

# **Untersuchung der topotaktischen Reaktion von Calciumdisilicid mit Ammoniumbromid**

## **DISSERTATION**

zur Erlangung des akademischen Grades

**Doctor rerum naturalium**

**(Dr. rer. nat.)**

vorgelegt

**der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften  
der Technischen Universität Dresden**

von

Diplomchemiker Jörg Haberecht

geboren am 06.07.1972 in

Karl-Marx-Stadt/jetzt Chemnitz

Gutachter: Prof. Dr. R. Kniep  
Prof. Dr. P. Böttcher  
Prof. Dr. G. Roewer

Eingereicht am: 04.09.2001

Tag der Verteidigung: 22.11.2001



# INHALTSVERZEICHNIS

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>LITERATURÜBERSICHT .....</b>	<b>4</b>
<b>2.1</b>	<b>Silicide der Erdalkalimetalle.....</b>	<b>4</b>
2.1.1	Phasengleichgewichte in den Systemen Erdalkalimetall-Silicium.....	4
2.1.2	Kristallstrukturen und strukturchemische Beziehungen.....	7
<b>2.2</b>	<b>Ausgewählte Reaktionen von Erdalkalimetall-Siliciden .....</b>	<b>18</b>
<b>2.3</b>	<b>Binäre Stickstoffverbindungen der Gruppe(IV)-Elemente .....</b>	<b>22</b>
2.3.1	Binäre Nitride des Siliciums .....	22
2.3.2	Stickstoff-Verbindungen der Elemente Germanium und Zinn.....	27
<b>3</b>	<b>EXPERIMENTELLER TEIL .....</b>	<b>29</b>
<b>3.1</b>	<b>Untersuchungsmethoden.....</b>	<b>29</b>
3.1.1	Chemische Analysenmethoden .....	29
3.1.2	Differenz-Thermoanalyse (DTA) und Thermogravimetrie (TG).....	32
3.1.3	Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (FT-IR) und Raman-Spektroskopie .....	32
3.1.4	NMR-Spektroskopie .....	33
3.1.5	Rasterelektronenmikroskopie und Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDXS).....	34
3.1.6	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM).....	35
3.1.7	Röntgenografische Untersuchungen .....	35
3.1.8	UV/VIS-NIR-Spektroskopie.....	37
3.1.9	Messung der physikalischen Materialeigenschaften .....	37
<b>3.2</b>	<b>Präparation der Ausgangsverbindungen .....</b>	<b>38</b>
3.2.1	Spezifikation der Edukte.....	38
3.2.2	Calciumdisilicid.....	40
3.2.3	Ammoniumbromid.....	46
<b>3.3</b>	<b>Umsetzung von Calciumdisilicid mit Ammoniumbromid .....</b>	<b>48</b>
<b>3.4</b>	<b>Aufarbeitung der festen Reaktionsprodukte.....</b>	<b>50</b>
<b>3.5</b>	<b>Untersuchungen zur thermischen Stabilität des Siliciumsubnitrids.....</b>	<b>53</b>
<b>3.6</b>	<b>Präparation von Einkristallen des Siliciumsubnitrids .....</b>	<b>54</b>

---

<b>3.7</b>	<b>Reaktionen von Calciumdisilicid mit Ammoniak .....</b>	<b>57</b>
<b>4</b>	<b>ERGEBNISSE .....</b>	<b>58</b>
<b>4.1</b>	<b>Chemische Analysen .....</b>	<b>59</b>
4.1.1	Chemische Analysen der festen Reaktionsprodukte.....	59
4.1.2	Aufarbeitung der festen Reaktionsprodukte.....	61
4.1.3	Wasserstoffanalysen an den festen Reaktionsprodukten.....	64
<b>4.2</b>	<b>Thermische Analysen.....</b>	<b>67</b>
4.2.1	Untersuchungen zum Reaktionsverlauf.....	68
4.2.2	Thermische Stabilität der aufgearbeiteten Reaktionsprodukte.....	74
4.2.3	Thermische Beständigkeit des Siliciumsubnitrids gegen Luft.....	77
<b>4.3</b>	<b>Schwingungsspektroskopische Untersuchungen.....</b>	<b>78</b>
4.3.1	Infrarot-spektroskopische Messungen am Siliciumsubnitrid .....	78
4.3.2	Raman-Untersuchungen am Siliciumsubnitrid.....	83
4.3.3	Schwingungsspektroskopische Messungen an den Reaktionsprodukten aus Umsetzungen von $\text{CaSi}_2$ mit Ammoniak.....	85
<b>4.4</b>	<b>NMR - Spektroskopie.....</b>	<b>87</b>
4.4.1	$^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektroskopie .....	87
4.4.2	$^{15}\text{N}$ -MAS-NMR-Spektroskopie.....	99
4.4.3	$^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie.....	101
<b>4.5</b>	<b>Rasterelektronenmikroskopie und EDXS.....</b>	<b>104</b>
<b>4.6</b>	<b>Transmissionslektronenmikroskopie .....</b>	<b>111</b>
<b>4.7</b>	<b>Röntgenografische Untersuchungen an Pulverproben.....</b>	<b>117</b>
4.7.1	Untersuchungen an den festen Reaktionsprodukten.....	117
4.7.2	Untersuchung der Reaktion von $\text{CaSi}_2$ mit Ammoniak.....	125
<b>4.8</b>	<b>Röntgenografische Untersuchungen an Einkristallen von Reaktionsprodukten.....</b>	<b>127</b>
<b>5</b>	<b>DISKUSSION .....</b>	<b>132</b>
<b>5.1</b>	<b>Interpretation der analytischen Ergebnisse.....</b>	<b>132</b>
<b>5.2</b>	<b>Strukturmodelle des Siliciumsubnitrids.....</b>	<b>138</b>
<b>5.3</b>	<b>Quantenchemische Strukturoptimierung des Siliciumsubnitrids .....</b>	<b>142</b>

---

<b>5.4</b>	<b>Strukturelle Beziehungen des Siliciumsubnitrids.....</b>	<b>147</b>
<b>5.5</b>	<b>Materialeigenschaften des Siliciumsubnitrids.....</b>	<b>151</b>
5.5.1	UV/VIS-NIR-Spektroskopie und Bestimmung der Bandlücke.....	151
5.5.2	Bestimmung der dielektrischen Materialeigenschaften.....	154
5.5.3	Messung der magnetischen Suszeptibilität .....	158
<b>6</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK .....</b>	<b>159</b>
<b>7</b>	<b>EINKRISTALL-STRUKTURBESTIMMUNG VON EISEN(II)-BROMID</b>	<b>165</b>
<b>7.1</b>	<b>Präparation.....</b>	<b>165</b>
<b>7.2</b>	<b>Kristallstrukturbestimmung.....</b>	<b>167</b>
<b>8</b>	<b>ANHANG.....</b>	<b>171</b>
<b>8.1</b>	<b>F<sub>0</sub>-F<sub>c</sub>-Tabelle.....</b>	<b>171</b>
<b>8.2</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>173</b>
<b>8.3</b>	<b>Verwendete Programme.....</b>	<b>193</b>

## Verwendete Abkürzungen

EA	Erdalkalimetall
E(IV)	Element der 14. Gruppe
E(V)	Element der 15. Gruppe



# 1 Einleitung und Problemstellung

Strukturdirigierende Vorläuferstufen können im Sinne topotaktischer Reaktionen [1] gezielt zur Synthese neuartiger Verbindungen eingesetzt werden. Die Struktur und Morphologie der eingesetzten Edukte hat hierbei einen entscheidenden Einfluss auf die Reaktionsprodukte.

Als Precursoren für diese chemisch interessanten Reaktionen sind zum Beispiel Silicide der Alkali- und Erdalkali-Metalle – sogenannte Zintl-Phasen – geeignet, in deren Kristallstrukturen eine Vielzahl unterschiedlicher Silicium-Teilverbände vorliegen und welche zudem präparativ gut zugänglich sind. Ihre Strukturen lassen sich aus einer ionischen Formulierung verstehen, nach der die Erdalkalimetalle ihre Valenzelektronen vollständig auf den Verbindungspartner, das Siliciumgerüst, übertragen. So werden null-, ein-, zwei- und dreidimensionale anionische Silicium-Teilstrukturen gebildet, welche dem Pseudoelement-Prinzip und damit der (8-N)-Regel gehorchen. Zudem sind auch Verbindungen mit salzanalogenem Aufbau wie  $\text{Mg}_2\text{Si}$  (anti- $\text{CaF}_2$ -Typ) bekannt. Bei diesen Erdalkalimetall-Siliciden handelt es sich um spröde, metallisch glänzende und hydrolyseempfindliche Verbindungen. Speziell bei den Erdalkalimetall-Siliciden von Calcium, Strontium und Barium ist eine Analogie zu den E(V)/(VI)-Elementstrukturen erkennbar: Im  $\text{CaSi}_2$  werden dem grauen Arsen analoge  ${}^2_{\infty}[\text{Si}^-]$ -Schichten beobachtet, im  $\text{SrSi}_2$  wird ein  ${}^3_{\infty}[\text{Si}^-]$ -Raumnetzverband gebildet, im  $\text{BaSi}_2$  liegen oligomere, dem weißen Phosphor analoge  $[\text{Si}_4]^{4-}$ -Einheiten vor und die Monosilicide schließlich bilden eindimensionale unendliche  ${}^1_{\infty}[\text{Si}^{2-}]$ -Ketten. Weitere Si-Strukturelemente sind aus ternären und quaternären Siliciden bekannt [2]. Entsprechend der (8-N)-Regel ist der Kondensationsgrad im Gerüst unterschiedlich, es werden pro Si-Atom zwei (Monosilicide) bzw. drei (Disilicide) homonukleare Bindungen ausgebildet.

Einhergehend mit Kenntnissen über die Strukturen und mit der präparativen Zugänglichkeit der Silicide wurde ihre Reaktivität intensiv untersucht. Für topotaktische Reaktionen sind die zweidimensionalen Silicium-Sechsring-Schichten des Calciumdisilicids von großem Interesse. In frühen Arbeiten von Wöhler [3] und Kautsky [4] wird über sogenannte "Siloxene" aus der Umsetzung von  $\text{CaSi}_2$  mit wässrigen Säuren berichtet. Der Name Siloxen, der auf Kautsky zurückgeht, entspricht

zwar nicht den IUPAC-Regeln, da in der Verbindung keine Doppelbindungen vorhanden sind, wird aber trotzdem allgemein verwendet. Neuere Untersuchungen von Hönle et al. [5] zeigen, dass die von Wöhler und Kautsky beschriebenen Präparationsmethoden zu strukturell unterschiedlichen Verbindungen mit ähnlichen chemischen und physikalischen Eigenschaften führen. Im "Wöhler-Siloxen" sind die  ${}^2_{\infty}[\text{Si}]$ -Schichten alternierend mit H- und OH-Gruppen abgesättigt ( $\cong {}^2_{\infty}[\text{Si}_6\text{H}_3(\text{OH})_3]$ ), im "Kautsky-Siloxen" erfolgt bei der chemischen Reaktion eine Insertion des Sauerstoffs in die Silicium-Schichten und Absättigung dieser mit Wasserstoff ( $\cong {}^2_{\infty}[\text{Si}_6\text{H}_6\text{O}_{6/2}]$ ). Anhand einer Röntgen-Einkristallstrukturanalyse konnte das "Wöhler-Siloxen" als 2D-poly[1,3,5-trihydroxocyclohexasilan] identifiziert werden [5]. Bedeutung erlangten die Siloxene vor allem durch eine sehr intensive, im sichtbaren Frequenzbereich variierbare Lumineszenz [6][7]. Diese Lumineszenz von oberflächlich gebildetem Siloxen wird zudem, neben "Quantum-size"-Effekten, mit den optischen Eigenschaften von anodisch angeätztem porösem Silicium [8] in Verbindung gebracht. Des Weiteren wurden Experimente unternommen, Calciumdisilicid zu "freiem/aktivem" Silicium in Form von isolierten, zweidimensionalen Si-Schichten über eine Oxidation des anionischen Siliciumgerüsts abzubauen [9][10] bzw. Hydride des Siliciums in Form eines  ${}^2_{\infty}[(\text{SiH})_n]$  ("Polysilan") darzustellen [11][12].

Bei Versuchen, durch die Umsetzung von Calciumdisilicid mit Ammoniumbromid (Reaktionsgleichung 1) ein Stickstoff-Analogon zum Siloxen herzustellen, beschrieb E. Hengge 1962 die "Darstellung eines Siliciumsubnitrides ( $\text{Si}_6\text{N}_2$ )<sub>n</sub>" [13]:

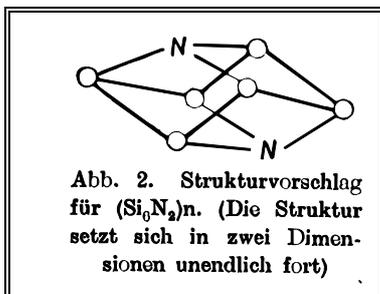
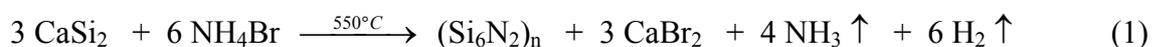


Abbildung 1.1:

Strukturvorschlag für das Siliciumsubnitrid  $(\text{Si}_6\text{N}_2)_n$  aus der Originalarbeit von E. Hengge [13].

Das Strukturmodell des Siliciumsubnitrids nach Hengge (Abbildung 1.1) basiert auf dem Erhalt der zweidimensionalen Silicium-Schichten aus dem Calciumdisilicid; die freien Valenzen am Silicium werden nach oben und unten mit Stickstoff unter Bildung flacher trigonaler  $[\text{NSi}_3]$ -Pyramiden abgesättigt. Weiterführende Untersuchungen von U. Rößler [14] zur Umsetzung von Erdalkalimetall-Siliciden mit Ammoniumbromid stützen Vermutungen zur Bildung von Siliciumsubnitriden über das Modell topotaktischer Reaktionen. Anhand elektronenmikroskopischer Untersuchungen ließ sich das Korrespondenzprinzip zwischen Edukten und Reaktionsprodukten am Beispiel des Calciumdisilicids belegen. Bis heute konnte jedoch kein eindeutiger Nachweis anhand experimenteller Daten für die von Hengge [13] vorgeschlagene Struktur eines Siliciumsubnitrids  $(\text{Si}_6\text{N}_2)_n$  erbracht werden. Wie auch das Siliciumsuboxid  $\text{SiO}$ , bei dem nach neueren Erkenntnissen von einem mikroskopischen Gemisch aus wenigstens zwei Komponenten – jedoch keinem reinen  $\text{Si/SiO}_2$  oder  $\text{Si(II)O}$  – ausgegangen wird [15][16], fällt das hier untersuchte Siliciumsubnitrid röntgenamorph an.

In Anbetracht intensiver Forschungen im Bereich ternärer und quaternärer Silicium-Stickstoff-Verbindungen in den letzten Jahren ist auch ein binäres Siliciumsubnitrid hinsichtlich *funktioneller Materialien* für die Halbleitertechnik und Materialwissenschaften interessant. Als Hochleistungswerkstoffe sind heute  $\text{Si}_3\text{N}_4$  [17] und Si–B–N–(C)-Keramiken [18] von Bedeutung; die optischen Eigenschaften von Siloxenen und porösem Silicium [19] sind immer noch Gegenstand der Forschung. Technische Bedeutung, z. B. als Material in Vergütungsschichten für Solarspiegel [20], für elektrisch leitende Filme [21] oder in  $\text{Si/SiO}_2$ -Grenzschichten [22] hat zudem das Siliciumsuboxid  $\text{SiO}$  erlangt. Die in den letzten Jahren intensiv untersuchten Nitridosilikate [23] schließlich stellen eine Verbindungsklasse dar, welche erst über moderne Hochdrucksynthesen präparativ zugänglich geworden ist.

Ziel dieser Arbeit war es, mit den Methoden der chemischen Analytik, thermischer Analysen, der Röntgenographie, der Transmissionselektronenmikroskopie sowie der Festkörper-NMR-Spektroskopie die topotaktische Reaktion von Calciumdisilicid mit Ammoniumbromid zur Bildung eines Siliciumsubnitrids genauer zu untersuchen und dessen Struktur zu beschreiben.

## 2 Literaturübersicht

### 2.1 Silicide der Erdalkalimetalle

#### 2.1.1 Phasengleichgewichte in den Systemen Erdalkalimetall-Silicium

##### Das System Ca–Si

Im binären Zweistoffsystem Ca–Si sind die intermediären Phasen  $\text{Ca}_2\text{Si}$ ,  $\text{Ca}_5\text{Si}_3$ ,  $\text{CaSi}$  und  $\text{CaSi}_2$  bekannt. Calciummonosilicid ( $\text{CaSi}$ ) und Dicalciumsilicid ( $\text{Ca}_2\text{Si}$ ) schmelzen kongruent bei  $1324^\circ\text{C}$  bzw.  $1314^\circ\text{C}$ ;  $\text{CaSi}_2$  schmilzt inkongruent bei  $1040^\circ\text{C}$  (Abbildung 2.1 oben). Die Kristallstruktur von  $\text{CaSi}_2$  ist von Böhm und Hassel [24] bereits 1927 beschrieben worden,  $\text{CaSi}$  [25] und  $\text{Ca}_2\text{Si}$  [26] wurden erstmals in den 50er Jahren erwähnt. Zusätzlich sind im Phasendiagramm [27] die Verbindungen  $\text{Ca}_5\text{Si}_3$  und  $\text{Ca}_3\text{Si}_4$  aufgeführt; strukturell charakterisiert wurde  $\text{Ca}_5\text{Si}_3$  von Eisenmann und Schäfer [28]. Eine weitere im Phasendiagramm Ca–Si (Abbildung 2.1) noch nicht aufgeführte Phase der Zusammensetzung  $\text{Ca}_{14}\text{Si}_{19}$  ist von Currao et al. [29] gefunden worden.

