symmetrie der Raumgruppe $P6_3$ (Abb. 3.11). Es kommt zu keiner Verzerrung des Grundgitters. Die MgO_4 - und die SiO_4 -Tetraeder sind mit ihren Spitzen leicht aus der c-Achse verkippt. Aufgrund dieser Verkippung kommt es zu drei leicht unterschiedlichen Ba-Positionen. Bei der Ba1-Position sind die Tetraederspitzen ringförmig verkippt. Bei der Ba2-Position weisen die MgO_4 -Tetraederspitzen, bei der Ba3-Position die SiO_4 -Tetraederspitzen von jeweiligen Ba-Ion weg. Die Ba1-Ionen liegen in c-Richtung auf einer Linie. Die Ba2 und Ba3-Ionen liegen abwechselnd ringförmig um das Ba1-Ion. In c-Richtung wechseln sich die Ba2 und Ba3-ionen ebenfalls ab. Die Ba-Ionen der drei Positionen sind durch die sechs umgebenden Tetraeder neunfach in Form eines an den Seitenflächen dreifach überkappten trigonalen Prismas koordiniert.

Gegenüber dem BaMgSiO_4 sind bei den Monoaluminaten das Si-Ion und das Magnesium-Ion durch zwei Al-Ionen ersetzt. Aber auch bei diesen sind die Tetraederspitzen nicht entlang der c-Achse ausgerichtet sondern liegen leicht verkippt vor.

A.3. TETRAEDERAUSRICHTUNG IN HEXAGONALEN ORTHOSILIKATSTRUKTUREN

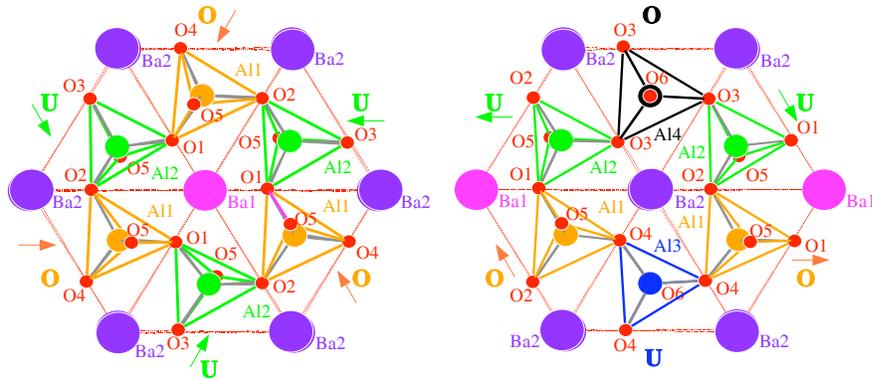


Abbildung A.17: Aufbau des gestopften Tridymits BaAl_2O_4 ; links: c-Ausrichtung (O: Spitze zeigt aus der Bildebene heraus; U: Spitze zeigt in die Bildebene) um die Ba1-Position und Verkipfung der Tetraederspitzen aus der c-Achse (Pfeil); rechts: c-Ausrichtung und Verkipfung der Tetraeder um die Ba2-Position

Im BaAl_2O_4 sind bei der Ba1-Position die umgebenden Tetraederspitzen wie bei der Ba1-Position in dem BaMgSiO_4 ringförmig verkippt (Abb. A.17 links). Wiederum liegen diese Ba-Ionen auf einer Geraden entlang der c-Richtung. Die Ba2-Ionen umgeben diese ringförmig. Von den Ionen der Ba2-Position weisen ein Drittel der umgebenden Tetraederspitzen (Al1O_4 und Al2O_4 -Tetraeder) weg (Abb. A.17 rechts), während ein weiteres Drittel der umgebenden Tetraeder (Al3O_4 - und Al4O_4 -Tetraeder) entlang der c-Achse ausgerichtet ist. Die Ba2-Ionen sind ganz leicht in Richtung des O2-Ions verschoben. Die Barium-Ionen der beiden Gitterplätze sind neunfach in Form eines trigonalen Prismas, dessen drei Seitenflächen überkappert sind, koordiniert.

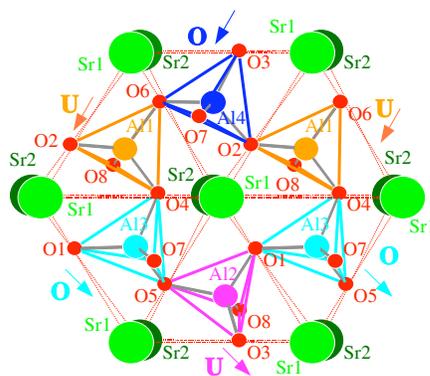


Abbildung A.18: Aufbau des gestopften Tridymits SrAl_2O_4 ; c-Ausrichtung (O: Spitze zeigt aus der Bildebene heraus; U: Spitze zeigt in die Bildebene) um die Sr1-Position und Verkipfung der Tetraederspitze aus der c-Achse (Pfeil); Sr2-Position entsprechend

Im SrAl_2O_4 ist die Verzerrung des hexagonalen Grundgitters der des Arcanits ähnlich (Abb. A.18). Die Strontium-Ionen einer Kette sind in die gleiche Richtung verschoben. Im Gegensatz zum Arcanit verläuft die Verschiebung der Ionen zueinander jedoch nicht senkrecht sondern parallel zu der verschobenen Reihe. Auch die Verkipfung der Tetraeder ist reihenweise gleich

ausgerichtet. Es kommt zur Ausbildung zweier Sr-Positionen, die jeweils schichtweise angeordnet sind. Die beiden Position sind neunfach koordiniert. Durch die starke Verzerrung ergibt sich für die Sr1-Position eine zweifach überkappte pentagonale Doppelpyramide.

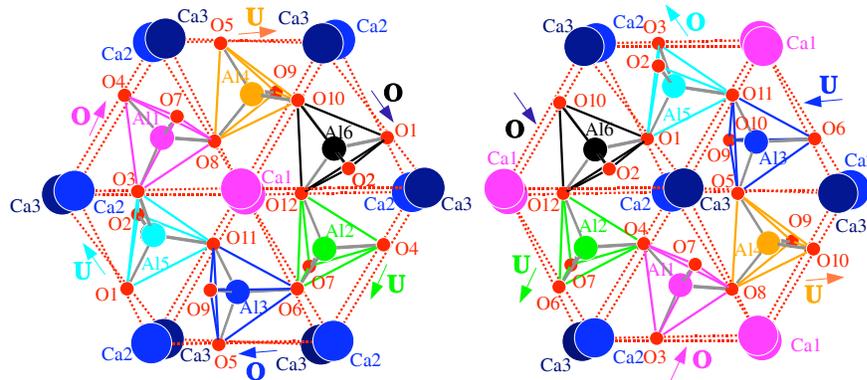


Abbildung A.19: Aufbau des gestopften Tridymits CaAl_2O_4 ; links: c-Ausrichtung (O: Spitze zeigt aus der Bildebene heraus; U: Spitze zeigt in die Bildebene) Tetraederspitzen um die Ca1-Position und Verkippung der Tetraederspitzen aus der c-Achse (Pfeil); rechts: c-Ausrichtung und Verkippung der Tetraeder um die Ca2-Position; Ca3-Position entsprechend der Ba2-Position

Die Struktur des CaAl_2O_4 entspricht in der Verkippung der Tetraederspitzen um die Ca-Ionen der BaAl_2O_4 -Struktur. Auch hier ist eine Position (Ca1) entlang der c-Richtung in einer Linie gelegen, während die beiden Ca-Positionen (Ca2 und Ca3) sich abwechselnd ringförmig um die erste legen (Abb. A.19 links).

Der Unterschied liegt in der Ausrichtung der Tetraederspitzen hinsichtlich der c-Richtung. Die Orientierung verläuft bei der Ca2- und Ca3-Position nicht abwechselnd wie bei den anderen Aluminaten, sondern es bilden sich zwei gleich orientierten Gruppen (Al_3O_4 und Al_4O_4 sowie Al_5O_4 und Al_6O_4) heraus (Abb. A.19 rechts). Dadurch kommt es zu einer Verschiebung aller Ca-Positionen aus der Linearen Ausrichtung entlang der c-Achse. Die Verzerrung und der Orientierungswechsel führen zu einer massiven Änderung der Koordination. Es kommt bei der Ca2- und Ca3-Position zu einer Verminderung der Koordinationszahl von neun auf sechs - beide Polyeder sind in Form eines Oktaeders - während für die Ca1-Position durch die Annäherung einiger O-Ionen von einer zwölfachen Koordination in Form eines Ikosaeders ausgegangen werden muss.

A.4 Strukturierung der Gerüstsilikate

Zuletzt sollen noch die Strukturen einiger Gerüstsilikate aus den betrachtet werden. So der Paracelsian, das $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, die $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ -Phase, die EASiN_2 -Phase und $\text{EA}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ -Phase.

Slawsonit und Paracelsian

Ähnlich dem Celsian bilden die Silikat- und Aluminat-Tetraeder Viererringe, die über das dritte Sauerstoff-Ion zu Doppelketten verbunden sind (Abb. A.20 rechts). Doch verlaufen diese Doppelketten senkrecht zu den Bariumschichten und nicht parallel wie beim Celsian (Abb. A.20 links). Die Barium-Ionen bilden keine Sechseringschicht, sondern eine Rautenschicht. Das Barium-Ion ist im Paracelsian achtfach in Form eines stark deformierten Kubus koordiniert.