##### Das System Sr–Si

Im Phasendiagramm Sr–Si (Abbildung 2.1 unten) [35] sind ebenfalls Verbindungen der molaren Zusammensetzung 2:1, 1:1 und 1:2 bekannt.  $\text{SrSi}_2$  [30] und  $\text{SrSi}$  [31] schmelzen kongruent bei  $1100^\circ\text{C}$  bzw.  $1150^\circ\text{C}$ . Die Phasengrenzen von peritektisch gebildetem  $\text{Sr}_2\text{Si}$  [31] und weiterer binärer Sr–Si-Phasen sind noch nicht vollständig aufgeklärt. Kristallstrukturen wurden von  $\text{Sr}_5\text{Si}_3$  [32],  $\text{Sr}_4\text{Si}_7$  [33] und  $\text{Sr}_2\text{Si}_3$  [34] bestimmt. Die Kristallstrukturbestimmung von  $\text{Sr}_5\text{Si}_3$  erfolgte erst nach der Aufstellung des Phasendiagramms; bei  $\text{Sr}_4\text{Si}_7$  und  $\text{Sr}_2\text{Si}_3$  bestehen noch Unklarheiten bezüglich der Stabilität der Verbindung [35].

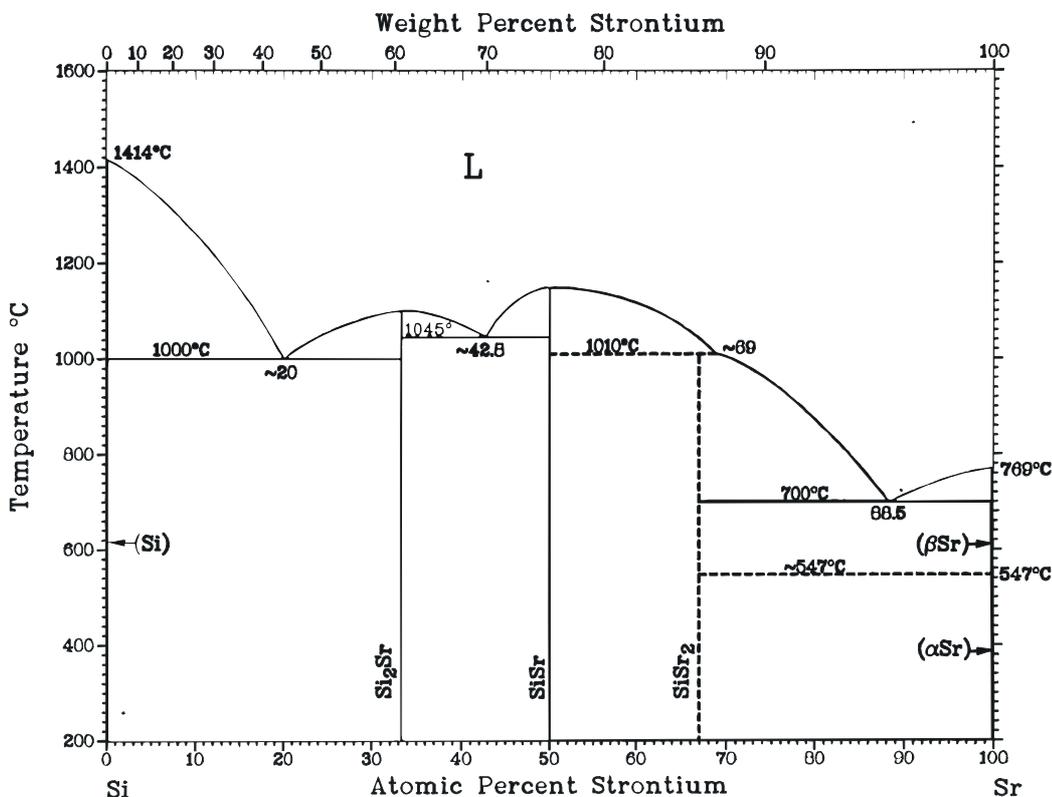
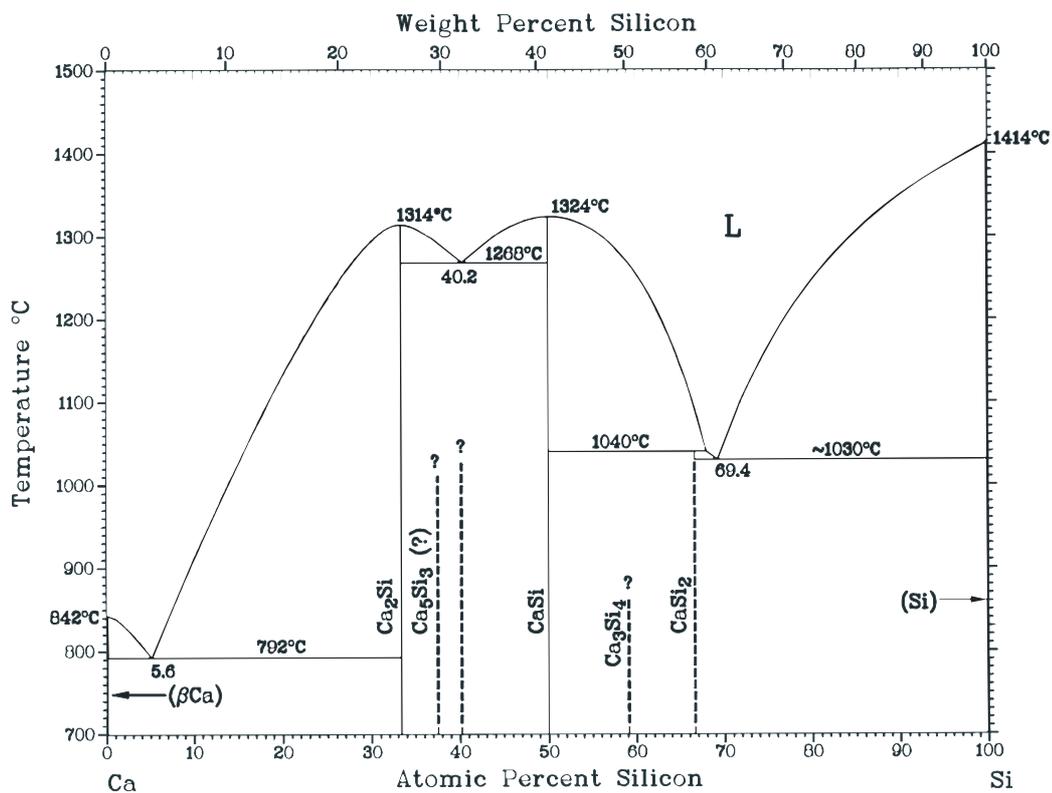


Abbildung 2.1: Phasendiagramme der kondensierten binären Systeme Ca-Si (oben) [27] und Sr-Si (unten) [35].

## Das System Ba-Si

Im Phasendiagramm des binären Zweistoffsystems Ba–Si (Abbildung 2.2) sind Verbindungen der molaren Zusammensetzung 1:2 und 1:1 zu finden. Der Schmelzpunkt von  $\text{BaSi}_2$  [36] liegt bei  $1180^\circ\text{C}$  (kongruent),  $\text{BaSi}$  [37] schmilzt inkongruent bei etwa  $640^\circ\text{C}$ . Auch in diesem System sind noch weitere Verbindungen gleicher Zusammensetzung wie in den binären Systemen Ca–Si bzw. Sr–Si bekannt:  $\text{Ba}_5\text{Si}_3$  [38],  $\text{Ba}_2\text{Si}$  [39] und  $\text{Ba}_3\text{Si}_4$  [40]. Die Kristallstrukturbestimmung von  $\text{Ba}_5\text{Si}_3$  und von  $\text{Ba}_2\text{Si}$  erfolgte erst nach der Aufstellung des Phasendiagramms; bei  $\text{Ba}_3\text{Si}_4$  bestehen noch Unklarheiten bezüglich der Stabilität der Verbindung.

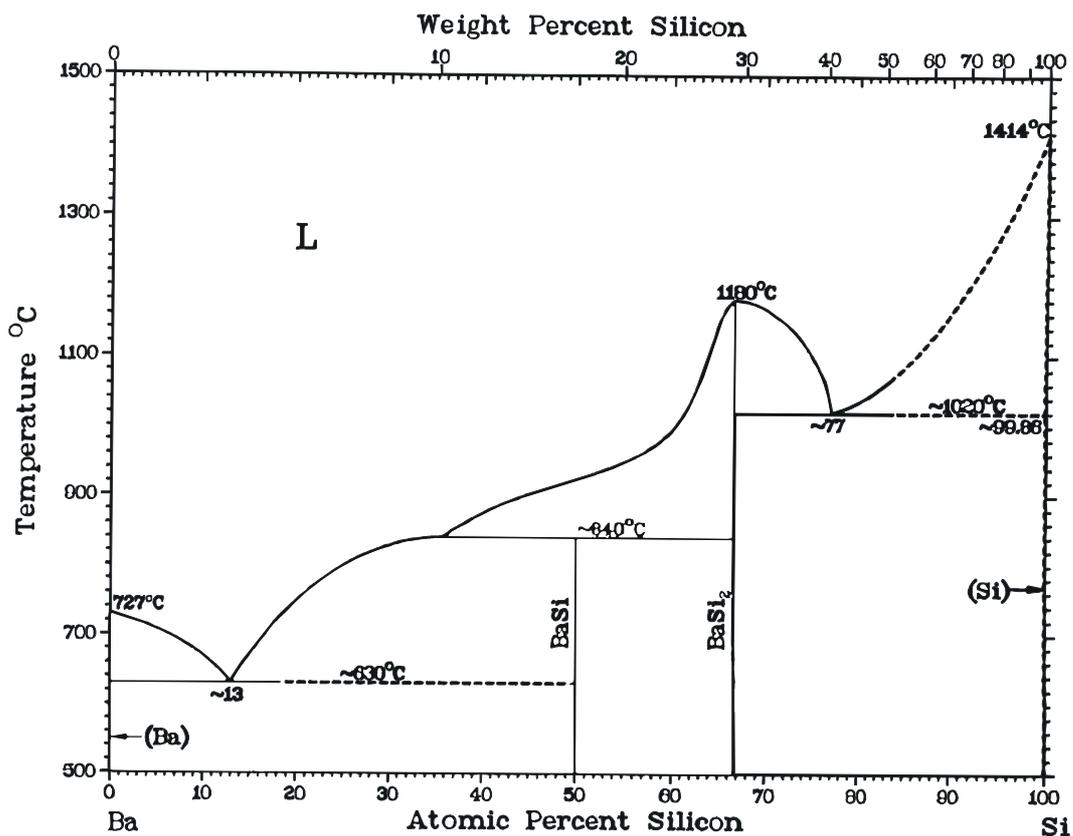


Abbildung 2.2: Phasendiagramm des kondensierten binären Systems Ba–Si [27].

Eine Zusammenfassung aller bekannten Kristallstrukturen binärer Silicide der Erdalkalimetalle Calcium, Strontium und Barium wird in Tabelle 2.1 gegeben.

Tabelle 2.1: Strukturtypen und Raumgruppen bekannter binärer Silicide der Erdalkalimetalle Ca, Sr und Ba.

Verbindung	Strukturtyp	Raumgruppe	Literatur
CaSi <sub>2</sub>	CaSi <sub>2</sub>	$R\bar{3}m$	[24]
Ca <sub>14</sub> Si <sub>19</sub>	Ca <sub>14</sub> Si <sub>19</sub>	$R\bar{3}c$	[29]
CaSi	CrB	$Cmcm$	[25]
Ca <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	Cr <sub>5</sub> B <sub>3</sub>	$I4/mcm$	[28]
Ca <sub>2</sub> Si	Co <sub>2</sub> Si	$Pnma$	[26]
SrSi <sub>2</sub>	SrSi <sub>2</sub>	$P4_332$	[30]
Sr <sub>4</sub> Si <sub>7</sub>	$\alpha$ -ThSi <sub>2</sub>	$I4_1/amd$	[33]
Sr <sub>2</sub> Si <sub>3</sub>	Sr <sub>2</sub> Si <sub>3</sub>	$I4_1/amd$	[34]
SrSi	CrB	$Cmcm$	[31]
Sr <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	Cr <sub>5</sub> B <sub>3</sub>	$I4/mcm$	[32]
Sr <sub>2</sub> Si	Co <sub>2</sub> Si	$P4_332$	[31]
BaSi <sub>2</sub>	BaSi <sub>2</sub>	$Pnma$	[36]
BaSi	CrB	$Cmcm$	[37]
Ba <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	Ba <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	$P4/ncc$	[38]
Ba <sub>2</sub> Si	Co <sub>2</sub> Si	$P4_332$	[39]

### 2.1.2 Kristallstrukturen und strukturechemische Beziehungen

Bei der Beschreibung der Kristallstrukturen der Erdalkalimetall-Silicide wird besonderer Wert auf den Aufbau der Siliciumteilverbände gelegt, da diese die Grundlage topochemischer Reaktionen bilden können. Über die Wahl der Metallkationen lassen sich aufgrund von unterschiedlichen Wechselwirkungen mit dem

Silicium der Aufbau und die Dimensionalität der Zintl-Anionen steuern [41]. So sind die verschiedenen Silicium-Teilstrukturen in den Siliciden der Zusammensetzung  $(EA)Si_2$  mit  $EA = Ca, Sr$  und  $Ba$  (Tabelle 2.2) auf die unterschiedlichen Radien der Kationen zurückzuführen. Die Struktur der Zintl-Anionen in den polymorphen Disiliciden der Metalle Calcium, Strontium und Barium lässt sich durch Variation der Reaktionsparameter Druck und Temperatur sowie durch Substitution der Metall-Kationen teilweise ineinander überführen (Tabelle 2.2, [42]). In Abbildung 2.3 ist die Trimorphie des Bariumdisilicids anhand der Zintl-Anionen einschließlich der Reaktionsparameter dargestellt [43]. Allen drei Silicium-Teilstrukturen sind 3bindige  $Si^-$ -Spezies charakteristisch.

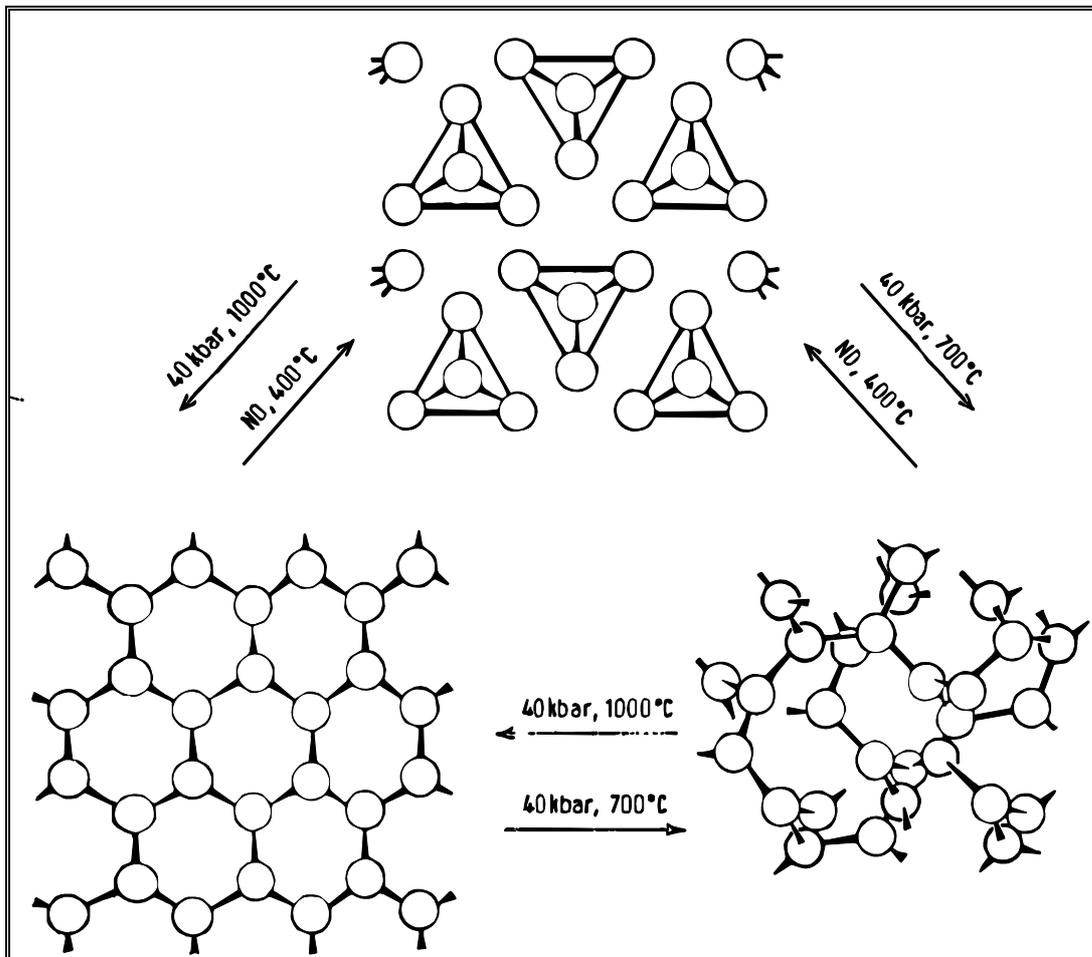


Abbildung 2.3: Reversible Phasenübergänge zwischen isolierten  $[Si_4]^{4-}$ -Tetraedern,  ${}^2[Si^-]$ -Schichten und  ${}^3[Si^-]$ -Raumnetzverband in den polymorphen Modifikationen von  $BaSi_2$  nach Evers et al. [43].