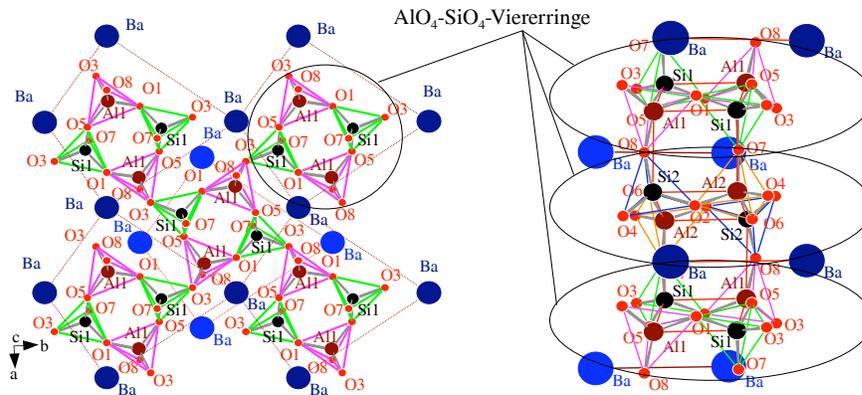


Abbildung A.20: Aufbau des Paracelsian; links: Aufblick auf die Ba-Schichten und die Doppelkettenketten; rechts: aus Viererringe bestehende Doppelkette und die Schichtabfolge

β -Si₃N₄ und β -Sialon

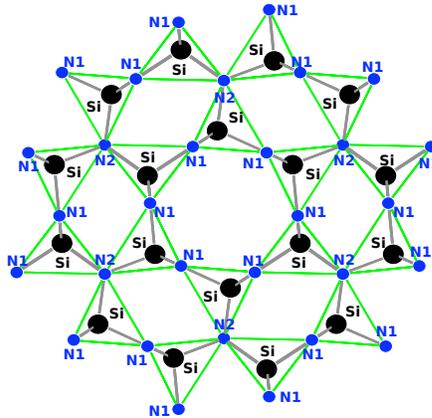


Abbildung A.21: Aufbau des β -Si₃N₄; die Struktur besteht aus Sechseringen; die N1-Ionen verbinden die Tetraeder zu den Sechseringen und entlang der Bildebene zu sechseckigen Röhren. Die N2-Ionen verknüpfen jeweils drei Röhren miteinander zu einer dreidimensionalen Struktur

Die Siliziumnitrid-Tetraeder bilden in der Struktur Sechseringe aus (Abb. A.20). Sie sind über das eine N-Ion (N1) nicht nur zu Ringen, sondern über die Dreierverknüpfung des N-Ions zu hexagonalen Röhren verbunden. Die zweite Stickstoffposition (N2) verknüpft jeweils drei Röhren miteinander, wobei ein dreidimensionales Netzwerk entsteht.

Si₂N₂O, Sinoit oder O-Phase

Die Silizium-Ionen im Si₂N₂O sind von drei Stickstoffionen und einem Sauerstoffion umgeben (Abb. A.22). Über die Stickstoffionen verbinden die Tetraeder sich zu einer hexagonalen Schicht. Die Sauerstoffionen zeigen in zwei Richtungen. Dabei sind immer die Tetraederspitzen entlang

A.4. STRUKTURIERUNG DER GERÜSTSIKATE

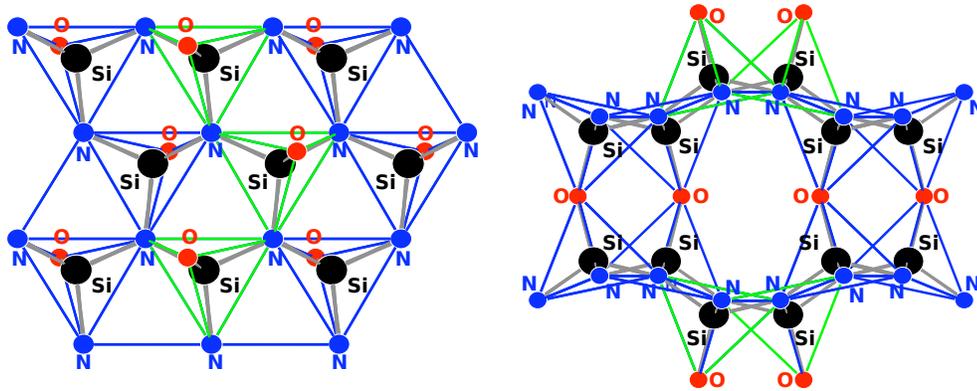


Abbildung A.22: Aufbau des Sinoits, $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$; links: eine hexagonale SiNO-Schicht; rechts: Verknüpfung zweier Schichten; in der Abbildung wurde eine Aluminium-freie Darstellung gewählt; im realen Sinoit werden statistisch Aluminium-Ionen eingebaut

einer Zweierkette in eine Richtung orientiert, während die Sauerstoffionen entlang der benachbarten Ketten in auf die gegenüberliegende Schichtseite ausgerichtet sind. Sie verbinden zwei hexagonale Schichten miteinander, so dass sich ein dreidimensionales Gerüstsilikat ausbildet.

EASiN₂

Das CaSiN_2 besteht aus eckenverknüpften SiN_4 -Zweiereinfachketten (Abb 5.22 mitte und rechts). Auch die Ca-Ionen bilden eine Zweierreihe. Im Aufbau wechseln sich die SiN_4 - und die Ca-Ketten ab. Beide Ca-Ionen sind achtfach in Form eines zweifach überkappten trigonalen Prismas koordiniert.

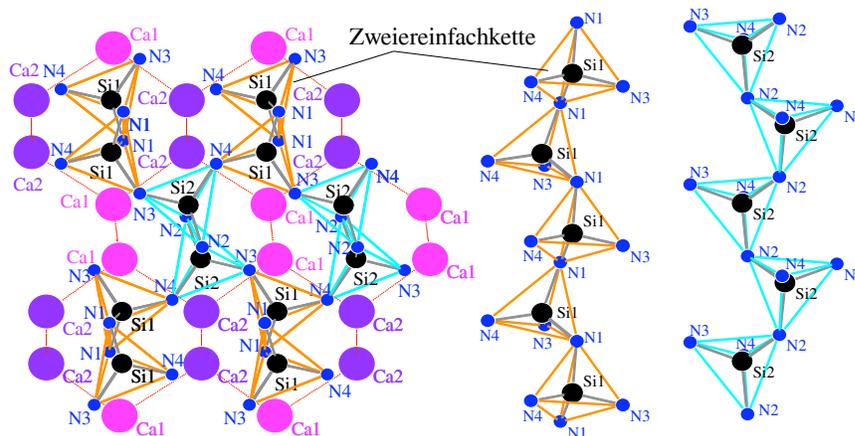


Abbildung A.23: Aufbau der CaSiN_2 -Phase; links: der Schichtaufbau; Mitte und rechts: Die SiN_4 -Ketten.

In den SrSiN_2 - und die BaSiN_2 -Phasen bilden sich Si_2N_6 -Dimere heraus. Es handelt sich um zwei kantenverknüpfte Tetraeder. Jedes Dimer ist über die vier äußeren Ecken mit vier weiteren Dimeren verbunden (Abb. A.24 rechts unten). Dadurch bilden sich Siliziumnitridschichten

A.4. STRUKTURIERUNG DER GERÜSTSIKATE

aus, die sich mit EA-Schichten abwechseln (Abb. A.24 links). Die Ba- oder Sr-Schichten sind verzerrte hexagonale Schichten (Abb. A.24). Die Sr-Variante ist die monokline Variante der orthorhombischen Ba-Phase. Die Ba-Position ist zehnfach in Form einer dreifach überkappten pentagonalen Doppelpyramide koordiniert, das Sr-Ion neunfach in Form einer zweifach überkappten pentagonalen Doppelpyramide.

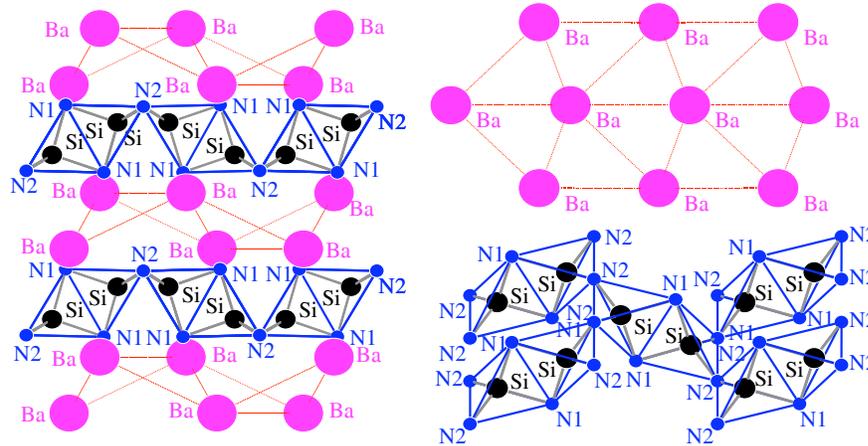


Abbildung A.24: Aufbau der BaSiN₂-Phase; links: der Schichtaufbau; rechts oben: Aufsicht auf die verzerrte hexagonale Ba-Schicht; rechts unten: Blick schräg zur Si-N-Schicht

EA₂Si₅N₈

Im EA₂Si₅N₈ bilden vier Fünftel der SiN₄-Tetraeder Schichten aus. Dabei wechseln sich im Ca₂Si₅N₈ zwei Zweiereinfachketten in der Abfolge ab (Abb. A.25). Im Sr₂Si₅N₈ und Ba₂Si₅N₈ findet man dagegen eine Einereinfachkette mit einer Zweiereinfachkette abwechseln (Abb. A.26). Es sind immer drei Tetraeder miteinander verknüpft. Zwei Tetraeder der einen Kette sind über ein Stickstoff-Ion mit einem Tetraeder der Nachbarkette verbunden. Die Siliziumnitrid-Tetraeder-Schichten wiederum werden über das letzte Fünftel der SiN₄-Tetraeder zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft. Während beim Sr₂Si₅N₈ und Ba₂Si₅N₈ dabei immer drei Tetraeder verknüpft werden, sind dies im Ca₂Si₅N₈ nur zwei.

Die Erdalkali-Ionen liegen zwischen den SiN₄-Tetraeder-Schichten. Die quadratische Grundschicht wird durch die verknüpfenden Einzeltetraeder zu einer Bienenwabenform ähnlich wie beim Feldspat verzerrt. Zusätzlich findet man jedoch auch eine Verschiebung der Erdalkali-Ionen zu den SiN-Schichten hin. Im Ca₂Si₅N₈ wechselt die Verschiebung von Ion zu Ion alternierend ab. In der anderen bilden sich Zweiergruppen aus. Für beide Phasen bilden sich zwei EA-Positionen aus. Im Ca₂Si₅N₈ sind die Ca-Ionen siebenfach in Form eines trigonalen Prismas, das an einer Seitenfläche einfach überkappt ist, koordiniert. In der anderen Phasen ergeben sich zwei zehnfache Koordinationen. Für die erste Position formen die N-Ionen ein trigonales Prisma, das an zwei Seitenflächen doppelt überkappt ist. Im zweiten Fall ergibt sich eine hexagonale Doppelpyramide, die an zwei nebeneinanderliegenden Kanten von einem N-Ion überkappt ist.

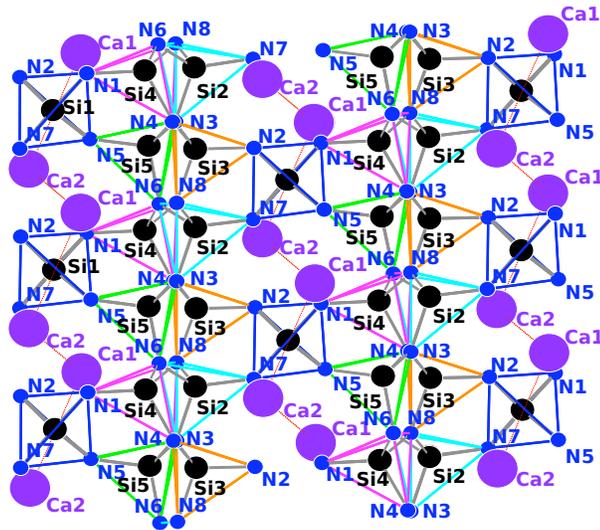


Abbildung A.25: Aufbau des $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$; die Tetraeder des Si3-Ions und des Si5-Ions bilden eine Zweiereinfachkette, genauso wie die des Si2- und des Si4-Ions; die Ketten verlaufen wie die Ca senkrecht zur Bildebene

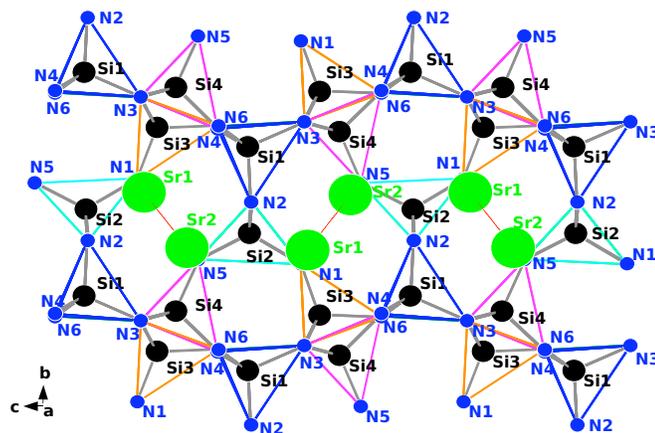


Abbildung A.26: Aufbau des $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$; die Tetraeder des Si3- und des Si4-Ions bilden eine Zweiereinfachkette, die Tetraeder des Si1-Ions eine Einfachkette, der Tetraeder des Si2-Ion verknüpft einzeln die Schichten

Anhang B

Probenliste

Im Folgenden sind die Daten der wichtigsten Proben aufgeführt. Die Quanteneffizienz wurde relativ zum Wert bei 400 nm angegeben.

Probe	Anregung bei	Formel	Typ	rel QE zu QE _{600nm}				Remission				λ _{DOM}		FWHM	
				254 nm	460 nm	254 nm	400 nm	460 nm	254 nm	400 nm	460 nm	254 nm	400 nm	460 nm	
He 055/05		S _{3,73} E _{U_{0,27}} Si ₃ O ₉ N ₄	Oxo-Orthosilikat		98%		19%	28%		582	583		72,2	72,5	
He 047/05		Ba _{0,368} S _{f_{8,262}} E _{U_{0,27}} Si ₃ O ₉ N ₄	Oxo-Orthosilikat		100%		17%	25%		582	583		71,3	70,3	
He 048/05		Ba _{0,873} S _{f_{7,857}} E _{U_{0,27}} Si ₃ O ₉ N ₄	Oxo-Orthosilikat		95%		16%	20%		588	589		80,1	78,6	
He 049/05		Ba _{1,746} S _{f_{6,984}} E _{U_{0,27}} Si ₃ O ₉ N ₄	Oxo-Orthosilikat		100%		22%	26%		589	591		81,9	80,8	
He 154/05		Ba _{2,205} S _{f_{6,615}} E _{U_{0,27}} Si ₃ O ₉ N ₄	Oxo-Orthosilikat		96%		7%	1%		591	592		82	81,3	
He 052/05		Ba _{2,519} S _{f_{6,111}} E _{U_{0,27}} Si ₃ O ₉ N ₄	Oxo-Orthosilikat		104%		22%	28%		587	589		83,9	82,2	
He 053/05		Ba _{3,492} S _{f_{5,238}} E _{U_{0,27}} Si ₃ O ₉ N ₄	Oxo-Orthosilikat		100%		20%	27%		586	588		86,4	85,2	
He 054/05		Ba _{4,365} S _{f_{4,365}} E _{U_{0,27}} Si ₃ O ₉ N ₄	Oxo-Orthosilikat		100%		20%	28%		584	588		91,1	86,6	
He 152/05		Ba _{4,365} S _{f_{4,365}} E _{U_{0,27}} Si ₃ O ₉ N ₄	Oxo-Orthosilikat		97%		7%	11%		590	589		90,1	91,1	
He 151/05		Ba _{7,056} S _{f_{1,764}} E _{U_{0,27}} Si ₃ O ₉ N ₄	Oxo-Orthosilikat		95%		11%	17%		587	591		90,2	89	
He 095/05		Ba _{7,338} S _{f_{0,882}} E _{U_{0,27}} Si ₃ O ₉ N ₄	Oxo-Orthosilikat		95%		20%	30%		584	586		88,7	86,8	
He 096/05		Ba _{8,379} S _{f_{0,441}} E _{U_{0,27}} Si ₃ O ₉ N ₄	Oxo-Orthosilikat		95%		17%	28%		583	585		89,4	88	
He 091/05		Ba _{8,82} E _{U_{0,27}} Si ₃ O ₉ N ₄	Oxo-Orthosilikat		121%		14%	25%		582	585		90,2	87,3	

Probe	Formel	Typ	rel QE zu QE _{400nm}		Remission		λ _{DOM}		FWHM				
			254 nm	460 nm	254 nm	400 nm	254 nm	400 nm	254 nm	400 nm	460 nm		
Anregung bei													
He 050/06	Ba _{1,36} E _{0,04} SiO ₄	Arcanit	95%	62%	22%	34%	507	507	61,0	59,0			
He 049/06	Ba _{1,764} Sf _{0,196} E _{0,04} SiO ₄	Arcanit	106%	76%	21%	32%	517	516	57,8	63,6	67,1		
He 048/06	Ba _{1,568} Sf _{0,392} E _{0,04} SiO ₄	Arcanit	108%	82%	19%	30%	526	524	69,1	65,3	66,7		
He 047/06	Ba _{1,372} Sf _{0,588} E _{0,04} SiO ₄	Arcanit	121%	88%	20%	30%	530	528	70,6	64,5	66,0		
He 046/06	Ba _{1,176} Sf _{0,784} E _{0,04} SiO ₄	Arcanit	132%	90%	24%	35%	530	526		61,4	61,2		
He 045/06	Ba _{0,98} Sf _{0,98} E _{0,04} SiO ₄	Arcanit	119%	94%	19%	29%	539	531	67,8	60,2	59,5		
He 044/06	Ba _{0,784} Sf _{1,176} E _{0,04} SiO ₄	Arcanit	104%	86%	23%	36%	550	545	77,7	68,6	67,5		
He 043/06	Ba _{0,588} Sf _{1,372} E _{0,04} SiO ₄	Arcanit	125%	92%	19%	32%	562	556		80,5	80,1		
He 042/06	Ba _{0,49} Sf _{1,47} E _{0,04} SiO ₄	Arcanit	140%	97%	19%	33%	564	560		83,9	83,1		
He 318/05	Ba _{0,392} Sf _{1,568} E _{0,04} SiO ₄	Arcanit	105%	101%	19%	32%	566	564	96,2	90,0	89,5		
He 317/05	Ba _{0,294} Sf _{1,666} E _{0,04} SiO ₄	Arcanit	103%	86%	23%	40%	569	567	98,1	93,1	93,0		
He 316/05	Ba _{0,196} Sf _{1,764} E _{0,04} SiO ₄	Arcanit	110%	92%	18%	33%	572	570	100,7	95,1	95,5		
He 315/05	Ba _{0,098} Sf _{1,862} E _{0,04} SiO ₄	Arcanit	120%	92%	21%	39%	573	572		97,7	97,6		
He 049/04	Sr _{1,98} E _{0,04} SiO ₄	Arcanit	180%	104%	11%	27%	576	575		96,6			
He 282/05	Sr _{1,82} Ca _{0,098} E _{0,04} SiO ₄	Arcanit	107%	91%	11%	25%	576	576	103,4	99,5	97,6		
He 283/05	Sr _{1,764} Ca _{0,196} E _{0,04} SiO ₄	Arcanit	114%	100%	8%	15%	578	577	103,1	99,1	97,8		
He 284/05	Sr _{1,666} Ca _{0,294} E _{0,04} SiO ₄	Arcanit	114%	98%	8%	18%	578	578	106,0	103,2	98,3		
He 285/05	Sr _{1,568} Ca _{0,392} E _{0,04} SiO ₄	Arcanit	111%	99%	9%	22%	579	578	108,9	103,5	100,2		