Tabelle 2.2: Vergleich der Strukturdaten polymorpher Silicide der Summenformel (EA)Si<sub>2</sub>, Gitterkonstanten in [pm].

Silicid	Si-Teilstruktur			
	<sup>2</sup> [Si <sup>-</sup> ]-6-Ring-Schichten	<sup>3</sup> [Si <sup>-</sup> ]-Raumnetz (SrSi <sub>2</sub> -Typ)	[Si <sub>4</sub> ] <sup>4-</sup> -Tetraeder	<sup>3</sup> [Si <sup>-</sup> ]-Raumnetz ( $\alpha$ -ThSi <sub>2</sub> -Typ)
CaSi <sub>2</sub> TR3 TR6	$R\bar{3}m$ $a = 382,9(1)$ ; $c = 1590,4(3)$ [44] $a = 385,5(5)$ ; $c = 3060,0(10)$ [45]			$I4_1/amd$ [50] $a = 428,3(3)$ ; $c = 135,2(10)$
Ca <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> Si <sub>2</sub> x = 0,35 x = 0,5	$P\bar{3}m1$ $a = 389,1(5)$ ; $c = 504,8(5)$ [47] $a = 391,0(10)$ ; $c = 515,0(10)$ [48]	$P4_3 32$ [46] $a = 651,5(3)$		$I4_1/amd$ [48] $a = 433,6(6)$ ; $c = 136,7(2)$
SrSi <sub>2</sub>		$P4_3 32$ [30] $a = 653,5(5)$		$I4_1/amd$ [48] $a = 443,8(3)$ ; $c = 138,3(20)$
BaSi <sub>2</sub>	$P\bar{3}m1$ [49] $a = 404,7(3)$ ; $c = 533,0(5)$	$P4_3 32$ [43] $a = 671,5(5)$	$Pnma$ [36] $a = 892(6)$ ; $b = 675(6)$ ; $c = 1157(6)$	

Eine detaillierte Beschreibung der Kristallstrukturen erfolgt im folgenden Abschnitt für die bei Normaldruck dargestellten Modifikationen der Disilicide von Calcium, Strontium und Barium. Im kubischen SrSi<sub>2</sub>-Strukturtyp (<sup>3</sup>[Si<sup>-</sup>]-Raumnetz) kann das Metall-Kation neben Calcium und Barium auch von Europium substituiert werden [46]. Gemäß der (8-N)-Regel liegt in diesen Verbindungen bei unterschiedlicher Verknüpfung der Siliciumatome der gleiche Kondensationsgrad im Si-Gerüst vor. Pro Si-Atom werden demnach 3 homonukleare Bindungen ausgebildet. Typische Si-Si-Bindungsabstände in diesen Verbindungen liegen im Bereich von 236 bis 247 pm.

Unter Normalbedingungen metastabile polymorphe Hochdruckmodifikationen ( $p > 40$  kbar) der Erdalkalimetall-Disilicide im  $\alpha$ - $\text{ThSi}_2$ -Typ ( ${}^3[\text{Si}^-]$ -Raumnetzverband) sind von  $\text{CaSi}_2$  [50],  $\text{SrSi}_2$  [42] und einer Verbindung  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Si}_2$  ( $x = 0,35$ ) [48] bekannt (Raumgruppe  $I4_1/amd$ ). Diese sind unter Normaldruck bis  $350^\circ\text{C}$  ( $\text{CaSi}_2$ ),  $400^\circ\text{C}$  ( $\text{Ca}_{0,65}\text{Sr}_{0,35}\text{Si}_2$ ) bzw.  $650^\circ\text{C}$  ( $\text{SrSi}_2$ ) stabil und wandeln sich bei höheren Temperaturen in die stabilen Modifikationen (s. Tabelle 2.2) um.

Bereits im Jahre 1927 wurde von Böhm und Hassel [24] die Kristallstruktur von Calciumdisilicid Abbildung 2.4 aufgeklärt. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe  $R\bar{3}m$  (s. Tabelle 2.2); charakteristisch sind dem grauen Arsen analoge gewellte Silicium-Sechsring-Schichten.

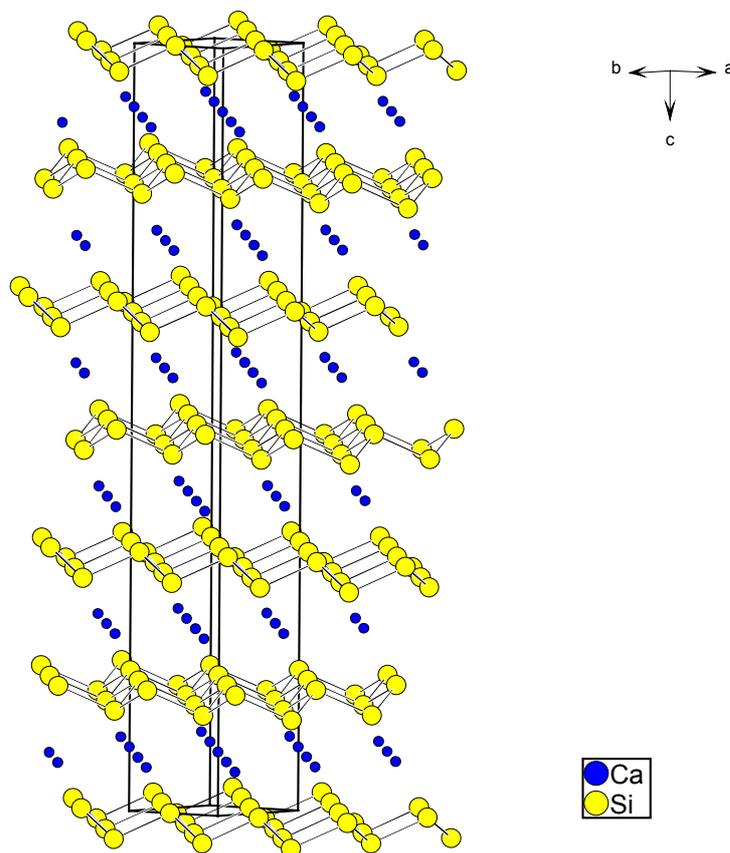


Abbildung 2.4: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $\text{CaSi}_2$ , TR6-Modifikation [24].

Bindungsabstand  $d(\text{Si}-\text{Si}) = 244,8$  pm;  $\sphericalangle(\text{Si}-\text{Si}-\text{Si}) = 103,8^\circ$

Die Calciumatome befinden sich zwischen den Schichten, mit 6 äquidistanten Si-Nachbarn (je 3 von der darüber- und 3 von der darunterliegenden Schicht). Der Gitterparameter  $c$  wurde mit 3060 pm bestimmt, so dass Identität nach 6 Silicium-

Schichten erreicht wird (Abbildung 2.4). Diese Struktur wird deshalb als TR6-Modifikation bezeichnet.

1968 berichteten Janzon et al. [52] über eine "andere  $\text{CaSi}_2$ -Phase aus reinem Calcium und reinem Silicium", welche nur eine halbe Identitätsperiode in  $c$ -Richtung (1598 pm) aufweist und daher als TR3-Modifikation (Abbildung 2.5) bezeichnet wurde. Die Calciumatome befinden sich auch hier mit 6 äquidistanten Si-Nachbarn zwischen den Schichten. Der Unterschied wird von den Autoren mit einem "vermeintlichen Einbau von Strontium" [52] (aus Verunreinigungen im Ca) in das Calcium-Teilgitter begründet, da im quasibinären System  $\text{CaSi}_2$ - $\text{SrSi}_2$  eine Substitution (im TR3-Typ) bis zu einer Zusammensetzung  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Si}_2$  ( $x < 0,3$ ) möglich ist [44].

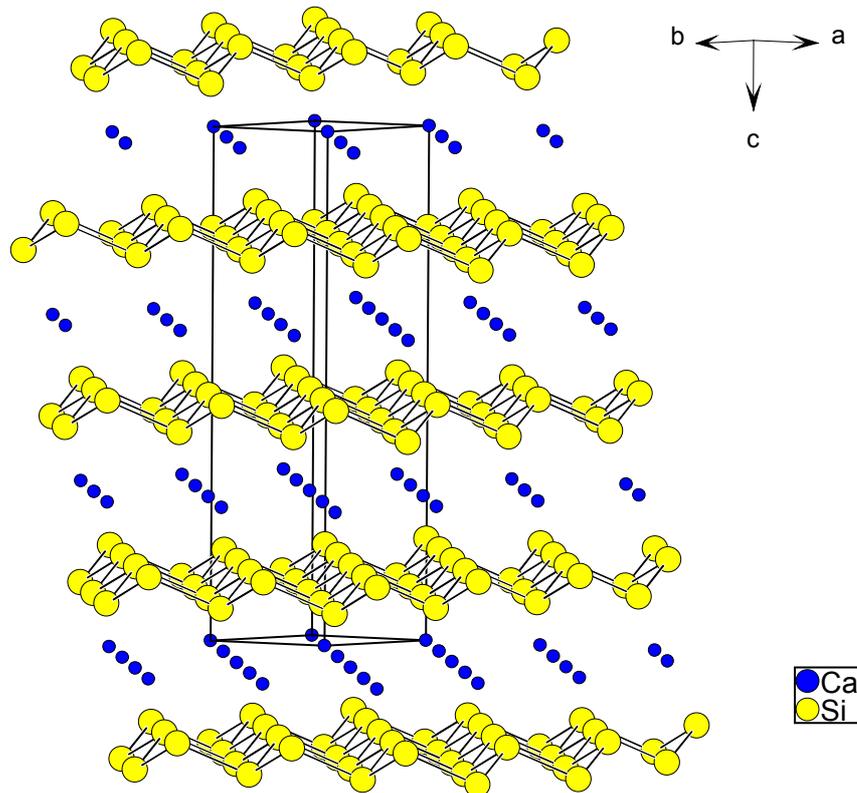


Abbildung 2.5: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $\text{CaSi}_2$ , TR3-Modifikation [45].

Bindungsabstand  $d(\text{Si-Si}) = 241,7 \text{ pm}$ ;  $\angle(\text{Si-Si-Si}) = 104,8^\circ$

Die Bezeichnungen TR6 und TR3 wurden von Evers [51] eingeführt, um einerseits eine Differenzierung zwischen den *trigonal-rhomboedrischen* und der *tetragonalen* Kristallstruktur (HD-Modifikation, s. Tabelle 2.2) zu treffen und andererseits zwischen den beiden *trigonal-rhomboedrischen* Modifikationen mit Identität nach 3 bzw. 6 Si-

Schichten unterscheiden zu können. Neuere Arbeiten von Dick [44] und Evers [45] zur Synthese von hochreinem  $\text{CaSi}_2$  konnten neben der Kristallstrukturbestimmung der Hochdruckmodifikation im  $\alpha$ - $\text{ThSi}_2$ -Typ [53] die Existenz der TR3- und der TR6-Modifikation bestätigen [51].

Große Bedeutung wird der Stapelfolge der gewellten  ${}^2[\text{Si}^-]$ -Schichten im  $\text{CaSi}_2$  beigemessen, da sie sowohl für topochemische Untersuchungen als auch für epitaktisches Wachstum an  $\text{CaSi}_2/\text{Si}$ -Grenzflächen von Interesse ist. Bei der Abscheidung epitaktischer Filme von  $\text{CaSi}_2$  auf  $\text{Si}[111]$ -Oberflächen wird stets die TR6-Modifikation beobachtet [54][55]. Eine vorgegebene Orientierung der  ${}^2[\text{Si}^-]$ -Schichten könnte für die Orientierung der Reaktionsprodukte topotaktischer Reaktionen, ausgehend vom Calciumdisilicid, entscheidend sein.

Vergleicht man beide  $\text{CaSi}_2$ -Modifikationen (Abbildung 2.4 und Abbildung 2.5), so stellen die gewellten Schichten aus dreibindigen Si-Atomen im  $\text{CaSi}_2$ -TR3 eine ABC-Stapelfolge dar und erreichen somit in  $[001]$ -Richtung nach 3 Schichten Identität. Im  $\text{CaSi}_2$ -TR6 wird die ABC-Stapelfolge durch Si-Doppelschichten realisiert, in denen bezüglich der TR3-Modifikation jeweils eine zweite Silicium-Schicht um  $180^\circ$  bezüglich der Schichtnormale verdreht ist. Somit wird Identität erst nach 6 Si-Schichten erreicht.

In beiden Modifikationen (TR3 und TR6) stellt das Koordinationspolyeder um das Calcium ein trigonales Antiprisma dar, über dessen Basisflächen sich in der TR3-Modifikation jeweils ein weiteres Si-Atom befindet und jedes Ca-Atom somit 8 ( $6+2$ ) nächste Nachbarn erhält. Aufgrund der Verdrehung jeder zweiten Si-Schicht erreicht das Calcium in der TR6-Modifikation nur 7 nächste Nachbarn mit einem Si-Atom über einer Basisfläche des trigonalen Antiprismas (Abbildung 2.6).

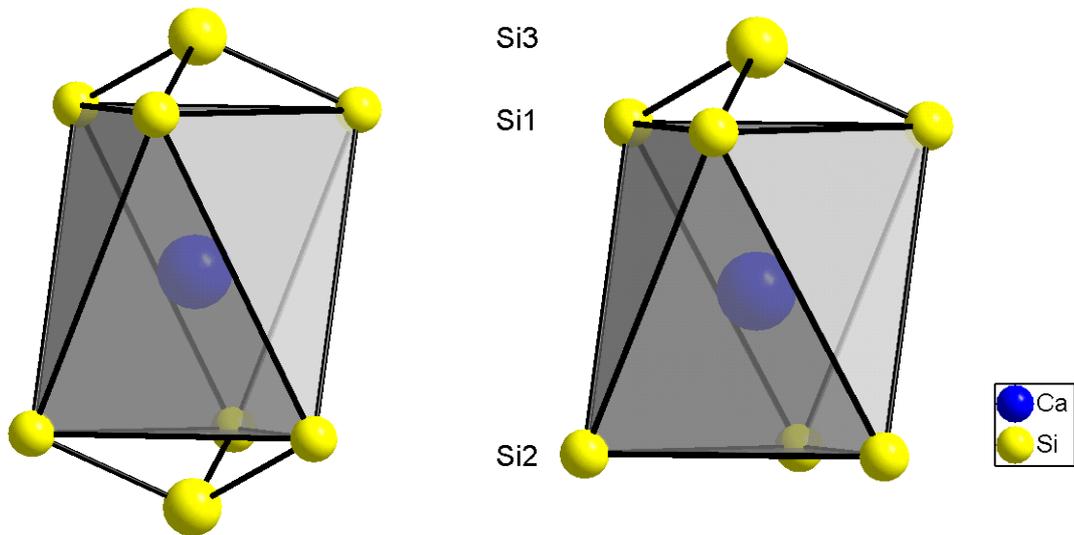


Abbildung 2.6: Koordinationssphäre um das Ca<sup>2+</sup> in den Kristallstrukturen von CaSi<sub>2</sub>-TR3 (links) und CaSi<sub>2</sub>-TR6 (rechts).

Die Si–Si-Bindungsabstände und -winkel im CaSi<sub>2</sub> und  $\alpha$ -Silicium sind ähnlich und in Tabelle 2.3 zusammengefasst.

Tabelle 2.3: Si–Si-Bindungsparameter in den Kristallstrukturen von  $\alpha$ -Silicium und CaSi<sub>2</sub>.

	$\alpha$ -Si [56]	CaSi <sub>2</sub> -TR3 [44]	CaSi <sub>2</sub> -TR6 [45]
$\sphericalangle$ (Si–Si–Si) in der Schicht	109,5°	104,8°	103,8°
d (Si–Si) in der Schicht [pm]	235,2	241,7	244,8

CaSi<sub>2</sub> kann gemäß Abbildung 2.7 auch als Stapelfolge von  $\frac{2}{3}$ [Si]-Schichten aus der Kristallstruktur des  $\alpha$ -Siliciums in [111]-Richtung abgeleitet werden, in welche Calcium-Ionen eingebaut sind. Dieser Zusammenhang ist für das Verständnis von CaSi<sub>2</sub>/Si[111]-Grenzflächen von Interesse und wird unter anderem von C. van der Walle [54] diskutiert.