Probe	Formel	Typ	rel QE zu QE _{400nm}		Remission		λ _{DOM}		FWHM	
			254 nm	460 nm	254 nm	400 nm	460 nm	400 nm	254 nm	460 nm
Anregung: bei										
He 297/05	Sf _{1,47} Ca _{0,44} Eu _{0,04} SiO ₄	Arcanit	106%	98%	7%	16%	579	579	98,7	102,1
He 298/05	Sf _{1,372} Ca _{0,598} Eu _{0,04} SiO ₄	Arcanit	105%	99%	6%	16%	580	579	110,0	103,5
He 299/05	Sf _{1,274} Ca _{0,666} Eu _{0,04} SiO ₄	Arcanit	108%	100%	7%	17%	579	578	117,1	105,1
He 300/05	Sf _{1,176} Ca _{0,784} Eu _{0,04} SiO ₄	Arcanit	113%	102%	7%	16%	578	576	129,2	107,6
He 301/05	Sf _{1,078} Ca _{0,892} Eu _{0,04} SiO ₄	Arcanit	114%	99%	8%	18%	577	573	100,9	110,8
He 302/05	Sf _{0,98} Ca _{0,98} Eu _{0,04} SiO ₄	Arcanit	124%	98%	8%	19%	574	566	147,5	118,5
He 305/05	Sf _{0,882} Ca _{1,078} Eu _{0,04} SiO ₄	Arcanit	104%	94%	10%	24%	574	569	169,6	121,6
He 306/05	Sf _{0,784} Ca _{1,176} Eu _{0,04} SiO ₄	Arcanit	103%	93%	10%	24%	571	565	141,6	134,7
He 307/05	Sf _{0,686} Ca _{1,274} Eu _{0,04} SiO ₄	Arcanit	99%	91%	11%	26%	569	564	135,1	144,5
He 308/05	Sf _{0,588} Ca _{1,372} Eu _{0,04} SiO ₄	Arcanit	108%	96%	11%	27%	566	560	120,2	155,0
He 309/05	Sf _{0,49} Ca _{1,47} Eu _{0,04} SiO ₄	Arcanit	104%	89%	12%	28%	564	558	109,6	
He 310/05	Sf _{0,392} Ca _{1,568} Eu _{0,04} SiO ₄	Arcanit	106%	86%	14%	31%	561	555	103,5	
He 311/05	Sf _{0,294} Ca _{1,666} Eu _{0,04} SiO ₄	Arcanit	98%	83%	13%	30%	561	557	104,4	151,5
He 312/05	Sf _{0,196} Ca _{1,764} Eu _{0,04} SiO ₄	Arcanit	117%	80%	15%	35%	553	551	101,5	
He 313/05	Sf _{0,098} Ca _{1,862} Eu _{0,04} SiO ₄	Larmit	96%	50%	14%	35%	541	526	111,2	
He 314/05	Sf _{0,0982} Ca _{1,9208} Eu _{0,04} SiO ₄	Larmit	100%	52%	14%	35%	542	527	84,9	
He 118/04	Ca _{1,96} Eu _{0,04} SiO ₄	Larmit		63%		45%		532	579	
He 056/04	Sf _{1,96} Eu _{0,04} SiO ₄	Larmit		80%		33%		556	557	

Probe	Formel	Typ	rel QE zu QE _{CaSiO₃}						Zerou			FWHM		
			254 nm	460 nm	254 nm	400 nm	460 nm	254 nm	400 nm	460 nm	254 nm	400 nm	460 nm	
He 022/06	Ba _{0,38} Ca _{0,62} Eu _{0,04} SiO ₄	Orthosilikat	100%	79%	15%	32%	71%	554	549	568	554,3	111,0		
He 025/06	Ba _{0,16} Ca _{0,84} Eu _{0,04} SiO ₄	Orthosilikat	129%		21%	38%	72%	520	508		520,0	114,3		
He 024/06	Ba _{0,24} Ca _{0,76} Eu _{0,04} SiO ₄	Orthosilikat	100%		17%	32%	69%	535	535		534,8	118,8		
He 023/06	Ba _{0,32} Ca _{0,68} Eu _{0,04} SiO ₄	Orthosilikat	94%		18%	33%	72%	529	517		529,1	125,9		
He 004/06	Ba _{0,44} Ca _{0,56} Eu _{0,04} SiO ₄	Orthosilikat	90%	40%	21%	36%	76%	502	501		501,9	128,0		
He 031/06	Ba _{0,22} Ca _{0,78} Eu _{0,04} SiO ₄	Orthosilikat	84%	43%	15%	30%	75%	504	504		504,1	138,2		
He 003/06	Ba _{0,32} Ca _{0,68} Eu _{0,04} SiO ₄	Orthosilikat	88%	21%	24%	36%	79%	505	505		505,2	135,4		
He 030/06	Ba _{0,24} Ca _{0,76} Eu _{0,04} SiO ₄	BaCa-Phase	76%	19%	22%	37%	84%	493	493		493,3	130,6		
He 279/06	Ba _{0,12} Ca _{0,88} Eu _{0,04} SiO ₄	BaCa-Phase	75%	17%	23%	37%	83%	492	492		492,3	128,1		
He 022/06	Ba _{0,22} Ca _{0,78} Eu _{0,04} SiO ₄	BaCa-Phase	88%		24%	38%	85%	512	513		512,2	141,1		
He 060/06	Ba _{0,22} Ca _{0,78} Eu _{0,04} SiO ₄	BaCa-Phase	96%	29%	23%	36%	89%	501	500		500,7	139,0		
He 032/06	Ba _{0,32} Ca _{0,68} Eu _{0,04} SiO ₄	BaCa-Phase	86%	17%	32%	44%	88%	490	489		489,9	122,0		
He 102/06	Ba _{0,42} Ca _{0,58} Eu _{0,04} SiO ₄	BaCa-Phase	92%	21%	28%	39%	86%	479	480		479,4	86,1		
He 061/06	Ba _{0,44} Ca _{0,56} Eu _{0,04} SiO ₄	Orthosilikat	108%	53%	27%	39%	79%	488	489		487,7	105,4	52,4	
He 062/06	Ba _{0,46} Ca _{0,54} Eu _{0,04} SiO ₄	Orthosilikat	107%	80%	23%	34%	73%	501	501		501,2	66,1	68,8	
He 031/06	Ba _{0,22} Ca _{0,78} Eu _{0,04} SiO ₄	Orthosilikat	89%	61%	29%	42%	76%	504	505		504,4	66,4	69,4	
He 319/05	Ca _{0,17} Mg _{0,83} Eu _{0,04} SiO ₄	Merwinitt	102%		18%	43%	88%	487	486		55,6	49,1		
He 320/05	Ca _{0,17} Mg _{0,83} Eu _{0,04} SiO ₄	Olwin			26%	37%	59%							
He 321/05	Ca _{0,17} Mg _{0,83} Eu _{0,04} SiO ₄	Olwin			40%	47%	63%							
He 322/05	Ca _{0,17} Mg _{0,83} Eu _{0,04} SiO ₄	Merwinitt	100%		22%	39%	84%	470	469		39,7	38,2		
He 323/05	Ca _{0,17} Mg _{0,83} Eu _{0,04} SiO ₄	Merwinitt	113%		21%	40%	92%	480	479		50,2	49,1		
He 324/05	Ca _{0,17} Mg _{0,83} Eu _{0,04} SiO ₄	Ackermanit	115%		20%	38%	89%	481	481		51,1	49,7		
He 164/04	Ba _{0,42} Mg _{0,58} Eu _{0,04} SiO ₄	Merwinitt	107%		22%	50%	93%	456	461		34,2	32,7		
He 165/04	Ba _{0,38} Mg _{0,62} Eu _{0,04} SiO ₄	gest. Trydimit	243%		25%	47%	82%	466	461		26,3	35,3		
He 166/04	Ba _{0,34} Mg _{0,66} Eu _{0,04} SiO ₄	Mellit	672%		38	67%	85%	462	451					
He 167/04	Mg _{0,83} Eu _{0,04} SiO ₄	Olwin	0%		70%	86%		451						