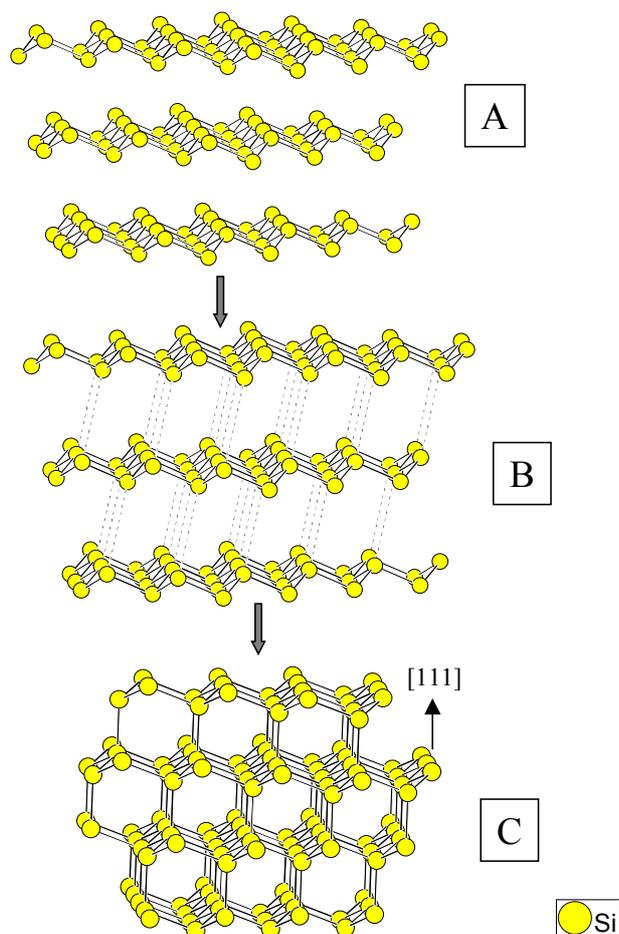


Abbildung 2.7: Korrespondenzprinzip der  ${}^2[\text{Si}^-]$ -Schichten im  $\text{CaSi}_2$  und der Kristallstruktur von  $\alpha$ -Silicium (nach [14]):

A: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $\text{CaSi}_2$ -TR3

B: Übergang von  $\text{CaSi}_2$  zu  $\alpha$ -Silicium

C: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $\alpha$ -Silicium.

In der kubischen Kristallstruktur (Raumgruppe  $P4_332$ ) des  $\text{SrSi}_2$  wird als anionische Teilstruktur ein  ${}^3[\text{Si}^-]$ -Raumnetzverband gebildet, welcher von Janzon et al. [30] erstmals strukturell charakterisiert wurde (Abbildung 2.8). Das Si-Netzwerk ist aus äquidistanten, annähernd coplanaren Si-Si-Bindungen ( $\sphericalangle\text{Si-Si-Si } 117,8^\circ$ ) [57] aufgebaut (Abbildung 2.9). Jedes Strontiumatom ist von 6 Si-Nachbarn im Abstand von 325,1 pm und 2 weiteren im Abstand von 337,3 pm umgeben.

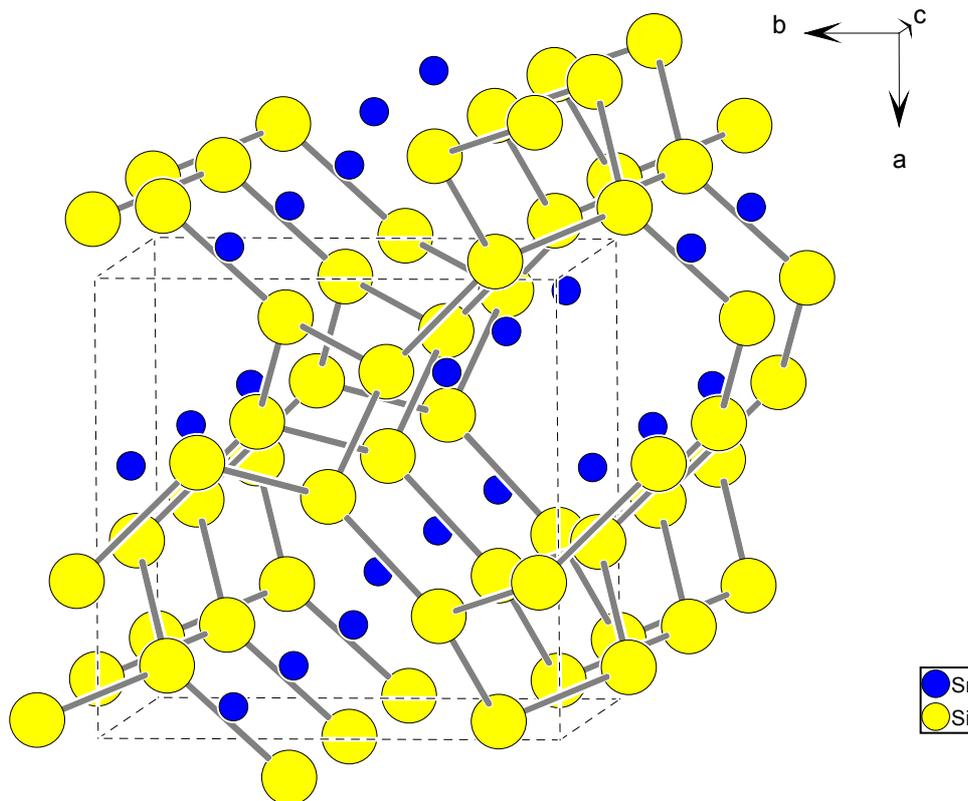


Abbildung 2.8: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $\text{SrSi}_2$  [57]. Der Bindungsabstand  $d(\text{Si}-\text{Si})$  beträgt 239,4 pm.

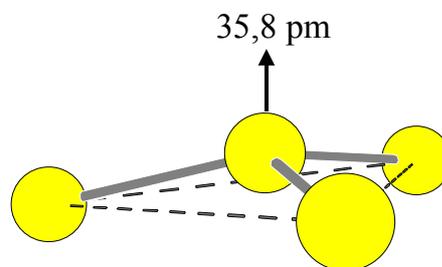


Abbildung 2.9: Ausschnitt aus dem  ${}^3_{\infty}[\text{Si}]$ -Raumnetzverband in der Kristallstruktur von  $\text{SrSi}_2$  [57]. Der Bindungswinkel zwischen den annähernd coplanaren Si-Si-Bindungen beträgt  $117,7^\circ$ , so dass das Si-Atom um 35,8 pm aus der Ebene herausgeschoben ist.

Die Kristallstruktur von  $\text{BaSi}_2$  wurde von H. Schäfer et al. [36] 1963 erstmals beschrieben. Dem weißen Phosphor analoge isolierte  $[\text{Si}_4]^{4-}$ -Tetraeder stellen eine 0-dimensionale Anionenteilstruktur dar (Abbildung 2.10). Die Barium-Kationen sind in dieser Kristallstruktur von 10 Silicium-Atomen im Abstand von 295 - 368 pm umgeben. Die gleiche Silicium-Baueinheit kann auch in den Kristallstrukturen von  $\text{NaSi}$  [58] und  $\text{KSi}$  [59] beobachtet werden.

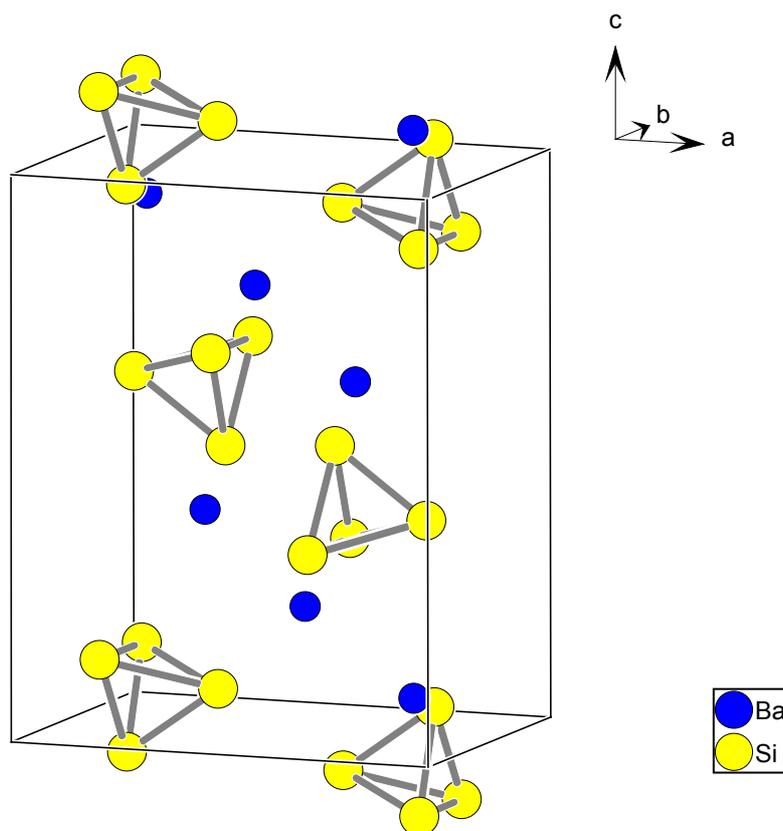


Abbildung 2.10: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $\text{BaSi}_2$  [36]. Der Bindungsabstand  $d(\text{Si}-\text{Si})$  beträgt 246,0 pm.

Die isotypen Monosilicide (CrB-Typ)  $\text{CaSi}$  [37],  $\text{BaSi}$  [37] und  $\text{SrSi}$  [31] stellen im Anionenteilgerüst planare Silicium-Zickzack-Ketten dar, welche parallel zur  $c$ -Achse orientiert sind (Abbildung 2.11). Nach der (8-N)-Regel ergibt sich die Bindigkeit der  $\text{Si}^{2-}$ -Anionen in diesen Verbindungen zu 2. Die Erdalkalimetall-Ionen sind von 7 Siliciumatomen in Form eines einfach überkappten trigonalen Antiprismas umgeben, wobei das Kation in Richtung der überkappten Seite verschoben ist (Abbildung 2.12). Si-Si-Bindungsabstände in den Erdalkalimetall-Monosiliciden liegen im Bereich von 246 - 250 pm.

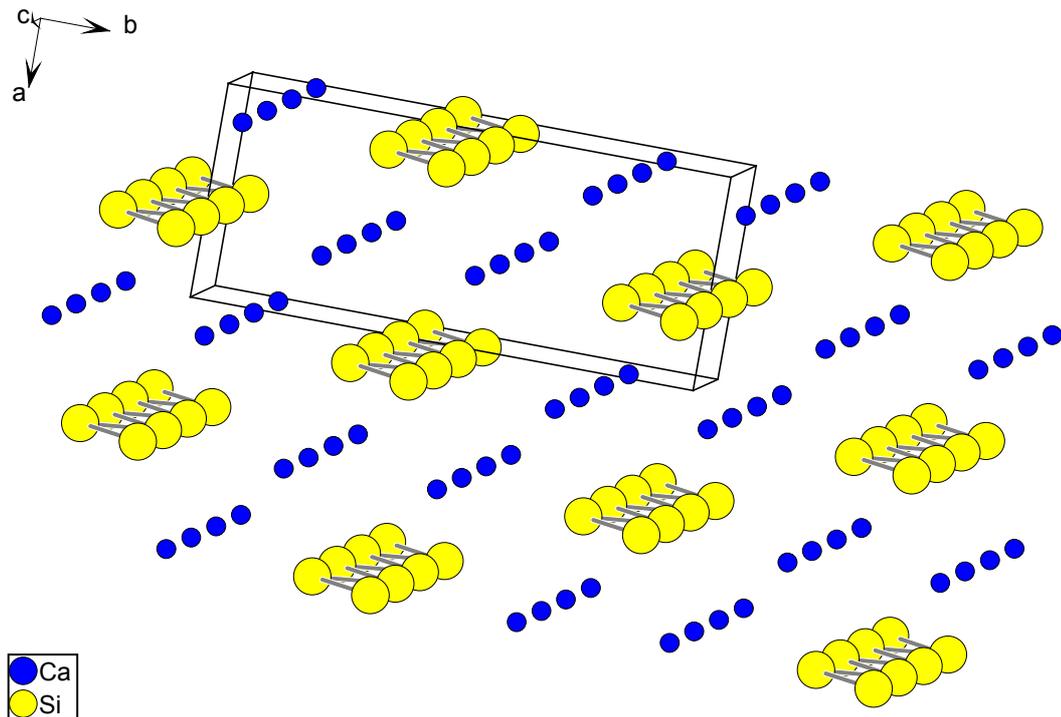


Abbildung 2.11: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von CaSi [37]. Der Bindungsabstand  $d(\text{Si-Si})$  beträgt 245,5 pm.

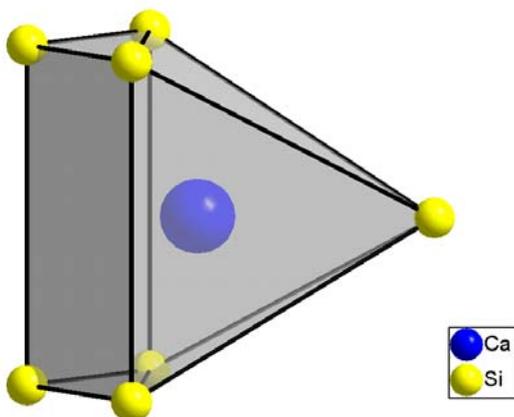


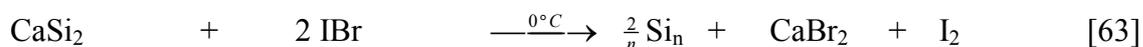
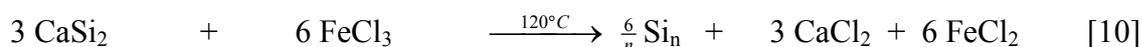
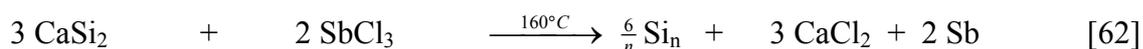
Abbildung 2.12: Koordinationspolyeder um die Ca-Ionen in der Kristallstruktur von CaSi [37]. Die interatomaren Abstände Ca-Si betragen 309 bis 320 pm.

Eine Vielzahl hier nicht vorgestellter Siliciumverbände unterschiedlicher Dimensionalität liegt in weiteren binären, ternären und auch quaternären Alkali- und Erdalkalimetall-Siliciden vor [2][41]. All diese Verbindungen sind als Zintl-Phasen zu klassifizieren und lassen sich mit der (8-N)-Regel beschreiben, auch wenn deren äußeres Erscheinungsbild von rot-transparenten Kristallen (z.B.  $\text{K}_7\text{LiSi}_8$  [60]) bis hin zu metallisch glänzenden reicht. 3-dimensionale Silicium-Gerüststrukturen, zum Beispiel aus naphthalinartigen  $\text{Si}_{10}^{10-}$ -Einheiten, werden von Currao und Nesper im  $\text{Sr}_{13}\text{Mg}_2\text{Si}_{20}$

[2] beschrieben, ein zweidimensionales schichtartiges Netzwerk mit zwei- und dreibindigen Silicium-Atomen liegt im  $\text{Yb}_3\text{Si}_5$  [61] vor.

## 2.2 Ausgewählte Reaktionen von Erdalkalimetall-Siliciden

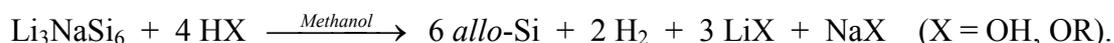
Die Untersuchungen chemischer Reaktionen von Erdalkalimetall-Siliciden beschreiben im Wesentlichen das Calciumdisilicid und dessen topotaktische Abbaureaktionen. Das  ${}^2_{\infty}[\text{Si}^-]$ -Gerüst des Calciumdisilicids bleibt in Form lepoider (von lepis = Schuppe) Reaktionsprodukte prinzipiell erhalten, die Absättigung der formal entstehenden freien Bindungen am Silicium konnte bisher weder strukturell noch chemisch zweifelsfrei geklärt werden. Die beschriebenen Arbeiten über Abbaureaktionen von  $\text{CaSi}_2$  führen stets zu röntgenamorphem und sehr reaktivem Silicium (in chronologischer Reihenfolge):



Das nach diesen Arbeiten erhaltene braune Silicium wird von Bonitz [10] als aus isolierten, zweidimensionalen "elektrisch neutralen Schichten" aufgebaut beschrieben. Hengge [63] beschreibt anhand von ESR-Messungen (qualitativ) an den Reaktionsprodukten die freien Valenzen am Si als ein durch das Silicium-Gerüst resonanzstabilisiertes Polyradikal.

Eines der ältesten Abbauprodukte von Calciumdisilicid ist das schon erwähnte Siloxen (s. Kapitel 1), in neueren Arbeiten [5] wurde eine Verbindung mit H- und OH-Gruppen alternierend oberhalb (H) und unterhalb (OH) der  ${}^2_{\infty}[\text{Si}^-]$ -Schichten strukturell charakterisiert.