Probe	Formel	Typ	rel QE zu QE _{460nm}		Remission		λ _{0,04}		FWHM		
			254 nm	460 nm	254 nm	400 nm	254 nm	400 nm	254 nm	400 nm	460 nm
He 198/05	Ca _{2,34} Eu _{0,06} Si ₂ O ₇	Rankinit	104%	19%	21%	49%	579	591			
He 012/06	Ca _{1,96} Eu _{0,04} MgSi ₂ O ₇	Ackermanit	105%	24%	38%	58%	559	559			82,4
He 044/07	Sr _{0,95} Ca _{0,95} Eu _{0,1} MgSi ₂ O ₇	Ackermanit	131%	11%	22%	58%	513	517			70,9
He 011/06	Sr _{1,98} Eu _{0,04} MgSi ₂ O ₇	Ackermanit	113%	31%	48%	91%	480	480			50,3
He 033/07	Ba _{0,475} Sr _{1,425} Eu _{0,1} MgSi ₂ O ₇	Ackermanit	171%	12%	29%	93%	475	475			53,2
He 034/07	Ba _{0,95} Sr _{0,95} Eu _{0,1} Si ₂ O ₇	Ackermanit	253%	12%	27%	93%	468	467			
He 035/07	Ba _{1,425} Sr _{0,475} Eu _{0,1} Si ₂ O ₇	Meillit	256%	11%	23%	88%	488	466			38,8
He 026/06	Ba _{1,98} Eu _{0,02} MgSi ₂ O ₇	Meillit	105%	30%	50%	87%	514	515			
He 018/07	Ba _{0,475} Eu _{0,025} Mg _{2,5} Si ₂ O ₇	Meillit	787%	25%	52%	79%	467	490			25,8
He 017/07	Ba _{0,95} Eu _{0,05} Mg ₂ Si ₂ O ₇	Meillit	1078%	24%	58%	76%	480	485			24,4
He 016/07	Ba _{1,425} Eu _{0,075} Mg _{1,5} Si ₂ O ₇	Meillit	102%	17%	35%	73%	517	522			90,8
He 292a/05	Ca _{1,98} Eu _{0,04} Al ₂ SiO ₇	Gehlenit	144%	27%	73%	94%	564	567			
He 277a/05	Sr _{1,98} Eu _{0,04} Al ₂ SiO ₇	Gehlenit	54%	19%	35%	80%	538	498			
He 229/05	Ca _{0,98} Eu _{0,02} SiO ₃	Sr-Metasilikat		32%	47%	91%					
He 149/05	Sr _{0,98} Eu _{0,03} SiO ₃	Sr-Metasilikat		59%	75%	94%					
He 150a/05	Ba _{0,98} Eu _{0,03} SiO ₃	Ba-Metasilikat	133%	12%	28%	77%	558	555			
He 191/05	Ba _{1,98} Eu _{0,04} Si ₃ O ₈	Ba-Metasilikat	74%	12%	56%	61%	506	508			114,2
He 206/05	Ba _{1,98} Eu _{0,06} Si ₃ O ₈	Ba-Metasilikat	150%	31%	62%	90%	511	515			118,0
He 192/05	Ba _{2,9} Eu _{0,1} Si ₆ O ₂₁	Ba-Metasilikat	91%	20%	56%	39%	489	489			114,5
He 205/05	Ba _{0,98} Eu _{0,02} Si ₅ O ₁₅	Sanbornit	386%	42%	75%	94%	497	483			

Probe	Formel	Typ	rel OE zu OE _{100nm}		Remission		λ _{0,01m}		FWHM			
			254 nm	460 nm	254 nm	400 nm	254 nm	400 nm	254 nm	400 nm	460 nm	460 nm
Anregung bei												
He 199/05	Ca _{1,99} Eu _{0,01} SiO ₂ Cl ₂	Chlorosilikat	84%		16%	64%	98%	496			81,5	
He 197/05	Sr _{1,98} Eu _{0,02} SiO ₂ Cl ₂	Chlorosilikat	56%		41%	83%	98%	490			74,9	
He 209/05	Sr _{2,99} Eu _{0,01} Si _{0,99} O ₂ Cl ₂	Chlorosilikat	184%		45%	65%	98%	490	491		73,7	
He 200/05	Ca _{2,99} Eu _{0,01} SiO ₂ Cl ₂	Chlorosilikat	46%		35%	70%	87%	525	523		66,8	
He 263/05	Sr _{4,9} Eu _{0,1} SiO ₂ Cl ₂	Chlorosilikat	98%		14%	41%	86%	467	462		30,6	27,2
He 259/05	Ba _{4,9} Eu _{0,1} SiO ₂ Cl ₂	Chlorosilikat	47%		24%	62%	93%	462	459		31,6	28,3
He 161a/05	Ca _{2,99} Mg _{0,97} Eu _{0,27} Si _{0,93} O ₂ Cl ₂	Rondorffit	47%		11%	44%	73%	514	513		53,1	51,1
He 201/04	Sr _{0,99} Eu _{0,01} Si _{0,99} N ₂ O ₂	SrSiön		101%		36%	59%		555			73,7
He 083/04	Ba _{0,99} Eu _{0,01} Si _{0,99} N ₂ O ₂	BaSiön		91%		49%	65%		498			36,7
He 070/06	Ba _{2,375} Eu _{0,125} Al _{1,5} Si _{0,125} N _{1,375} O _{2,5}	Ba-SiPhase	97%		29%	49%	78%	526	542	546	91,4	72,1
He 242/06	Sr _{2,375} Eu _{0,125} Al _{1,5} Si _{0,125} N _{1,375} O _{2,5}	SrAl ₂ SiN ₂ O ₃	94%		19%	50%	81%	486	489		95,2	
He 239/06	Sr _{1,9} Eu _{0,1} Al _{1,5} Si _{0,1} N _{1,9} O _{2,5}	SrAl ₂ SiN ₂ O ₃	88%		22%	47%	78%	511	524		103	96,2
He 216/06	Sr _{2,88} Eu _{0,12} Al _{1,5} Si _{0,12} N _{1,3} O _{2,5}	SrAl ₂ SiN ₂ O ₃	82%		16%	38%	77%	506	519	554	100,2	101,0
He 221/06	Sr _{2,375} Eu _{0,125} Al _{1,5} Si _{0,125} N _{1,375} O _{2,5}	SrAl ₂ SiN ₂ O ₃	83%		21%	36%	55%	554	565			
He 169/06	Sr _{0,99} Eu _{0,01} Al _{1,5} Si _{0,99} N ₂ O ₄	blaue Siätion-Phase	122%		23%	61%	84%	482	483		80,8	79,0
He 169a/06	Sr _{0,99} Eu _{0,01} Al _{1,5} Si _{0,99} N ₂ O ₄	blaue Siätion-Phase	139%		22%	63%	85%	480	481		77,7	
He 170/06	Ba _{0,99} Eu _{0,01} Al _{1,5} Si _{0,99} N ₂ O ₄	blaue Siätion-Phase	115%		24%	62%	85%	483	484		82,2	80,3
He 170a/06	Ba _{0,99} Eu _{0,01} Al _{1,5} Si _{0,99} N ₂ O ₄	blaue Siätion-Phase	121%		27%	66%	89%	481	482		78,3	78,0

Literaturverzeichnis

- [1] Zur Kristallstruktur von $\text{Ba}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6$; M. Abed, H. Müller-Buschbaum; Journal of Alloys Compd., Vol. 190, P 61-64
- [2] The Structure of the Polymorphs of Dicalcium Silicate, Ca_2SiO_4 J. Barber, B.G. Hyde; Acta Crystallographia B, Vol. 41 (1985), P. 383-390
- [3] Equilibria and Eu^{2+} Luminescence of Subsolidus Phases Bounded by $\text{Ba}_3\text{MgS}_2\text{iO}_8$, $\text{Sr}_3\text{MgS}_2\text{iO}_8$ and $\text{Ca}_3\text{MgS}_2\text{iO}_8$; Thomas L. Barry; Journal Electrochemical Society, Vol 115 No. 7 (1965), P. 733-738
- [4] Single-crystal in situ high-temperature structural investigation on strontium feldspar; P. Benna, E. Bruno; American Mineralogist, Vol. 86 (2001), P. 690-696
- [5] Modifications structurales du nitrure de silicium en fonction de la temperature; M. Billy, J.C. Labbe, A. Selvaraj, G. Roult; Materials Research Bulletin; Vol 18 (1983), P. 921-934
- [6] Luminescent Materials; Prof. Dr. G. Blasse, Prof Dr. B.C. Grabmeier; Springer Verlag Berlin Heidelberg, 1994, P. 112-130
- [7] Luminescent Materials; Prof. Dr. G. Blasse, Prof Dr. B.C. Grabmeier; Springer Verlag Berlin Heidelberg, 1994, P. 137-145
- [8] Luminescent Materials; Prof. Dr. G. Blasse, Prof Dr. B.C. Grabmeier; Springer Verlag Berlin Heidelberg, 1994, P. 159-168
- [9] Crystal structure of silicon oxynitride, $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$; Nature (London), Vol. 201 (1964), P. 1211
- [10] beta- Sr_2SiO_4 : Structures of twinned Sr_2SiO_4 -beta and of $\text{Sr}_{1.9}\text{Ba}_{0.1}\text{SiO}_4$ -alpha; M. Catti, G. Gazzoni, G. Ivaldi; Acta Crystallographica C, Vol. 39(1983), P. 29-34
- [11] The beta alpha' Phase Transition of Sr_2SiO_4 . I. Order-Disorder in the Structure of the alpha' Form at 383 K; M. Catti, G. Gazzoni, G.Ivaldi, G. Zanini; Acta Crystallographica B, Vol 39 (1983), P. 674-679
- [12] Order-Disorder in the α' - $(\text{Ca}, \text{Sr})_2\text{SiO}_4$ Solid Solution: a Structural and Statistical-Thermodynamic Analysis; Michele Catti, Giuseppe Gazzoni, Gabriella Ivaldi; Acta Crystallographica B, Vol. 40 (1984), P. 537-544
- [13] Two independent refinements of the structure of paracelsian; G. Chiari, G. Gazzoni, J.R. Craig, G.V. Gibbs, S.J. Louisnathan; American Mineralogist, Vol. 70 (1985), P. 969-974
- [14] The structure of partially disordered synthetic strontium feldspar; G. Chiari, M. Calleri, E. Bruno, P.H. Ribbe; American Mineralogist, Vol. 60 (1975), P. 111-119
- [15] Refinements of structures containing bonds between Si, P, S or Cl and O or N. X. beta- Ca_2SiO_4 ; D.W.J. Cruickshank; Acta Crystallographica Vol. 17 (1964), P. 685-686