Eine weitere, metastabile Silicium-Modifikation wurde von M. Schwarz [64] und H. G. von Schnering et al. [65] mit dem *allo*-Silicium vorgestellt und über eine topotaktische Reaktion aus der hydrolytischen Zersetzung von  $\text{Li}_3\text{NaSi}_6$  gewonnen:



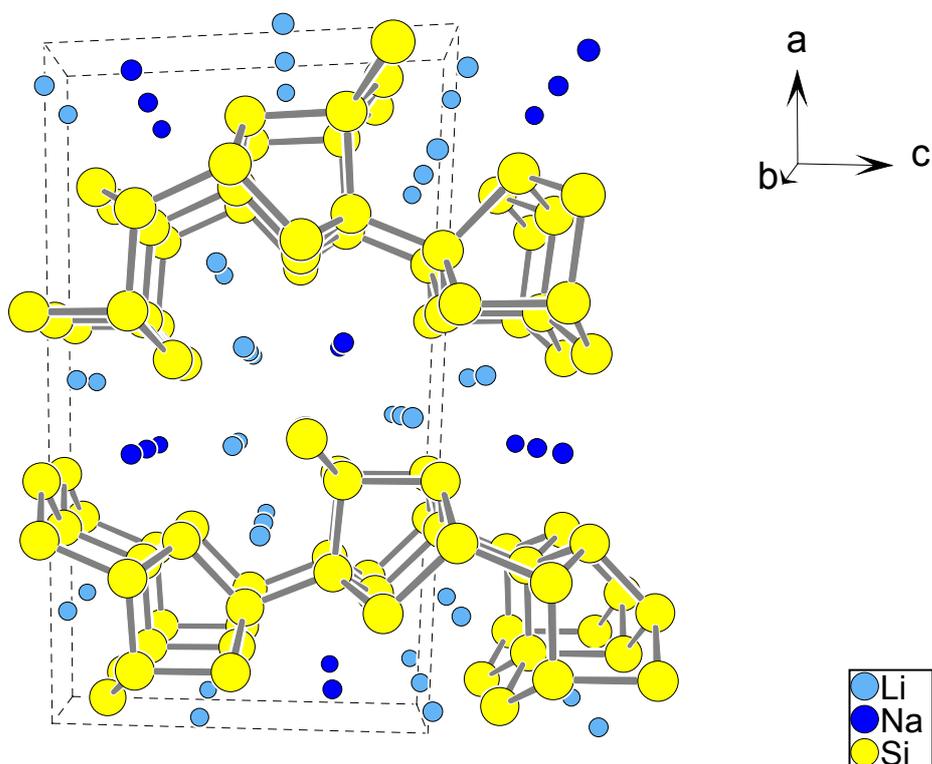
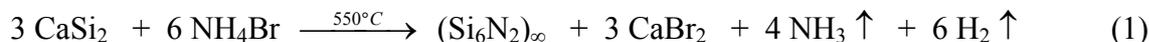


Abbildung 2.13: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $\text{Li}_3\text{NaSi}_6$  [65].

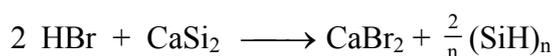
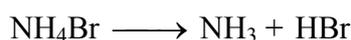
Im Sinne einer topotaktischen Reaktion ist der Erhalt des  ${}^2_\infty[\text{Si}_6]^{4-}$ -Gerüsts aus dem  $\text{Li}_3\text{NaSi}_6$  (Abbildung 2.13) mit röntgenografischen Untersuchungen konsistent. Jedoch ist mit höherer Reaktionsdauer anhand von Beugungsreflexen umgesetzter Kristalle von  $\text{Li}_3\text{NaSi}_6$  eine zunehmende Fehlordnung in der Struktur zu beobachten. Dabei polymerisiert die polyanionische Silicium-Blockstruktur aus dem  $\text{Li}_3\text{NaSi}_6$  zu einem dreidimensionalen Netzwerk. Elektronenmikroskopische Untersuchungen belegen die schichtartige Morphologie des *allo*-Siliciums. Bei einer Temperatur von  $527^\circ\text{C}$  wandelt sich *allo*-Silicium irreversibel in  $\alpha$ -Si um [65]. Eine vergleichbare topotaktische Reaktion zur Bildung von *allo*-Germanium aus der Umsetzung von  $\text{Li}_7\text{Ge}_{12}$  wird von Grüttner et al. [66] vorgestellt. Auch hier wird die stark packungsgestörte metastabile *allo*-Germanium-Struktur (Raumgruppe  $Pmc2_1$ ) durch Verknüpfung der im  $\text{Li}_7\text{Ge}_{12}$  vorliegenden zweidimensionalen Ge-Polyanionen beschrieben. Bei einer Temperatur von  $147^\circ\text{C}$  wandelt sich *allo*-Germanium in eine weitere metastabile Ge-Modifikation ("4H-Ge", Raumgruppe  $P6_3mc$ ) um [67].

Ausgangspunkt dieser Arbeit war ein Bericht von E. Hengge 1962 "Über die Darstellung eines Siliciumsubnitrides  $(\text{Si}_6\text{N}_2)_n$ " [13]. Die Umsetzung von

Calciumdisilicid mit Ammoniumbromid im molaren Verhältnis 1 : 2 wurde mit folgender Reaktionsgleichung (1) beschrieben:



Das feste braune Reaktionsprodukt ist ein "inniges Gemisch aus  $\text{CaBr}_2$  und  $(\text{Si}_6\text{N}_2)_\infty$ "; die Beugungsreflexe im Röntgen-Pulverdiffraktogramm entsprechen denen von Calciumbromid. Während andere Ammoniumhalogenide zu Nebenreaktionen neigen (z. B. wird bei der Umsetzung mit  $\text{NH}_4\text{F}$   $\text{SiF}_4$  freigesetzt [13]), sublimiert überschüssiges Ammoniumbromid vollständig ab. Zur Durchführung der chemischen Reaktion ist ein bis zu 20%iger Überschuss an  $\text{NH}_4\text{Br}$  eingesetzt worden; das molare Verhältnis der Reaktanden wurde anhand einer Massebilanz zu 1 : 2 bestimmt. Zum Reaktionsmechanismus wurden folgende Überlegungen angestellt [13]:



Die Reaktion setzt mit der Dissoziation des Ammoniumbromids ein und der entstandene Bromwasserstoff greift das Silicid unter Erhalt der Silicium-Schichten und Bildung von  $\text{CaBr}_2$  an. In einem sekundären Schritt reagiert Ammoniak mit einem intermediär gebildeten  ${}^2_\infty[(\text{Si-H})_n]$  ("Polysilan", vgl. [11][12]).

Das von Hengge vorgeschlagene Strukturmodell des Siliciumsubnitrids ist in Abbildung 2.14 links dargestellt (vgl. auch Originaldarstellung in Abbildung 1.1) und geht davon aus, dass die freien Valenzen am Silicium durch dreibindigen Stickstoff über den in Sesselkonformation vorliegenden Si-Sechsringen abgesättigt werden. Erweitert man dieses Modell zu  ${}^2_\infty[\text{Si}_3\text{N}]$ -Schichten, würde man jedoch eine Summenformel  $\text{Si}_3\text{N}$  erhalten, da jedes Si-Atom zu 3 Ringen zugehörig ist (pro Silicium-Sechsring  $\frac{6}{3} \text{ Si} = 2 \text{ Si}$ ). Die asymmetrische Einheit eines 2-dimensionalen Strukturmodells der Zusammensetzung  $\text{Si}_3\text{N}$  – basierend auf dem Hengge-Vorschlag – sollte demzufolge den in Abbildung 2.14 rechts dargestellten Aufbau haben. Die  ${}^2_\infty[\text{Si}_3\text{N}]$ -Schichten stellen somit ein hexagonales Muster dar (Abbildung 2.15). Unter der Annahme, dass die Bindungsparameter der  ${}^2_\infty[\text{Si}]$ -Schichten aus dem Calciumdisilicid erhalten bleiben, ergibt sich für dieses Strukturmodell jedoch ein recht langer Si–N-Bindungsabstand von

minimal 221 pm für den Fall, daß der Stickstoff trigonal-planar von 3 Si-Atomen umgeben ist. Bekannte Si–N-Bindungsabstände liegen im Bereich von 169 - 182 pm (vgl. Kapitel 2.3.2).

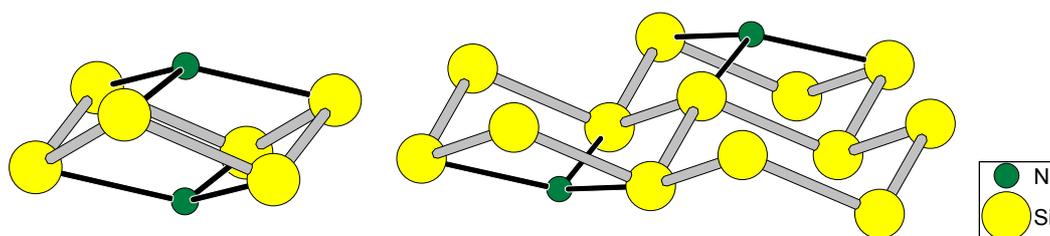


Abbildung 2.14: *links*: Strukturvorschlag für das Siliciumsubnitrid nach Hengge [13]; *rechts*: korrigiert zur Formel  $\text{Si}_3\text{N}$  (jeweils Ausschnitte aus dem 2-dimensionalen Netzwerk).

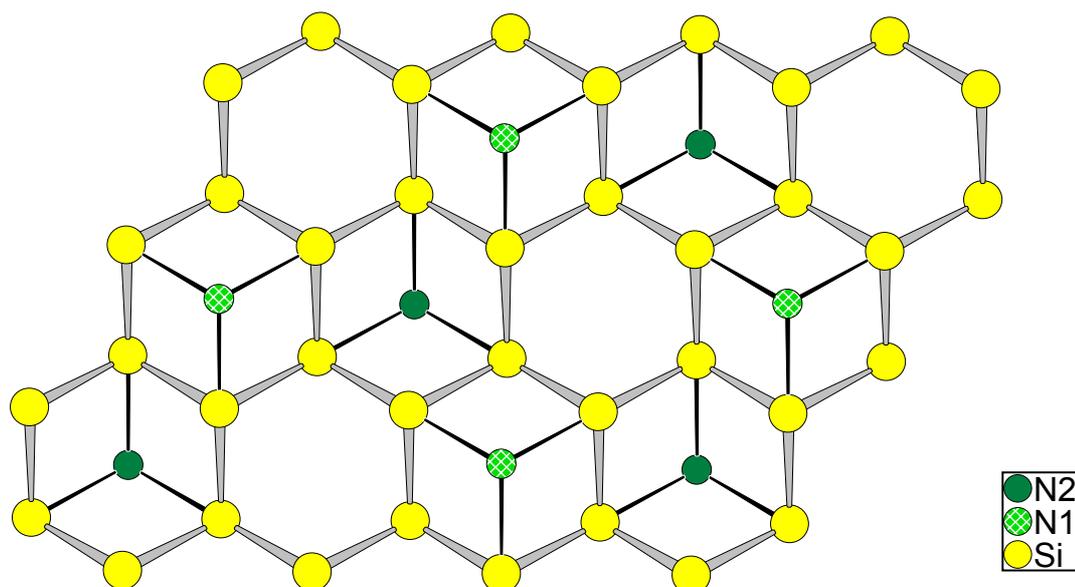


Abbildung 2.15: Blick auf eine  ${}^2_\infty[\text{Si}_3\text{N}]$ -Schicht nach dem Strukturmodell für das Siliciumsubnitrid von Hengge [13], korrigiert zur Formel  $\text{Si}_3\text{N}$ . Die Stickstoff-Atome bilden oberhalb (N1) und unterhalb (N2) der  ${}^2_\infty[\text{Si}]$ -Schichten flache trigonale  $\text{NSi}_3$ -Pyramiden, so dass ein hexagonales Muster erkennbar ist.

Eine analog Gl. (1) durchgeführte Reaktion mit aliphatischen und aromatischen Aminohydrohalogeniden wird von Hengge und Brychey [68] beschrieben und hinsichtlich der Reaktivität der Ammoniumsalze untersucht. Es werden auch hier schichtförmige, braune Reaktionsprodukte erhalten. Die Reaktionsbereitschaft der

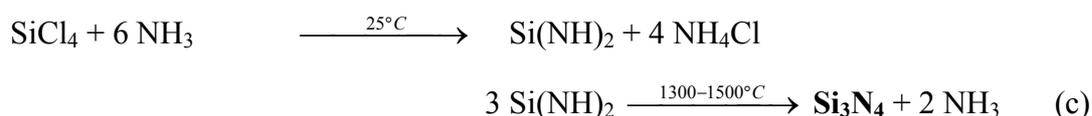
Aminoverbindungen nimmt mit zunehmender Größe der organischen Reste ab, bei Verbindungen der Formel  $R_4NX$  (R - org. Rest, X = Br, Cl) findet keine Reaktion statt. Die  ${}^{\infty}[\text{Si}]$ -Schichten sollen durch  $N(\text{R})_x$ -Gruppen abgesättigt sein, strukturchemische Belege konnten jedoch nicht erbracht werden.

Die Umsetzung von  $\text{SrSi}_2$ ,  $\text{BaSi}_2$  sowie der Monosilicide  $(\text{EA})\text{Si}$  (mit EA = Ca; Sr; Ba) mit Ammoniumbromid führt ebenfalls zu braunen bis gelbbraunen Reaktionsprodukten [14], welche im Wesentlichen röntgenamorph vorliegen. Im Falle der Barium-Verbindungen treten schwache Beugungsreflexe auf, die jedoch noch nicht zur strukturellen Charakterisierung neuer Verbindungen führten.

## 2.3 Binäre Stickstoffverbindungen der Gruppe(IV)-Elemente

### 2.3.1 Binäre Nitride des Siliciums

Neben dem Siliciumsubnitrid ist aus dem Phasendiagramm Si–N (Ausschnitt vom Bereich geringer Stickstoff-Konzentration in Abbildung 2.16) ausschließlich die binäre Verbindung  $\text{Si}_3\text{N}_4$  bekannt und strukturell charakterisiert. Das Siliciumnitrid zersetzt sich unter Normaldruck bei einer Temperatur von  $1878^\circ\text{C}$  [69].  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ist sowohl direkt aus den Elementen (a) bei  $1100 - 1400^\circ\text{C}$  als auch über verschiedene chemische Reaktionen wie die carbothermische Reduktion von  $\text{SiO}_2$  unter Stickstoff (b) oder die Ammonolyse reaktiver Siliciumverbindungen (c) zugänglich [70]:



Durch die starre Struktur des Siliciumnitrids, bestehend aus einem Netzwerk von  $\text{SiN}_4$ -Tetraedern mit kovalenten Si–N-Bindungen, wird eine außergewöhnliche Kombination von Materialeigenschaften (hohe Härte und geringe Dichte, Hochtemperaturfestigkeit) erreicht [70].

Neben einer amorphen Form von  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sind die  $\alpha$ -, die  $\beta$ - und die  $\gamma$ -Modifikationen bekannt. Zur Polymorphie zwischen  $\alpha$ - und  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  wurde eine Vielzahl von Untersuchungen durchgeführt, zum Teil ist von einer Sauerstoff-stabilisierten  $\alpha$ -Struktur gesprochen worden. Heute werden  $\alpha$ - und  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  als polymorphe Modifikationen betrachtet, wobei die  $\beta$ -Phase nach *ab-initio* Rechnungen thermodynamisch begünstigt ist ( $\Delta E = 157,5 \text{ kJ/mol}$  bei 0 K, [73]). In kommerziellem  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ist unter Normalbedingungen ab  $1650^\circ\text{C}$  eine irreversible Umwandlung in  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  zu beobachten [70]. Durch Untersuchungen an Einkristallen von  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  [71] konnte gezeigt werden, dass diese Modifikation unter einem Druck von 20 MPa auch bei höheren Temperaturen (bis  $2200^\circ\text{C}$ ) stabil ist. Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass bis heute keine vollständige Aufklärung der Phasenbeziehungen zwischen den polymorphen  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Modifikationen gelungen ist; Phasenumwandlungen zwischen der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Modifikation sind möglicherweise stark kinetisch gehemmt.

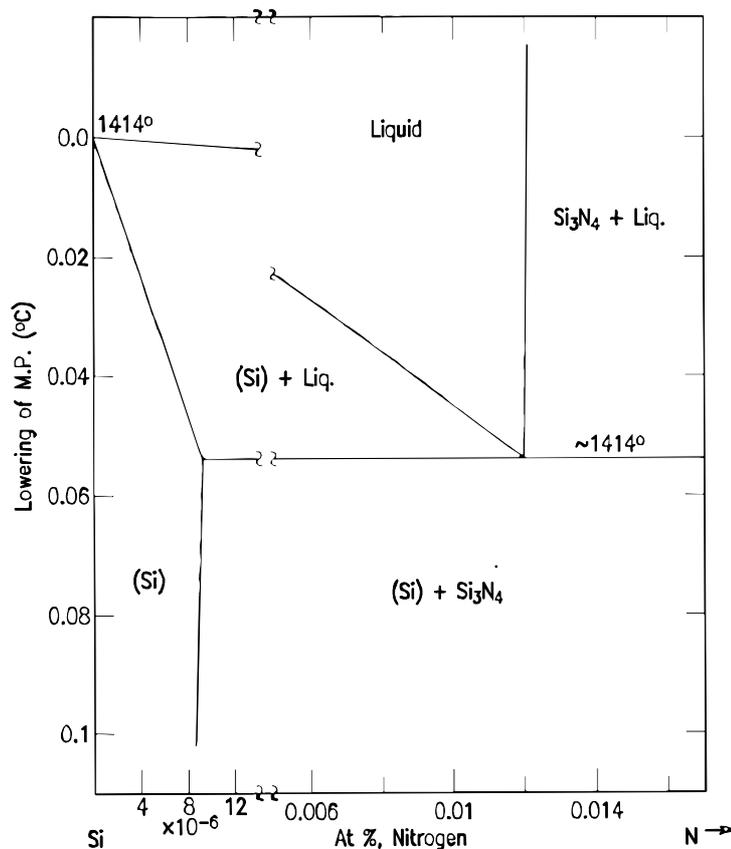


Abbildung 2.16: Ausschnitt aus dem Phasendiagramm Si-N [27] im Bereich sehr geringer Stickstoff-Konzentration.