- [16] Refinement of the structure of gamma-Ca₂SiO₄; R. Czaya; Acta Crystallographica B, Vol. 27 (1971), p. 848-849
- [17] Die Kristallstruktur von Tricalciummonosilikatdichlorid, Ca₂SiO₄ CaCl₂; R. Czaya, G. Bissert; Acta Crystallographica B, Vol. 27 (27), P 747-752
- [18] Energy of the first 4f⁷ → 4f⁶5d transition of Eu²⁺ in inorganic compounds; P. Dorenbos, Journal of Luminescence, Vol. 104 (2003), P. 239-260
- [19] The crystal structure of sanbornite, BaSi₂O₅; R.M. Douglass; American Mineralogist, Vol. 43 (1958), P. 517-536
- [20] Refinement of the Sr₂EuFeO₅ and Sr₂EuAlO₅ Structures, M. Drofenik and L Goli; Acta Crystallographica B 35, (1979), P. 1059-1062
- [21] Critical Evaluation and Optimization of the Thermodynamic Properties and Phase Diagrams of CaO-Al₂O₃, Al₂O₃- SiO₂ and Ca-Al₂O₃-SiO₂ Systems; Gunnar Erikson, Arthur D. Pelton; Metallurgical Transactions B, Vol. 24 (1993), P. 807-816
- [22] Kristallechemie von Oxyorthoverbindungen A₃[BO₄], W. Eysel; N. Jahrbuch f. Mineralogie, Monatshefte Vol 18 (1970), P. 534-547
- [23] Study of Sialon S-phases M₂Al_xSi_{12-x}N_{16-x}O_{2+x} (x=2), M = Ba and Ba_{0.9}Eu_{0.1}, by X-ray Single Crystal Diffraction, X-ray Powder Diffraction and Solid-State Nuclear Magnetic Resonance; Z.-J. Shen, J. Grins, S. Esmaeilzadeh, M. Eden, M. Thiaux; Chemistry of Materials Chemistry, Vol. 16 (2004), P. 2113-2120
- [24] Phase Equilibria in the System BaO-SrO-SiO₂; James M. Fields JR, Paul S. Dear, Jesse J. Brown JR.; Journal of The American Ceramic Society, Vol. 55 No. 12 (Dez. 1972), P 585-588
- [25] Cristaline structure of synthetic barium silicate Ba₄Si₆O₁₆ new band oxysilicic radical (Si₆O₁₆); O.S. Filipenko, E.A. Pobedinskaya, V.I. Ponomarev, N.V. Belov; Doklady Akademii Nauk SSSR, Vol. 196 (1971), P. 1337-1340
- [26] Larry W. Finger, Robert M. Hazen; Acta Crystallographica B; Vol. 47 (1991), P. 561-580
- [27] Structure Change of Ca₂SiO₄ Solid Solutions with Ba Concentration; Koichiro Fukuda, Iwao Maki, Keisuke Adachi; Journal American Ceramic Society, Vol. 75 Iss. 4 (1992), P. 884-888
- [28] Preparation and crystal structure of Li₂CaSiO₄ and isostructural Li₂CaGeO₄; J.A. Gard, A.R. West; Journal of Solid State Chemistry, Vol. 7 (1973), P. 422-427
- [29] Beitrag zur Struktursystematik von Verbindungen des Typs A₂BX₄ G. Gattow; Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, Vol. 333 (1964), P. 134-142
- [30] Two Centuries of Electric Light Source Innovation; Maxime F. Gendre; http://www.einlighthred.tue.nl/history/light_history.pdf; Stand: 07.04.2007
- [31] Chemical Effects on the Isomer Shift in ¹⁵¹Eu; G. Gerth, P. Kienle, K. Luchner; Physics Letters A, Vol. 27 No. 8 (1968), P. 557-558
- [32] Silicates M₃SiO₅. I. Sr₃SiO₅; L.S. Dent Glasser, F.P. Glasser; Acta Crystallographica, Vol. 18(1965) , P. 453-454
- [33] Crystal structure of the tricalcium silicate (CaO)₃ SiO₂ = C3 S; N.I. Golovastikov, R.G. Matveeva, N.V. Belov; Kristallografiya, Vol. 20 (1975), P. 721-729

- [34] The crystal structure of calcium chlorosilicate $\text{Ca}_2\text{SiO}_3\text{Cl}_2$; N.I. Golvastikov, V.F. Kazak; *Kristallografiya*, Vol. 22 (1977), P. 962-965
- [35] The Crystal Structure of $\text{CaO}(\text{Al}_2\text{O}_3)_2$; D.W. Goodwin, A.J. Lindop; *Acta Crystallographica B*, Vol. 26 (1970), P. 1230-1235
- [36] *Werkstoffwissenschaft I, Aufbau und Kristallographie; Hörskript zur Vorlesung; Dr. P.C.J. Graat, Prof. Dr. B. Predel; WS 2000/2001, S. 26f.*
- [37] Polymorphism of BaSiO_3 and BaGeO_3 ; R. G. Grebenshikov, V.I. Shitova, N.A. Toropov; *Inorganic Materials*, Vol. 3 (1967), P. 1410-1415
- [38] Formation of Silicon Oxinitride from Si_3N_4 and SiO_2 in the Presence of Al_2O_3 ; Z.K. Huang, P. Greil, G. Petzow; *Ceramics International*, Vol. 10 (1984) No. 1, P. 14-17
- [39] Refinement of the crystal structure of celsian; D.A. Griffen, P.H. Ribbe; *American Mineralogist*, Vol. 61 (1976), P. 414-418
- [40] Bariummetasilicate, BaSiO_3 (h); H.P. Grosse, E. Tillmanns; *Crystal Structure Communications*; Vol. 3 (1974), P. 603-605
- [41] Bariumorthosilicate, Ba_2SiO_4 ; H.P. Grosse; E. Tillmanns.; *Crystal Structure Communication*, Vol. 3 (1974), p. 599-601
- [42] $\text{Li}_2\text{EuSiO}_4$, ein Europium(II)-dilitosilicat: $\text{Eu}((\text{Li}_2\text{Si})\text{O}_4)$; B. Haferkorn, G. Meyer; *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, Vol. 624 (1998), P. 1079-1081
- [43] $\alpha \rightarrow \beta$ Transformation in Calcium-containing α -SiAlON Ceramics; Hasan Mandal, Derek P. Thompson; *Journal of European Ceramic Society*, Vol 19 (1999), P. 543-552
- [44] Crystal chemistry of silica-rich barium silicates refinement of the crystal structures of $\text{Ba}_4(\text{Si}_6\text{O}_{16})$, $\text{Ba}_5(\text{Si}_8\text{O}_{21})$ and $\text{Ba}_6(\text{Si}_{10}\text{O}_{26})$, silicates with triple quadruple and quintuple chains; K.F. Hesse, F. Liebau; *Zeitschrift fuer Kristallographie*, Vol 153 (1980), P. 3-17
- [45] Characterization and properties of green-emitting β -SiAlON: Eu^{2+} powder phosphors for white light-emitting diodes; Naoto Hirosaki, Takashi Sekiguchi, Yoshinobu Yamamoto, Takayuki Suehiro, Mamoru Mitomo; *Applied Physics Letters*, Vol. 86 (2005), P. 211905-1-3
- [46] Zur Kristallstruktur von CaAl_2O_4 ; W. Hörkner, H. Müller-Buschbaum; *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, Vol. 38 (1976), P. 983-984
- [47] Phase transition and symmetrie in BaAl_2O_4 ; S.-Y. Huang, R. von der Mühl, J. Ravez, M. Couzi; *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 110 (1994), P. 97-105
- [48] $\text{Eu}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ and $\text{EuYbSi}_4\text{N}_7$. The first nitridosilicates with a divalent rare earth metal; H. Huppertz, W. Schnick; *Acta Crystallographica C*, Vol. 53 (1997), P. 1751-1753
- [49] Crystal structure of high-temperature alpha-modification of dicalcium silicate; Il'inets, A.M.; Bikbau, M.Ya.; *Kristallografiya*, Vol. 34 (1989), 677-679 und 1123-1126
- [50] The existence of partial mirrors in wollastonite; T. Ito, R. Sadanaga, Y. Takeuchi, M. Tokonami; *Proceedings of the Japan Academy*, Vol. 45 (1969), P. 913-918
- [51] Synthesis and Luminescence Properties of New LED Yellow Phosphor $\text{Li}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$; Y. Ito, M. Kawamoto, K. Uematsu, K. Toda and M. Sato; *IDW/AD 2005*, P. 535-537
- [52] Terminology for Compounds in the Si-Al-O-N System; R. Metselaar, D.S. Yan; *Pure Appl. Chem.*, Vol. 71 No. 9 (1999), P 1765-1769

- [53] Rietveld refinements for calcium and yttrium containing alpha sialons; F. Izumi, M. Mitomo, Y. Bando; *Journal of materials Science*, Vol. 19 (1984), P. 3115-3120
- [54] Neutronographic study of beta'-sialon structure; D.Ya.Khvatinskaya, V.T. Em, V.E. Loryan, K.L. Smirnov; *Ivestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy*, Vol. 27 (1991), P. 2124-2124
- [55] Synthesis, structures and luminescence of two new europium (II) silicate-chlorides, $\text{Eu}_2\text{SiO}_3\text{Cl}_2$ and $\text{Eu}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6$; H. Jacobsen, G. Meyer, W. Schipper, G. Blasse; *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, Vol. 620 (1994), P. 451-456
- [56] Synthesis and crystal structure of $\text{Sr}_{10}\text{Al}_6\text{O}_{19}$: a derivativ of perovskite structure typ in the system $\text{SrO} - \text{Al}_2\text{O}_3$; V. Kahlenberg; *Materials Research Bulletin*, Vol. 37, P. 715-726
- [57] The crystal structure of high-temperature $\text{Ba}_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})$; H. Katscher, G. Bissert, F. Liebau; *Zeitschrift fuer Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie*, Vol. 137 (1973), P. 146-158
- [58] The structure of anorthite, $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. Structure analysis; C.J.E. Kempster, H.D. Megaw, E.W. Radoslovich; *Acta Crystallographica*, Vol. 15 (1962), P. 1005-1035
- [59] The structural properties of synthetic Sr-ackermanite, $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$; M. Kimata; *Zeitschrift für Kristallographie*, Vol 163 (1983), P. 295-304
- [60] The structural properties of synthetic Sr-gehlenite, $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$; M. Kimata; *Zeitschrift für Kristallographie*, Vol. 167. 167 (1984), P. 103-116
- [61] Temperature-dependent emission spectra of $\text{M}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) phosphors for green and greenish white LEDs; Jong Su Kim, Yun Hyung Park, Sun Myung Kim, Jin Chul Choi, Hong Lee Park; *Solid State Communications*, Vol. 133 (2005), P. 445-448
- [62] Emission color variation of $\text{M}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) phosphors for light-emitting diode; J.S. Kim, P.E. Jeon, J.C. Choi, H.L. Park; *Solid State Communications*, Vol. 133 (2005), P. 187-190
- [63] CHEM 310: Inorganic Transition Metal Chemistry [Fall 2001]; Dr. Holger Kleinke; http://kleinke.uwaterloo.ca/310/2001_1.html; Stand 15.06.2007
- [64] Time-temperature resolved synchrotron XRPD study of the hexacelsian alpha-beta polymorph inversion; A. Kremenovic, P. Norby, R. Dimitrijevic, V. Dondur; *Golden Book of Phase Transition*, Wroclaw, Vol. 1 2002, P. 1-123
- [65] A powder diffraction study of $\text{Sr}_3\text{Al}_{10}\text{SiO}_{20}$; S. Kubota, H. Yamane, M. Shimada; *Acta Crystallographica E, Structure Reports Online*, Vol. 57 (2001), P. 60-61
- [66] Synthese, Kristallstruktur und Eigenschaften eines neuen Sialons $\text{SrSiAl}_2\text{O}_3\text{N}_2$; R. Lauterbach, W. Schnick; *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, Vol. 624 (1998), P. 1154-1158
- [67] Studies in the system $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ I. The polymorphism of celsian, H. C. Lin and W. R. Foster; *The american Mineralogist*, Vol. 53 (Jan.-Feb. 1968), P. 134-144
- [68] Preparation and characterization of long afterglow $\text{M}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ -based ($\text{M}: \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) photoluminescent phosphors; Yuanhua Lin, Ce-Wen Nan, Xsiong Zhou, Junbo Wu, Haifeng Wang, Depu Chen, Shengming Xu; *Materials Chemistry and Physics*, Vol 82 (2003), P. 860-863

- [69] The refined structure of $\text{SrO}(\text{Al}_2\text{O}_3)_2$; A.J. Lindop, D.W. Goodwin; *Acta Crystallographica B*, Vol. 28 (1972), P. 2625-2626
- [70] Structural changes in O'-sialons, $\text{Si}_{2-x}\text{Al}_x\text{N}_{2-x}\text{O}_{1+x}$, $0.04 \leq x \leq 0.40$; O. Lindqvist, J. Sjöberg, S. Hull, R. Pompe; *Acta Crystallographica B*, Vol. 47 (1991), P. 672-678
- [71] Structures of the Stuffed Tridymite Derivatives, BaMSiO_4 (M = Co, Zn, Mg); B. Liu, J. Barbier, *Journal of Solid State Chemistry*, Vol 102 (1993), P. 115-125
- [72] Die Kristallstruktur von Tribariumpentaoxometallaten und isotyper Verbindungen; M. Mansmann; *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, Bd. 339 (1965), P 52-56
- [73] Novel Developments in α -SiAlON Ceramics; Hasan Mandal, Michael J. Hoffmann, *Advanced Ceramics and Composites - Neue keramische Werkstoffe und Verbundwerkstoffe*; Stuttgart, 13-15 September 1998, P. 99-106
- [74] Some additional changes in space groups of published crystal structures; R.E. Marsh, F.H. Herbstein; *Acta Crystallographica B*, Vol. 39 (1983), P 280-287
- [75] Phases in the System Ba_2SiO_4 - Ca_2SiO_4 ; B Matković, S. Popović, B. Gržeta; *Journal of American Society*, Vol. 69 Is. 2 (1986), P. 132-134
- [76] The Crystal Structures of Pyrope and Grossularite at Elevated Temperatures; E.P. Meagher; *American Mineralogist*, Vol 60 (1975), P. 218-228
- [77] From garnets to novel LED phosphors, The potential of SiAlONes a theoretical approach; Jörg Meyer; Hilton San Diego Resort - San Diego CA; March 13-15. 2006
- [78] Atomic Arrangement of Merwinite, $\text{Ca}_3\text{Mg}[\text{SiO}_4]_2$, an unusual dense-packed Structure of Geophysical Interest; Paul Brian Moore and Takaharu Araki; *American Mineralogist*, Vol 57 (1972), p. 1355-1374
- [79] Crystal Structure of YSiO_2N and A Reappraisal of the „vaterite“ Type, YBO_3 ; P.E.D. Morgan; *Material Research Bulletin*, Vol 12 (1977), P. 251-259
- [80] *Anorganische Strukturchemie*; Ulrich Müller; B.G. Teubner, Stuttgart, 1992, P. 135
- [81] Crystal structure of tricalcium silicate from a Portland cement clinker and its application to quantitative XRD analysis; W.G. Mumme; *Neues Jahrbuch fuer Mineralogie. Monatshefte*, (1995) Iss. 4, P. 145-160
- [82] Rietveld crystal structure refinement from high temperature neutron powder diffraction data for the polymorphs of dicalcium silicate; W. Mumme, L. Cranswick, B. Chakoumakos; *Neues Jahrbuch fuer Mineralogie. Abhandlungen*, Vol. 170(2) (1996), P. 171-188
- [83] Skript zur Vorlesung Anorganische Chemie 1; Prof. R. Nesper, Prof. H. Grützmacher; http://www.cci.ethz.ch/vorlesung/de/pdf_ac1/ac1_pdf.pdf; Stand 15.07.2007
- [84] The Crystal Chemistry of the Silicate Garnets; G.A. Novak, G.V. Gibbs; *The American Mineralogist*, Vol. 56 (1971), P. 791-825 (822)
- [85] Zur Struktur von $3 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, H. O'Daniel, E. Hellner; *Neues Jahrbuch für Mineralogie. Monatshefte*, (1950), P. 108-111
- [86] Crystal/Defect Structures and Phase Stability in Ba Hexaaluminates; Jae-Gwan Park, A.N. Cormarck; *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 121 (1996), P. 278-290

- [87] Embodiment of the warm white-light-emitting diodes by using a Ba²⁺ codoped Sr₃SiO₅:Eu phosphor; Joung Kyu Park, Kyoung Jae Choi, Jeong Ho Yeon, Seung Jae Lee, Chang Hae Kim; Applied Physics Letters, Vol. 88 (2006), P 043511-1-3
- [88] The reduction of Eu³⁺ to Eu²⁺ in BaMgSiO₄: Eu prepared in air and the luminescence of BaMgSiO₄:Eu²⁺ phosphor; Mingying Peng, Zhiwu Pei, Guangyan Hong and Quiang Su; Journal of Materials Chemistry, Vol 13 (2003), P. 1202-1205
- [89] Luminescence of Eu²⁺ in silicate host lattice with alkaline earth ions in a row; Sh. Poort, H.M. Reijnhoudt, H.O.T. van der Kuip, G. Blasse; Journal of Alloys and Compounds, Vol. 241 (1996), P. 75-81
- [90] Luminescence and the Solid State, R.C. Ropp, Elsevier Science Publisher, 1991, p 342
- [91] Luminescence and the Solid State, R.C. Ropp, Elsevier Science Publisher, 1991, p 327
- [92] Skript der Vorlesung Strukturchemie der Oxide, Kapitel 5 Komplexe Oxide: Beispiel AM₂O₄; AK Röhr am Institut für Anorganische und Analytische Chemie Universität Freiburg; <http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/oxide.5.html>; Stand: 30.6.2007
- [93] Skript der Vorlesung Silicatchemie, Kapitel 2.1: Olivin; AK Röhr am Institut für Anorganische und Analytische Chemie Universität Freiburg; <http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/silicate.2.1.html> Stand: 30.6.2007
- [94] Refinement of the structure of rankinite; S. Saburi, I. Kusachi, C. Henmi, A.Kawahara, K. Henmi, I. Kawada; Mineralogical Journal (Japan), Nr. 8 (1976), P. 38-47 und 240-246
- [95] Hochtemperatur-Synthesen und Kristallstrukturen von Ca₂Si₅N₈; T. Schlieper, W. Schnick; Zeitung für anorganische und allgemeine Chemie, Vol. 621 (1995), p. 1037-1041
- [96] Hochtemperatur-Synthesen und Kristallstrukturen von Sr₂Si₅N₈ und Ba₂Si₅N₈; T. Schlieper, W. Milius, W. Schnick; Zeitung für anorganische und allgemeine Chemie, Vol. 621 (1995), p. 1380-1384
- [97] Ca[Si₂O₂N₂] - A Novel Layer Silicate; Henning A. Höpfe, Florian Stadler, Oliver Oeckler, Wolfgang Schnick; Angewandte Chemie, Vol. 43 (2004), P. 5540-5542
- [98] Crystal Structure, Physical Properties and HRTEM Investigation of the New Oxonitridosilicate EuSi₂O₂N₂; Florian Stadler, Oliver Oeckler, Henning A. Höpfe, Manfred H. Möller, Rainer Pöttgen, Bernd D. Mosel, Peter Schmidt, Viola Duppel, Arndt Simon, Wolfgang; Chemistry A European Journal, Vol. 12 (2006), P. 6984-6990
- [99] Real structure of SrSi₂O₂N₂; Oliver Oeckler, Florian Stadler, Tobias Rosenthal, Wolfgang Schnick; Solid State, Vol. 9 Is. 2 (2007), P. 205-212
- [100] Zur Struktur von monoklinem SrAl₂O₄; A.R. Schulze; H. Müller-Buschbaum; Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie, Vol. 475 (1981), P. 205-210
- [101] ; Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides; R.D. Shannon; Acta Crystallographica A, 32 (1976), P. 751-767
- [102] Preparation and crystal structure of a new Sr containing sialon phase Sr₂Al_xSi_{12-x}N_{12-x}N_{16-x}O_{2+x} (x=2); Z.-J. Shen, J. Grins, S. Esmailzadeh, H. Ehrenberg; Journal of Materials Chemistry, Vol. 9 (1999), P. 1019-1022
- [103] Crystal structure of Ba₂MgSi₂O₇ melilite: the longest tetrahedral Mg - O distance; M. Shimizu, M Kimata, I. Iida; Neues Jahrbuch für Mineralogie. Monatshefte, (1995), P. 39-47