$\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  kristallisiert im Phenakit-Typ (Abbildung 2.17; hexagonal-dichteste Packung von N-Atomen,  $\frac{3}{8}$  der Tetraederlücken sind mit Si-Atomen besetzt). In der Kristallstruktur von  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  werden annähernd planare  $\text{NSi}_3$ -Einheiten und leicht verzerrte eckenverknüpfte  $\text{SiN}_4$ -Tetraeder gebildet. Die Stickstoff-Atome sind um 5 pm aus der  $\text{Si}_3$ -Ebene ausgelenkt. Jeweils eine Kante der Tetraeder ist derartig entlang  $c$  orientiert, dass eine  $[\text{Si}_6\text{N}_6]$ -Kanalstruktur mit einem Durchmesser von 15 nm gebildet wird. Im  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  ist die in Abbildung 2.17 links dargestellte Basis-Schicht von  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  entlang der  $c$ -Achse alternierend gespiegelt, so dass diese etwa verdoppelt wird [74]. Die  $\text{SiN}_4$ -Tetraeder sind im  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  alternierend angeordnet und gegeneinander um  $60$ – $70^\circ$  bezüglich der  $c$ -Achse verdreht [74]. Aufgrund dieser Verzerrung sind im  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  die Stickstoff-Atome bis zu 35 pm aus den  $\text{NSi}_3$ -Ebenen ausgelenkt. Kristallografische Daten und Bindungsabstände  $d(\text{Si-N})$  sind in Tabelle 2.4 zusammengefasst.

Tabelle 2.4: Kristallografische Daten und Bindungsparameter der polymorphen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Modifikationen von  $\text{Si}_3\text{N}_4$  [72].

	$\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$	$\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$
Raumgruppe	$P31c$ (Nr. 159)	$P6_3/m$ (Nr. 176)
Gitterkonstanten [pm]	$a = 776,50(4)$ $c = 562,75(2)$	$a = 770,93(8)$ $c = 290,79(2)$
Bindungslängen $d(\text{Si-N})$ [pm]	164,4 ... 182,5	171,3 ... 181,7

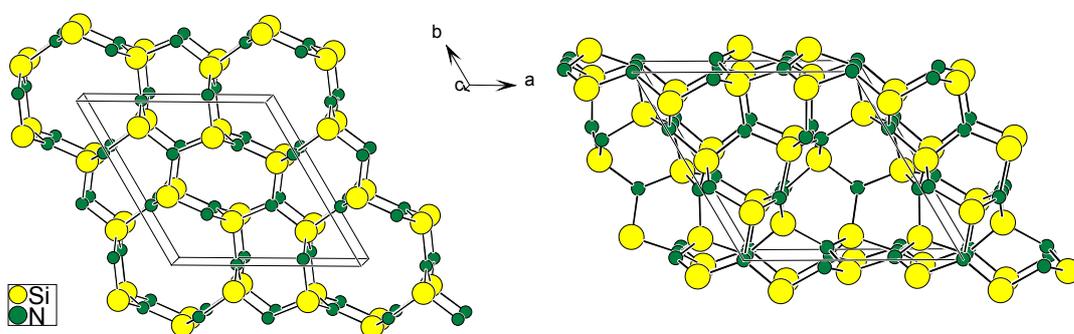


Abbildung 2.17: Ausschnitte aus den Kristallstrukturen von  $\alpha$ - und  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  [72]. Die links dargestellte "Basis"-Schicht aus dem  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  ist im  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  entlang  $c$  alternierend gespiegelt.

Eine dritte polymorphe Modifikation von Siliciumnitrid, das  $\gamma$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , wurde von Zerr et al. 1999 [75] erstmals strukturell charakterisiert. Mit dem  $\gamma$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  ist eine bei Normaldruck metastabile Modifikation gefunden worden, welche bis etwa  $400^\circ\text{C}$  beständig ist. Die Synthese wurde in Laser-beheizten Diamantstempelzellen bei  $p > 15$  GPa und  $T > 2000$  K durchgeführt. Das kubische  $\text{Si}_3\text{N}_4$  kristallisiert im Spinell-Typ in der Raumgruppe  $Fd\bar{3}m$  mit einem Gitterparameter  $a = 773,81(2)$  pm (Abbildung 2.18).  $\gamma$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  ist aus zwei unterschiedlichen Baueinheiten aufgebaut, und zwar aus  $\text{SiN}_4$ -Tetraedern und  $\text{SiN}_6$ -Oktaedern im Verhältnis 1 : 2. Eine 6fache Koordination von Silicium mit Stickstoff in Form einer Nitrid-Spezies konnte mit dieser Verbindung erstmals in einem Festkörper gefunden werden. 6fach-Koordination von Silicium kann auch im Stishovit, einer Hochdruckphase von  $\text{SiO}_2$ , beobachtet werden, welcher das dritt-härteste Material nach Diamant und c-BN ist [76].

Die Abstände  $d(\text{Si}-\text{N})$  betragen  $180,51(2)$  pm für das tetraedrisch koordinierte Si(1) sowie  $186,26(1)$  pm für das oktaedrisch koordinierte Si(2), die Bindungswinkel am Silicium liegen bei  $109,47^\circ$  für N–Si(1)–N und  $85,3^\circ$  für N–Si(2)–N (Abbildung 2.18, [77]).

Weitere im Phasendiagramm nicht aufgeführte Si–N-Verbindungen sind das in Kapitel 2.2 beschriebene  $(\text{Si}_6\text{N}_2)_n$ , die ebenfalls röntgenamorphen Verbindungen  $(\text{SiN})_n$  [78],  $(\text{Si}_2\text{N}_2)_n$  [78] und  $(\text{Si}_2\text{N}_3)_n$  [78] sowie ein  $\text{SiN}$  [79] und ein  $\text{Si}_2\text{N}$  [80] als Gasphasenspezies. Keine der aufgeführten festen Verbindungen konnte strukturell charakterisiert werden, in den meisten Fällen sollte die Zusammensetzung besser als  $\text{SiN}_x\text{H}_y$  beschrieben werden, da die Verbindungen aus Vorläuferstufen wie Siliciumdiimid ( $\text{Si}(\text{NH})_2$ ) [81] oder einem  $(\text{Si}_2(\text{NH})_3)_n$  [82] synthetisiert wurden.

Aufgrund ihrer großen technischen Bedeutung werden die Abscheidung dünner  $\text{Si}_3\text{N}_4$ - und  $\text{SiN}_x$ -Filme über CVD- und LPCVD-Verfahren derzeit intensiv untersucht [83][84].

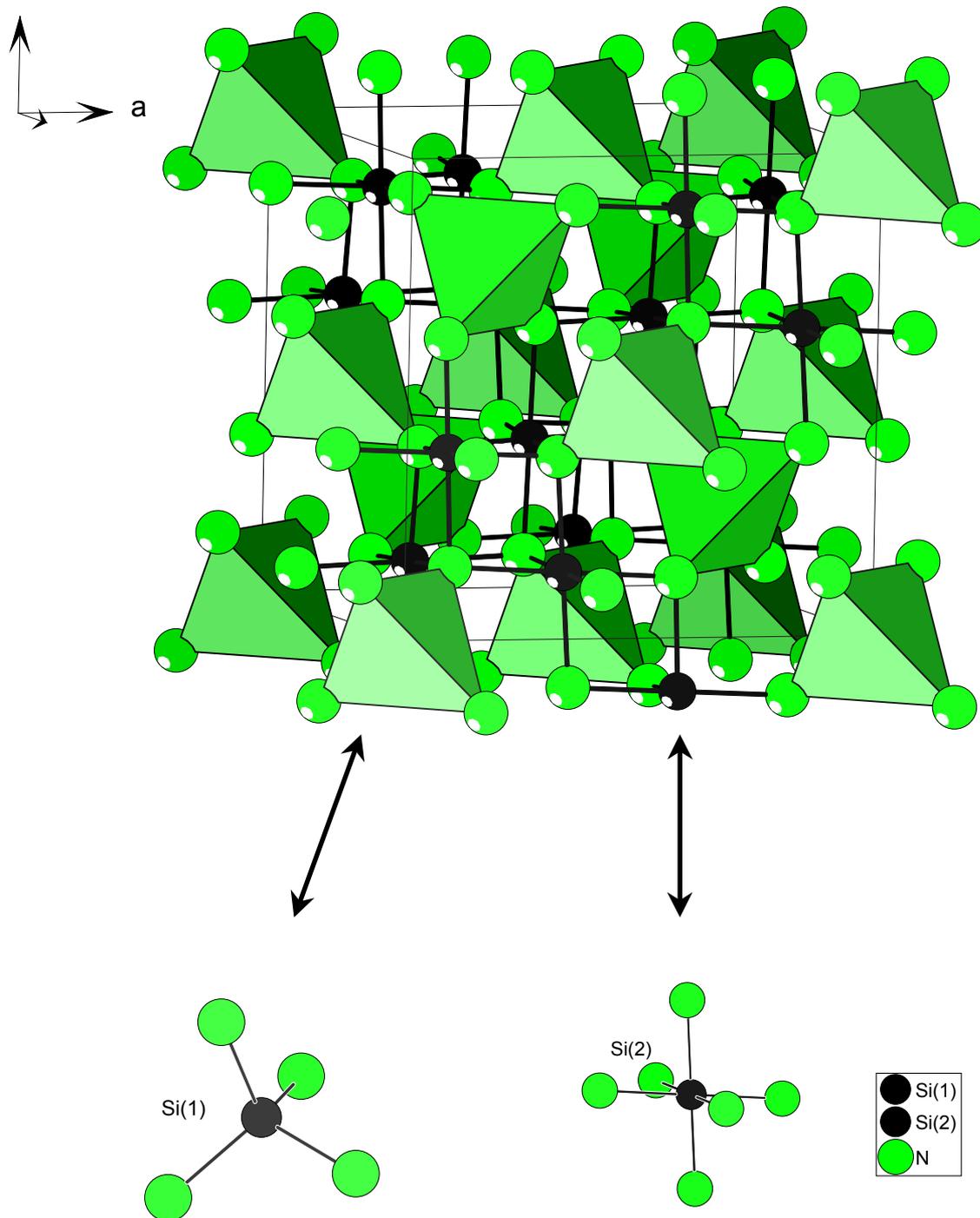


Abbildung 2.18: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$ ; tetraedrische (Si(1)) und oktaedrische (Si(2)) Koordination der Siliciumatome [77].

### 2.3.2 Stickstoff-Verbindungen der Elemente Germanium und Zinn

Auf dem Gebiet binärer Gruppe(IV)-Nitride wurden in den letzten Jahren bemerkenswerte Entdeckungen gemacht. Neben dem in Kapitel 2.3.1 schon erwähnten kubischen  $\text{Si}_3\text{N}_4$  [75] ist es Scotti et al. [85] mit dem  $\text{Sn}_3\text{N}_4$  erstmals gelungen, eine binäre Zinn-Stickstoff-Verbindung darzustellen. Das  $\text{Sn}_3\text{N}_4$  konnte aus der Umsetzung von Zinn(II)-bromid mit Kaliumamid im Stoffmengenverhältnis 1:2 in flüssigem Ammoniak bei 243 K und anschließender thermischer Zersetzung des Produktes bei 623 K im dynamischen Vakuum synthetisiert werden. Auch durch die Umsetzung von Zinn(IV)-iodid mit Kaliumamid im Stoffmengenverhältnis 1:4 unter analogen Bedingungen kann das Zinn(IV)-nitrid gewonnen werden. Im Laufe der Synthese wird ein Zinn-Subnitrid ("SnN") erwähnt [86], welches schon früher bekannt war, ohne jedoch strukturell näher untersucht worden zu sein [87].

Die Struktur der schwarzbraunen Verbindung wurde anhand von Röntgen- und Neutronen-Pulverdiffraktometrie aufgeklärt (ebenfalls Spinell-Struktur, Raumgruppe  $Fd\bar{3}m$ ,  $a = 903,7(3)$  pm). Wie das  $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$  zeichnet sich auch das  $\text{Sn}_3\text{N}_4$  durch zwei unterschiedliche Koordinationen für das gleiche Element in nur einer Oxidationsstufe aus.  $^{119}\text{Sn}$ -MAS-NMR-Untersuchungen bestätigen, dass Zinn(IV) in der Verbindung zwei unterschiedliche Umgebungen realisiert. Mit dem  $\text{Sn}_3\text{N}_4$  konnte der bis dahin erste IV/V-Halbleiter mit einer experimentell bestimmten Bandlücke von 1 - 1,4 eV (berechnet: 0,6 eV) synthetisiert werden [86].

Zum  $\alpha$ - und  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  isotype Germaniumnitride  $\alpha$ - und  $\beta$ - $\text{Ge}_3\text{N}_4$  wurden erstmals 1972 von Wild et al. [88] strukturell beschrieben. Bei Drücken größer 12 GPa und Temperaturen oberhalb 1000°C in Laser-beheizten Diamantstempelzellen war es auch in diesem System möglich, ein kubisches  $\gamma\text{-Ge}_3\text{N}_4$  [89] im Spinell-Typ (Raumgruppe  $Fd\bar{3}m$ ,  $a = 821,25(1)$  pm) zu synthetisieren.

Zusammenfassend kann man sagen, dass mit steigender Ordnungszahl der E(IV)-Elemente sowie bei höherem Druck die Spinell-Struktur von den  $(\text{E(IV)})_3\text{N}_4$ -Verbindungen bevorzugt wird. In diesen Kristallstrukturen liegen die Kationen bei gleicher Oxidationszahl +4 sowohl in oktaedrischer als auch in tetraedrischer Koordination vor. Die Abstände E(IV)-Si sind in der oktaedrischen gegenüber der

tetraedrischen Koordination um  $\sim 3,3\%$  (Si, Sn) bzw.  $6,2\%$  (Ge) vergrößert. Ein präparativ bisher noch nicht zugängliches  $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$  ist aufgrund seiner hypothetischen Härte (vergleichbar dem Diamant) interessant [90], es liegen jedoch bisher lediglich theoretische Arbeiten zu Struktur und Eigenschaften vor [91].

## 3 Experimenteller Teil

Die Handhabung der luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen sowie die Messungen einschließlich Probenvorbereitung erfolgten stets unter Schutzgasbedingungen in Argon-Boxen der Firma MBRAUN. Auf die verwendeten Apparaturen für die chemischen Reaktionen sowie für die Kristallpräparation wird in den Kapiteln 3.2 bis 3.7 gesondert eingegangen.

### 3.1 Untersuchungsmethoden

#### 3.1.1 Chemische Analysenmethoden

Zur quantitativen Bestimmung der leichten Elemente Wasserstoff, Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff standen das Verbrennungsverfahren und die Trägergas-Heißextraktions-Methode (TGH) zur Verfügung. Hierzu wurden jeweils etwa 20 mg der Proben in Zinnkapseln (0,4 mL, ~150 mg) eingewogen und verschlossen. Zur Messung der Proben wurden diese mit Zuschlagstoffen/Verbrennungshilfen versetzt (Sauerstoff-/Stickstoff-Bestimmung: Zinn, Kohlenstoffbestimmung: Eisen und Kupfer, Wasserstoff-Bestimmung: keine weiteren Zusätze) und in einem Hochfrequenz-Ofen quantitativ in die Gasphase überführt. Für die chemischen Analysen wurden die festen Reaktionsprodukte in Achatmörsern verrieben, da sich speziell bei der Bestimmung des Wasserstoff-Gehaltes Inhomogenitäten in den Proben (s. Kapitel 4.1) bemerkbar machten. Am Wasserstoff-Analysator wurden die Gaschromatogramme der Messungen als Funktion der Heizleistung bzw. Ofentemperatur aufgenommen und konnten somit auch qualitativ bezüglich der Bindungsstärke unterschiedlicher Wasserstoffspezies ausgewertet werden.

Die verwendeten Geräte und zugehörigen Analysenmethoden sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst.

Tabelle 3.1: Übersicht über die H-, C-, N- und O-Analysenmethoden.

	Element			
	H	C	N	O
<b>Gerät</b>	LECO RH402	LECO C-200	LECO TC 436 DR	
<b>Analysenmethode/ Detektion</b>	TGH/ Wärme- leitfähigkeit	Verbrennung/ als CO <sub>2</sub> IR- spektroskopisch	TGH/ Wärme- leitfähigkeit	TGH/ als CO <sub>2</sub> IR- spektroskopisch
<b>Nachweisgrenze bei 20 mg Einwaage</b>	80 ppm	0,3 %	0,1 %	0,1 %

Die quantitative Bestimmung des Silicium- und Calciumgehaltes der dargestellten Verbindungen erfolgte mit Hilfe der optischen Atomemissionsspektroskopie (ICP-OES) (Spektrometer VARIAN *Vista RL*, Anregung in einem induktiv gekoppeltem Ar-Plasma, radiale Beobachtung). Die Kalibrierung des Gerätes wurde mit matrixangepassten Standardlösungen der Firmen *Alfa Aesar* (Silicium) bzw. *Merck* (Calcium) nach dem Verfahren der Standardaddition [92] durchgeführt. Zur Standardadditions-Methode werden die Standardlösungen der zu analysierenden Elemente (Si und Ca) im Konzentrationsbereich der zu erwartenden Messwerte hergestellt und mit den zum Aufschluss verwendeten Säuren (s. Analysenverfahren) versetzt. Die Kalibrierkurve wird daher nicht mit einer separat hergestellten Verdünnungsreihe erstellt, sondern die zu untersuchenden Proben werden mit definierten Konzentrationen des Analyten "aufgestockt". Für die Zugabe unterschiedlicher Standardkonzentrationen wird die Probe vorher aliquotiert. Somit wird die Empfindlichkeit in Gegenwart der Matrix erfasst und über die Messkurve ausgewertet. Die Anwendung dieser Methode soll garantieren, dass Matrixeinflüsse und Blindwerte (z. B. aus den verwendeten Säuren) weitgehend ausgeschaltet werden können, da vor allem Silicium selbst aus hochreinen Analysenreagentien nicht vollständig eliminiert werden kann und aus Geräten/Apparaturen eingeschleppt wird.

Probleme bereitete der chemische Aufschluss der Proben, da sichergestellt werden musste, dass die zu analysierenden Elemente vollständig in Lösung gebracht werden konnten. In der Literatur sind für Erdalkalimetall-Silicide und Si-N-Verbindungen unterschiedliche Methoden zur Auflösung bzw. zum Aufschluss beschrieben worden [53][93]. In Abhängigkeit vom untersuchten System unterscheiden sich diese Aufschlüsse (sauer oder alkalisch) voneinander, alkalische Lösungen sind jedoch für Analysen mit einem ICP-System ungeeignet. Im vorliegenden Fall wurden die zu analysierenden Stoffe in der Argon-Box in Zinnkapseln eingewogen (eine direkte Einwaage in die Teflon-Gefäße ist aufgrund der elektrostatischen Aufladung der Proben nicht möglich) und ein saurer Aufschluss optimiert. In Abhängigkeit von pH-Wert und Konzentration können im untersuchten System verschiedene schwerlösliche Verbindungen ausfallen:  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{CaF}_2$  und  $\text{SiO}_x$ -Verbindungen. Nach den in der Literatur beschriebenen HF/ $\text{HNO}_3$ -Aufschlüssen für Silicium [94] und  $\text{Si}_3\text{N}_4$  [95] bildete sich stets  $\text{CaF}_2$  als Rückstand, so dass Calcium nicht quantitativ nachgewiesen werden konnte. Durch eine Optimierung der zugegebenen Mengen HF,  $\text{HNO}_3$  und HCl wurde ein Analysenverfahren entwickelt, bei dem das in den Proben enthaltene Silicium vollständig in Lösung gebracht werden konnte und kein  $\text{CaF}_2$  ausfällt. Der Mikrowellenaufschluss wurde nach folgendem Verfahren durchgeführt:

*Etwa 10 mg Probensubstanz werden in Sn-Kapseln eingewogen. Zum Aufschluss werden 2,2 mL HCl, 1,4 mL  $\text{HNO}_3$  und 0,4 mL HF in das Mikrowellengefäß zugegeben. Die Mikrowellen-Apparatur (MLS-Ethos plus) wird innerhalb 15 min stufenweise auf 200°C erwärmt und weitere 15 min bei dieser Temperatur gehalten. Anschließend ventiliert man noch 90 min und überführt die Lösung in PP-Messkolben. Aufgrund des relativ kurzen Zeitaufwandes zum Aufschluss der Proben verglichen mit einem herkömmlichen Hochdruckaufschluss (Dauer ca. 12 Std. exklusive Analysen) können diese danach sofort gemessen werden.*

Wiederfindungsraten für die beschriebenen Calcium- und die Silicium-Analysen wurden aus 4 Aufschlüssen von  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und von einer gemäß dem Analysenverfahren präparierten Silicium-Standardlösung bestimmt. Die Wiederfindungsrate berechnet sich aus dem Verhältnis von gemessener und berechneter Konzentration:

$$\text{WFR} = \frac{C_{\text{gemessen}}}{C_{\text{erwartet}}}$$

Tabelle 3.2: Wiederfindungsraten (WFR) von Calcium und Silicium für den angewendeten Mikrowellenaufschluss.

Element	Calcium	Silicium
WFR	1,08 ± 0,01	0,96 ± 0,03

### 3.1.2 Differenz-Thermoanalyse (DTA) und Thermogravimetrie (TG)

Die thermoanalytischen Untersuchungen wurden mit einer Differenz-Thermoanalyse-Apparatur der Firma NETZSCH (*STA 409*; Pt-Pt/Rh-Thermoelement, Typ S) durchgeführt. Massenänderungen und DTA-Signale wurden als Funktion der Temperatur simultan aufgezeichnet. Die Aufnahme der DTA/TG-Diagramme erfolgte mit Heiz- und Abkühlraten von 5 K/min bei einer Maximaltemperatur von 1500°C. Die eingewogenen Probenmengen betragen jeweils etwa 50 mg. Messungen wurden sowohl unter Argon als auch Stickstoff bei einem Gasstrom von 75 mL/min durchgeführt, um Einflüsse der Gasatmosphäre auf den Reaktionsablauf feststellen zu können. Die thermische Stabilität wurde zusätzlich an Luft untersucht. Als Probenträger wurden Korund-Tiegel mit Deckel (Referenz: leerer Tiegel) eingesetzt. Zur Auswertung der Messkurven wurde das zugehörige Programmsystem *Proteus Analysis* [P1] der Firma NETZSCH verwendet.

### 3.1.3 Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (FT-IR) und Raman-Spektroskopie

Für schwingungsspektroskopische Untersuchungen stand ein kombiniertes FT-IR/Raman-Spektrometer der Firma BRUKER (Typ *IFS 66v/S*) mit der Applikations-/Mess-Software *OPUS* [P2] zur Verfügung.

Festkörper-Infrarot-Spektren der festen Reaktionsprodukte wurden angefertigt, um einerseits das Vorliegen von Si–H- bzw. N–H-Bindungen zu überprüfen und andererseits die Lage der Si–N-Banden zur Charakterisierung der Verbindung

(Fingerprintmethode) nutzen zu können. Hierzu wurden KBr-Presslinge (MERCK; *Uvasol*<sup>®</sup> für die IR-Spektroskopie) der Proben im Verhältnis 1 : 600 bis 1 : 1000 angefertigt. Aus etwa 130 mg eines in einer Schwingmühle (in Argon-Box) gemahlene Pulvergemisches wurden bei einem Druck von 70 kN Presslinge angefertigt und gegen reines KBr vermessen. Für die IR-Untersuchungen betrug der erfasste Messbereich 4000 - 400  $\text{cm}^{-1}$  (Quelle: Globar (MIR); KBr-Strahlenteiler; DTGS-Detektor) bei einer Auflösung von 2  $\text{cm}^{-1}$ . Die Auswertung der in Transmission gemessenen Spektren erfolgte im Vergleich mit Literaturdaten [96][97] und mit Vergleichssubstanzen.

Raman-Messungen wurden durchgeführt, um Si-Si-Gerüstschwingungen nachzuweisen. Aluminium-Probenträger mit einer 3 mm-Öffnung wurden mit den Proben befüllt und in Reflexionsstellung gemessen. Zur Anregung stand ein Nd:YAG-Laser mit einer Wellenlänge von 1024 nm zur Verfügung. Um ein Aufheizen der Proben zu vermeiden, wurde mit einer Leistung von  $\leq 30$  mW gearbeitet. Der erfasste Messbereich betrug 4000 - 100  $\text{cm}^{-1}$  bei einer Auflösung von 1  $\text{cm}^{-1}$ .

Weitere Raman-Messungen wurden mit einem *LABRAM 9/158 IM* - Spektrometer der Firma JOBIN YVON S.A. durchgeführt. Die Anregung der in Glaskapillaren eingeschmolzenen Proben (Pulver und Einkristalle) erfolgte in diesem Fall im sichtbaren Wellenlängenbereich ( $\lambda_{\text{Laser}}$ : 488,0 nm; 514,5 nm und 632,8 nm).

#### 3.1.4 NMR-Spektroskopie

Festkörper-NMR-Messungen wurden am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart von Herrn Dr. L. van Wüllen durchgeführt. Es fand ein BRUKER *DSX400* NMR-Spektrometer mit einem 4 mm-Dreifachresonanzprobenkopf Anwendung. Die Resonanzfrequenzen betragen für  $^{29}\text{Si}$  79,46 MHz und für  $^{15}\text{N}$  40,53 MHz bei einem Magnetfeld von 9,4 T. Die Rotationsfrequenz der MAS-NMR-Messungen betrug 6 - 10 kHz. Weitere Messparameter der  $^{15}\text{N}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektren sowie die zur Charakterisierung der Verbindung angewendete Doppelresonanzmethode (REDOR-NMR) werden in Kapitel 4.4 beschrieben.

Ein Ziel der NMR-spektroskopischen Untersuchungen war die halbquantitative Auswertung der heteronuklearen Dipolkopplungen im System, um detaillierte Aussagen zur chemischen Umgebung der Atome treffen zu können. Zu diesem Zweck mussten

Proben mit isotonenmarkiertem  $^{29}\text{Si}$  und  $^{15}\text{N}$  hergestellt werden. Durch Reaktion von isotonenreinem  $^{29}\text{Si}$  (Fa. *Promochem*; 99,4%  $^{29}\text{Si}$  metal basis) mit Calcium lässt sich zunächst  $\text{Ca}^{(29)}\text{Si}_2$  synthetisieren. Nach Umsetzung mit ebenfalls isotonenmarkiertem  $^{15}\text{NH}_4\text{Br}$  (*Sigma-Aldrich*, 99%  $^{15}\text{N}$  metal basis) wird ein vollständig mit NMR-aktiven Kernen markiertes Reaktionsprodukt erhalten. Die NMR-Verschiebungen beziehen sich auf die in Tabelle 3.3 angegebenen externen Standards.

Tabelle 3.3: Standards für NMR-Spektroskopie

$^{29}\text{Si}/^1\text{H}$	TMS (Tetramethylsilan) = 0 ppm
$^{15}\text{N}$	$\text{NH}_4\text{Cl}$ = 0 ppm

### 3.1.5 Rasterelektronenmikroskopie und Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDXS)

Zur morphologischen Charakterisierung der Reaktionsprodukte der topotaktischen Reaktion von Calciumdisilicid mit Ammoniumbromid stand ein Rasterelektronenmikroskop PHILIPS *XL30* mit EDXS (energy-dispersive X-ray spectroscopy)-Einheit zur Verfügung. Die mit der integrierten EDXS-Einheit durchgeführten Messungen an Kristallen/Agglomeraten dienten dem qualitativen Nachweis der in diesen Proben enthaltenen Elemente ( $Z > 5$ ). Zudem wurden EDXS-Untersuchungen an Pulverpresslingen vorgenommen, um die Probenzusammensetzung bezüglich der schweren Elemente halbquantitativ (als standardlose Analysen) beschreiben zu können. Anhand von Rückstreuelektronen-Abbildungen war es möglich, die Phasenreinheit der selbst synthetisierten Edukte (Kapitel 3.2.2) zu kontrollieren und die Reinheit der Reaktionsprodukte hinsichtlich unumgesetzter Edukte ( $\text{CaSi}_2$ ) zu überprüfen.

Die Montage der Kristalle und der Pulverpresslinge erfolgte auf Aluminium-Probenträgern mit Hilfe selbstklebender, elektrisch leitfähiger Kohlenstoff-"Tabs". Luftempfindliche Proben wurden unter Argon-Atmosphäre mittels eines "Shuttle"-Systems direkt von der Argon-Box in das Elektronenmikroskop transferiert. Um Aufladungen an der Probenoberfläche zu vermeiden, wurden bei den elektronen-

mikroskopischen Untersuchungen nichtleitende Kristalle/Proben mit Kohlenstoff bedampft.

Die EDXS-Untersuchungen wurden mit Beschleunigungsspannungen von 20 - 25 kV bei 150 Sekunden Messzeit durchgeführt. Die quantitative und qualitative Bestimmung der Element-Zusammensetzung erfolgte durch Auswertung der charakteristischen Röntgenlinien der Elemente im Vergleich mit intern generierten Standards mit der ZAF-Methode (*EDAX-Software* [P3]). Bei der Interpretation der Ergebnisse ist zu berücksichtigen, dass eine halbquantitative Analyse nur bei optimaler Probenpräparation (ebene Oberfläche, exakte geometrische Ausrichtung zum Detektor) möglich ist. Diese Voraussetzungen waren bei den untersuchten Proben aufgrund der Morphologie der Agglomerate nur bedingt gegeben.

### **3.1.6 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)**

Die festen Reaktionsprodukte wurden in einem Achatmörser fein verrieben und auf ein löchriges Kohlenstoff-Netz ( $\varnothing \sim 1 \mu\text{m}$ ) aufgebracht. Der Transfer der Proben zum Elektronenmikroskop erfolgte unter Luftausschluss. Die HREM (high-resolution electron microscopy)- und SAD (selected area diffraction)-Untersuchungen wurden an einem PHILIPS *CM30/Super-TWIN* Elektronenmikroskop mit einer  $\text{LaB}_6$ -Kathode durchgeführt. Bei einer Arbeitsspannung von 300 kV kann eine Punktauflösung von 0,19 nm ( $c_s = 1,15 \text{ mm}$ ) erreicht werden. Der Probenträger lässt sich in 2 Richtungen bis maximal  $25^\circ$  kippen. Für EDXS-Untersuchungen stand ein Noran HP-Ge-Detektor mit ultradünmem Fenster und *Voyager-I*-System zur Verfügung.

Die Abbildungen (HREM und SAD) sind auf fotografischen Filmen bzw. durch eine *Gatan Slow-Scan CCD camera 694* (1024 x 1024 Pixel) aufgenommen worden.

### **3.1.7 Röntgenografische Untersuchungen**

#### **3.1.7.1 Röntgenbeugung an Pulvern**

Für die Bestimmung der Phasenreinheit der Edukte und zur Charakterisierung der Reaktionsprodukte wurden Röntgen-Pulveraufnahmen an hochauflösenden Guinier-

kameras mit Bildplatte (Imaging-Plate) (HUBER 670;  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung; Quarz Monochromator; Winkelbereich  $8^\circ \leq 2\theta \leq 110^\circ$ ) bzw. an automatischen Diffraktometern in Debye-Scherrer Anordnung mit PSD (*Position Sensitive Detector*) (STOE-*STADIP*;  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung; Ge(111)-Monochromator; Winkelbereich  $5^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$ ) durchgeführt.

Zur Messung wurden die Proben in Achatmörsern verrieben, in Lindemannkapillaren (Durchmesser 0,2 bzw. 0,3 mm, Wandstärke 0,01 mm) gefüllt und anschließend zugeschmolzen. Die Auswertung der Messdaten erfolgte mit dem Programmsystem *WinXPOW* [P4]. Die erhaltenen Beugungswinkel und Reflexintensitäten der Pulveraufnahmen wurden mit berechneten Diffraktogrammen verglichen.

Für temperaturabhängige Untersuchungen konnte das STOE *STADIP*-Diffraktometer mit einem programmierbaren Heizaufsatz (Temperaturbereich  $25^\circ$ -  $1050^\circ\text{C}$  für Quarzglas-Markröhrchen) bestückt werden. Die Proben wurden in verschlossenen Quarzglas-Markröhrchen in den Heizaufsatz eingeführt und das Röntgen-Pulverdiffraktogramm bei der jeweiligen Temperatur (s. Kapitel 4.7.1) aufgenommen.

### 3.1.7.2 Röntgenbeugung an Einkristallen

Für Röntgen-Einkristall-Untersuchungen wurden unter dem Lichtmikroskop Kristalle (Präparation siehe Kapitel 3.6) von 0,1 - 0,3 mm Kantenlänge ausgewählt. Diese wurden in Markröhrchen eingebracht und mit einem Glasfaden fixiert. Zum Schutz vor Hydrolyse wurden die Markröhrchen zugeschmolzen. Zur Überprüfung der Kristallqualität, der Laue-Symmetrie sowie zur ersten Bestimmung der Gitterparameter wurden Filmaufnahmen nach der Burger-Precession-Methode ( $\text{MoK}_{\alpha}$ -Strahlung) angefertigt.

Die Messung von Röntgenbeugungsintensitäten zur Einkristall-Strukturbestimmung erfolgte an einem Imaging-Plate-Diffraction-System der Firma STOE (*STOE IPDS*;  $\text{AgK}_{\alpha}$ -Strahlung). Die Gitterkonstanten wurden an ausgewählten Reflexen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bestimmt und optimiert.

Zur Lösung des Phasenproblems kamen bei der Kristallstrukturbestimmung von  $\text{FeBr}_2$  (s. Kapitel 7.2) Direkte- bzw. Patterson-Methoden zur Anwendung. Die Strukturlösung sowie die Verfeinerung der Orts- und Auslenkungsparameter erfolgte mit den

Programmen SHELXS-97 [P5] und SHELXL-97 [P6]. Zur Darstellung der Kristallstrukturen wurde das Programm *DIAMOND* [P7] verwendet.

### 3.1.8 UV/VIS-NIR-Spektroskopie

Mit Hilfe eines *CARY 500 Scan* UV/VIS-NIR-Spektrometers der Firma VARIAN konnten bei Raumtemperatur optische/NIR-Spektren in diffuser Reflexion aufgenommen werden. Die Proben wurden mit BaSO<sub>4</sub> in einer Vibrationsmühle (Mahldauer 30 min, in Argon-Box) im Verhältnis 1:10 zu einer homogenen Mischung vermahlen. Die Messungen wurden gegen reines Bariumsulfat als Weißstandard (identische Mahlbedingungen) in einem Probenträger unter Luftausschluss durchgeführt.

### 3.1.9 Messung der physikalischen Materialeigenschaften

Die Bestimmung der Dielektrizitätskonstante und der elektrischen Leitfähigkeit wurden mit einem  $\alpha$ -analyzer der Firma NOVOCONTROL an der Universität Augsburg von Priv.-Doz. Dr. P. Lunkenheimer durchgeführt.

Dazu wurden etwa 130 mg des extrahierten Reaktionsproduktes zu einer Tablette gepresst (Durchmesser 13 mm; Druck 100 kN) und in die Messapparatur eingeführt, da die Presslinge mechanisch sehr instabil sind. Die Kontaktierung der Proben erfolgte mit Lackleitsilber. Messungen fanden unter Vakuum frequenzabhängig im Bereich von 10<sup>-5</sup> bis 10<sup>6</sup> Hz und temperaturabhängig von 49 bis 297 K statt.