- [104] Barium-deficient celsian, $Ba_{1-x}Al_{2-2x}Si_{2+2x}O_8$ ($x = 0.20$ or 0.06); M.G. Skellern, R.A. Howie; E.E. Lachowski; J.M.S. Skakle; *Acta Crystallographica C*, Vol. 59 (2003), P. 11-14
- [105] Structure refinements of beta- Si_3N_4 at temperatures up to $1360^\circ C$ by X-ray powder investigation; J. Schneider, F. Frey, N. Johnson, K. Laschke; *Zeitschrift fuer Kristallographie*, Vol. 209 (1994), P. 328-333
- [106] Neutron Diffraction Study of the Ackermanite-Gehlenite Solid Solution Series; I.P. Swainson, M.T. Dove, W.W. Schmahl, A. Putnis; *Physics and Chemistry of Minerals (Germany)*, Vol 19 (1992), P. 185-195
- [107] A new modification of slawsonit, $SrAl_2Si_2O_8$: Its structure and phase transition; T. Tagai, T. Hoshi, M. Suzuki, A. Kato, S. Matsubara; *Zeitschrift für Kristallographie*, Vol. 210 (1995), P. 741-745
- [108] The crystal structure of Kilchoanite, $Ca_6(SiO_4)(Si_3O_{10})$, with some comments on related phases; H.F.W. Taylor; *Mineralogical Magazine*, Vol. 38 (1971), P. 26-31
- [109] Refinement of tribarium silicate; E. Tillmanns, H.P. Grosse; *Acta Crystallographica B* 34, (1978), P. 649-651
- [110] $I\bar{1}-I2/c$ Phase Transition in Alkaline-Earth Feldspars along the $CaAl_2Si_2O_8 - SrAl_2Si_2O_8$ Join: Thermodynamic Behaviour; M. Tribaudino, P. Benna and E. Bruno; *Physics and Chemistry of Minerals*, Vol. 20 (1993), P 221-227
- [111] The crystal structure of parawollastonite; F.jr.Trojer; *Zeitschrift fuer Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie*; Vol. 127 (1968), P. 291-308
- [112] Crystal structure analysis of alpha- Ca_2SiO_4 ; S. Udagawa, K. Urabe, T. Yano; *Semento Hijutsu Nempo*, Vol. 31 (1977), P. 26-29
- [113] alpha'- Ca_2SiO_4 (1): Studies on the dusting of calcium silicate (Ca_2SiO_4). The crystal structure of alpha' Ca_2SiO_4 ; S. Udagawa, K. Urabe, T. Yano, M. Natsume; *Semento Hijutsu Nempo*, Vol. 33 (1979), P. 35-38
- [114] A Novel Green Phosphor for three Band white LEDs Sivakumar Vaidyanathan, Varadaraju Upadhyayula; *Fifth International Conference on Solid State Lighting*, Vol. 5941 (2005), p. 177-185
- [115] The Relation between Crystal Structure and Luminescence in β -Alumina and Magnetoplumbite Phases; J.M.P.J. Verstegen, A.L.N. Stevels; *Journal of Luminescence*, Vol. 9 (1974), P. 406-414
- [116] The composition, luminescence, and structure of $Sr_8(Si_4O_{12})Cl_8: Eu^{2+}$; J.-G. Wang, G.-B. Li, S.-J. Titan, F.-H. Liao, X.-P. Jing; *Materials Research Bulletin*, Vol. 36 (2001), P. 2051-2057
- [117] Über Chloridsilicate des Calciums, Strontiums und Bariums; A. Winkler, B. Ziemer, W. Wieker; *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, Vol. 504 (1983), P. 89-94
- [118] Eu^{2+} -doped Ca- α -SiAlON: A yellow phosphor for white light-emitting diodes; Rong-Jun Xie, Naoto Hirosaki, Ken Sakuma, Yoshinobu Yamamoto, Mamoru Mitomo; *Applied Physics Letters*, Vol. 84 No. 26 (2004), P 5404-5406
- [119] The structure and polytypes of alpha-W $CaSiO_3$; T. Yamanaka, H. Mori; *Acta Crystallographica B*, Vol. 37 (1981), P. 1010-1017

- [120] Radiativ and nonradiativ decay processes responsible for long lasting phosphorescence of Eu^{2+} -doped barium silicates; Misuo Yamaga, Yuki Masui, Shu Sakuta, Nobuhiro Kodama, Keiko Kaminaga; *Physical Review B*, Vol. 71 (2005), p. 205102-1-7
- [121] Synthesis and photoluminescence of Eu^{3+} - or Tb^{3+} -doped Mg_2SiO_4 nanoparticles prepared by a combined novel approach; Hongmei Yang, Jianxin Shi, Menglian Gong, K.W. Ceah; *Journal of Luminescence*, Vol 118 (2006), P. 257-264
- [122] Crystal structure of the new compound $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2$; Rui-Lun Ye, Xin-Rong Wang, Zey-Ing Zhang; *Kuei Suan Yen Hsueh Pao (= J. Chin. Silicate Soc.)*, Vol 15 (1987), P. 309-314
- [123] Phase relationships in the Sr-Si-O-N system; W.H. Zhu, L. Wang, W.Y. Sun, D.S. Yan; *Journal of Materials Science Letters*, Vol. 13 (1994), P. 560-562

Danksagung

Zuerst möchte ich mich bei Herrn Dr. Zachau für die Bereitstellung und die Überlassung dieses interessanten Themas, sowie der Nutzung des betreffenden Equipments der Abteilung DP-M der Firma OSRAM bedanken.

Ein ebenso großer Dank gilt Herrn Prof. Reller für die Betreuung auf akademischer Seite, sowie für die Bereitstellung der nötigen Messapparaturen und Materialien des Instituts Festkörperchemie an der Universität Augsburg.

Bedanken möchte ich mich auch bei Herrn Dr. Jermann für die Betreuung auf Seiten der Firma OSRAM und sowie für die Betreuung, Anregungen und seinem wissenschaftlichen Rat zur Arbeit.

Besonders erwähnt sei Frau Prof. Felser von der Universität Mainz für die Bereitstellung der Mößbauerspektroskopie und der Computersimulation.

Speziell gewürdigt sei auch Herrn Dr. Javier Garcia Garcia vom Institut für Festkörperchemie für die unterstützende und beratende Hilfe bei den TEM- und REM-Untersuchungen, insbesondere bei den EDX- und XRD-Auswertungen.

Herrn Dr. Daniel Becker aus der Abteilung DP-M gilt großer Dank für die Auswertung mit Fullprof und beratende Hilfe in XRD-Fragen.

Ebenso sei Herrn Chem.-Ing. Andreas Kalytta vom Institut für Festkörperchemie für die Unterstützung bei Einkristallzüchtungen gewürdigt.

Bedanken möchte ich mich auch bei Herrn Dr. Jan Hanss vom Institut für Festkörperchemie für die Betreuung der TG-Messungen.

Für die Unterstützung bei experimentellen Problemen gilt auch Herrn Dipl. Ing. Fh. Tim Fiedler aus der Abteilung DP-M großer Dank.

Bedanken möchte ich mich auch bei Herr Dr. Vadim Ksenofontov von der Universität Mainz für die Durchführung der Mößbauermessungen.

Dank gilt auch Herrn Chandra Kandpal von der Universität Mainz für die Einführung in das Programm LMT0.

Allen anderen Personen der Abteilung DP-M der Firma Osram und des Instituts für Festkörperchemie der Universität Augsburg.

Meinem Bruder Sebastian sei großer Dank ausgesprochen für die Lösung computertechnischen Problemen, ebenso seiner Frau Yvonne für ihre Unterstützung.

Meinen Eltern sei in erster Linie für ihre Unterstützung gedankt, die es mir ermöglicht hat meine Promotion durchführen zu können.

Meiner Frau Wolfhild und unserer Tochter Clara-Leona möchte ich für ihre Wärme, Liebe, moralische Unterstützung für mich und ihre Geduld für meine Arbeit danken.

Lebenslauf

Angaben zur Person

Name:	Wolfram Gerhard Hempel
Berufsbezeichnung:	Diplom Ingenieur für Werkstoffwissenschaften
Nationalität:	deutsch
Geburtsdatum:	20. Januar 1977

Ausbildungsweg

September 1983 - Juli 1987	Grund- und Teilhauptschule Röslau
September 1987 - Juli 1996	Luisenburg-Gymnasium Wunsiedel Abschluss: Abitur
Oktober 1996 - Oktober 1997	Zivildienst
November 1997 - Februar 2004	Friedrich Alexander Universität Erlangen-Nürnberg Abschluss: Dipl. Ing. Werkstoffwissenschaften
Juni 2001 - August 2001	Studienarbeit „Messung der Sauerstoff-Aktivität im Gasraum einer GaAs-Züchtungsanlage“ in Zusammenarbeit mit Freiburger Compound Materials GmbH in Freiberg
Februar 2002 - Mai 2002	Auslandsaufenthalt bei Industrial Research Ltd. in Lower Hutt/Neuseeland
Mai 2003 - Februar 2004	Diplomarbeit „Synthese und Charakterisierung des Speicherleuchtstoffes CsBr:Eu für Röntgenbildplatten“ in Zusammenarbeit mit Agfa Belgium N.V.
April 2004 - April 2007	Promotion bei der Leuchtstoffentwicklungsabteilung DP-M der Osram GmbH in München