Mit einem SQUID-Magnetometer (Superconducting Quantum Interference Device; *MPMS-XL-7*, Fa. Quantum Design) wurde die magnetische Suszeptibilität des Siliciumsubnitrids bestimmt. Zur Messung wurden etwa 50 mg eines extrahierten Reaktionsproduktes in ein Glasröhrchen ( $\varnothing$  3 mm) unter Helium-Atmosphäre (400 mbar) eingeschmolzen. Die gemessenen Feldstärken betragen 3,5 und 7 Tesla bei einer Temperatur von 4 K.

## 3.2 Präparation der Ausgangsverbindungen

### 3.2.1 Spezifikation der Edukte

Die kommerziell erhältlichen Ausgangsstoffe (Spezifikationen in Tabelle 3.4) für die Synthese des Siliciumsubnitrids wurden zunächst chemisch analysiert. Die Analysen ergaben sowohl für das verwendete Ammoniumbromid als auch für die untersuchten Calciumdisilicide (Tabelle 3.5) hohe Sauerstoffgehalte. Die pulverförmige Probe des  $\text{CaSi}_2$  (Fa. *Alfa Aesar*) weist dabei einen wesentlich höheren O-Anteil auf als  $\text{CaSi}_2$ -Stücke (Fa. *chempur*). Dieser Sauerstoffgehalt ist wahrscheinlich auf eine Zerkleinerung der Probe an Luft zurückzuführen. Aufgrund dessen wurden die in dieser Arbeit verwendeten Verbindungen stets mit einer Schwingmühle in einer Argon-Box gemahlen.

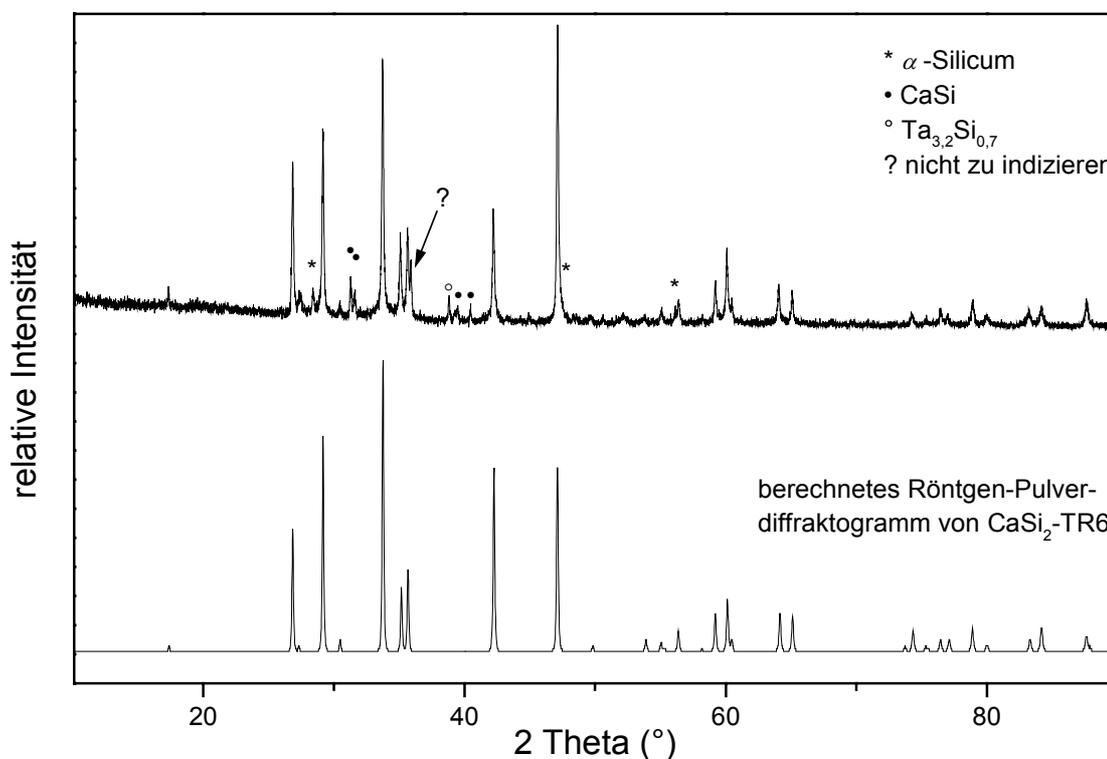
Tabelle 3.4: Verwendete Edukte/Elemente sowie deren Hersteller und angegebener Reinheitsgrad.

Verbindung/Element	Hersteller	angegebene Reinheit (bezogen auf metall. Verunreinigungen)
$\text{CaSi}_2$ , Pulver	<i>Alfa Aesar</i>	techn.
$\text{CaSi}_2$ Stücke < 3 mm	<i>chempur</i>	> 99 %
$\text{NH}_4\text{Br}$ puratronic <sup>®</sup>	<i>Merck</i>	> 99,5 %
Calcium (dendr. Stücke)	<i>Alfa Aesar</i>	99,987 %
Silicium (Schuppen, < 1 mm)	<i>Kelpin</i>	99,9999 %

Tabelle 3.5: Ergebnisse der Sauerstoffanalysen kommerziell erhältlicher Edukte.

Verbindung	CaSi <sub>2</sub> ( <i>Alfa Aesar</i> )	CaSi <sub>2</sub> ( <i>chempur</i> )	NH <sub>4</sub> Br ( <i>Merck puratronic</i> <sup>®</sup> )
Sauerstoffgehalt (Gew. %)	3,3 ± 0,15	0,9 ± 0,1	2,7 ± 1,0

Außerdem ist beim Calciumdisilicid auf die Phasenreinheit hinsichtlich der TR3- und TR6-Modifikation sowie weiterer Ca–Si-Phasen zu achten. Röntgenografisch ließen sich in allen CaSi<sub>2</sub>-Proben sowohl die TR3- als auch die TR6-Modifikation nachweisen. In "technischem" Calciumdisilicid (Fa. *Alfa Aesar*) konnten zudem elementares Silicium, Calciummonosilicid und auch ein Tantalasilicid [98] (wahrscheinlich von einer Reaktion mit dem Tiegelmaterial) nachgewiesen werden (Abbildung 3.1).

Abbildung 3.1: Röntgen-Pulverdiffraktogramm eines kommerziell erhältlichen Calciumdisilicids (Fa. *Alfa Aesar*) mit typischen Fremdphasen; CuK <sub>$\alpha$ 1</sub>-Strahlung.

Um eine detaillierte Diskussion der analytischen Ergebnisse (Kapitel 4) durchführen zu können, mussten zunächst Verfahren entwickelt werden, um die Ausgangsstoffe für die Darstellung des Siliciumsubnitrides sauber und phasenrein darzustellen. Die verwendeten Gase sind in Tabelle 3.6 zusammengefasst. Argon und Stickstoff wurden zusätzlich über Molekularsieb (Molsieb M3) und BTS-Katalysator getrocknet.

Tabelle 3.6: Spezifikation (Hersteller) der verwendeten Gase.

Gas	Lieferant	Reinheit
Argon 5.0	Messer Griesheim	O < 1,5 ppm ; H <sub>2</sub> O < 3 ppm
Stickstoff 5.0	Messer Griesheim	O < 1,5 ppm ; H <sub>2</sub> O < 3 ppm
Ammoniak 4.8	Messer Griesheim	O < 1,0 ppm ; H <sub>2</sub> O < 5 ppm

### 3.2.2 Calciumdisilicid

In der Literatur werden verschiedene Methoden beschrieben, um Calciumdisilicid und auch andere Silicide der Alkali- und Erdalkalimetalle zu synthetisieren: Evers [45] beschreibt eine Synthese von CaSi<sub>2</sub> in einem Hochfrequenzschwebeboot, Affronte et al. [99] bzw. Currao [41] beschreiben die Synthese in Tantal- bzw. Niob-Ampullen. In den für die Hochtemperaturkristallzüchtung üblichen Tiegelmaterialeien wie Tantal oder Wolfram sowie in oxidischen Tiegelmaterialeien (z. B. Korund) konnten jedoch Nebenreaktionen beobachtet werden, welche zu nicht phasenreinen Verbindungen führten. Somit ist die Auswahl eines geeigneten Tiegelmaterialeien für phasenreine Proben enorm eingeschränkt. Durch die Nebenreaktionen verschiebt sich zudem das molare Verhältnis der Elemente Ca : Si von ursprünglich 1 : 2 und man erhält gemäß dem Phasendiagramm Ca–Si (siehe Abbildung 2.1) als Verunreinigung die angrenzenden Phasen Calciummonosilicid oder Silicium.

Eine häufig beschriebene Route für die Darstellung von EA-Siliciden stellt die Umsetzung der Elemente im stöchiometrischen Verhältnis in Niob- oder Tantalampullen dar [41][99]. Hierfür wurde zunächst ein 8 cm langes Ta-Rohr ( $\varnothing$  12 mm) mittels Lichtbogen einseitig zusammengeschweißt. Darin wurden die Elemente Calcium (1,2 g; 0,03 mol) in Form kleiner Stücke ( $<2$  mm) und Silicium (1,68 g; 0,06 mol) in Schuppen-Form ( $<0,5$  mm) eingewogen. Die andere Seite der Ampulle wurde zusammengepresst und anschließend im Lichtbogenofen bei 400 mbar Argon verschweißt. Die Reaktion wurde in Rohröfen mit Widerstandsheizung (Firma HTM REETZ, *LOBA 1200-50-450*, Eurotherm-Regler) unter Argon-Atmosphäre durchgeführt, um eine äußerliche Korrosion der Tantalampullen zu vermeiden. Das angewendete Temperaturprogramm ist in Tabelle 3.7 dargestellt.

Die Synthese phasenreiner Pulverproben von  $\text{CaSi}_2$  ist auf diesem Wege nicht möglich. Silicium reagiert mit dem Tiegelmateriale zu  $\text{TaSi}_2$ , welches anhand des Phasenkontrasts und mittels EDXS-Analysen im Rasterelektronenmikroskop nachgewiesen werden konnte. Röntgenografisch lassen sich – aufgrund der Reaktion des Siliciums mit dem Tantal – durch das veränderte molare Verhältnis außerdem größere Anteile der Calcium-reicheren Phase  $\text{CaSi}$  nachweisen. Zur Gewinnung von  $\text{CaSi}_2$ -Einkristallen ist diese Methode jedoch sehr gut geeignet, da im Innern der Ampulle Kristalle bis zu einer Kantenlänge von 0,5 mm in guten Ausbeuten entstehen. Die Kristalle (Abbildung 3.2) wachsen in der Mitte der vertikal angeordneten Ampullen auf einer kompakten Masse, welche die beschriebenen Verunreinigungen ( $\text{CaSi}$ ,  $\text{TaSi}_2$ ) enthält.

Die silbermetallisch glänzenden  $\text{CaSi}_2$ -Kristalle haben einen trigonal/hexagonalen Habitus. Unter dem Lichtmikroskop lassen sich die plättchenförmigen  $\text{CaSi}_2$ -Kristalle bzw. Schichtverbände (Abbildung 3.3) aus solchen Kristallen gut von den Nebenprodukten  $\text{CaSi}$  und  $\text{TaSi}_2$  (unregelmäßig geformte kompakte Stücke) unterscheiden und aussortieren. EDXS-Analysen bestätigen das molare Verhältnis  $\text{Ca} : \text{Si} = 1 : 2$ .

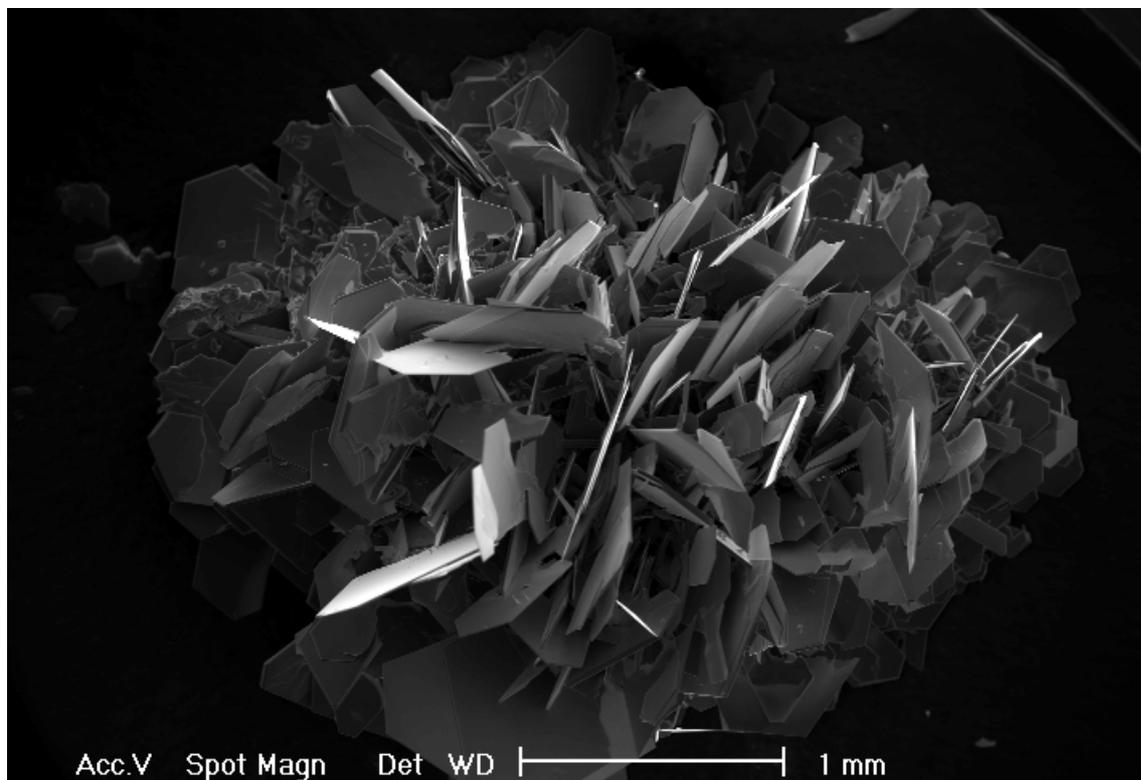
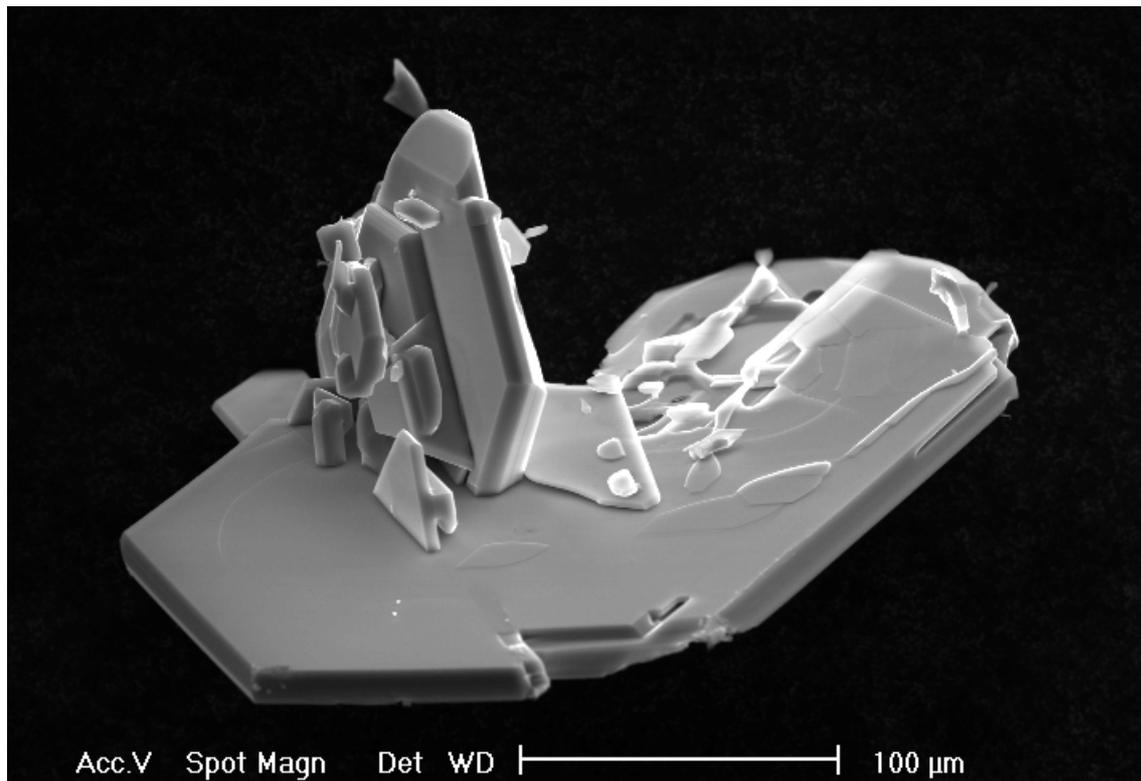


Abbildung 3.2: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von CaSi<sub>2</sub>-Einkristallen und Agglomeraten von CaSi<sub>2</sub>-Kristallen (aus Ta-Ampullen).

Tabelle 3.7: Temperaturprogramm für die Reaktion von Calcium mit Silicium zur Bildung von  $\text{CaSi}_2$ -Einkristallen.

Segment	Temperaturrampe/Haltetemperatur (°C)	Zeit (h)
1	RT → 1100	12
2	1100	12
3	1100 → 900	150
4	900 → 20	12

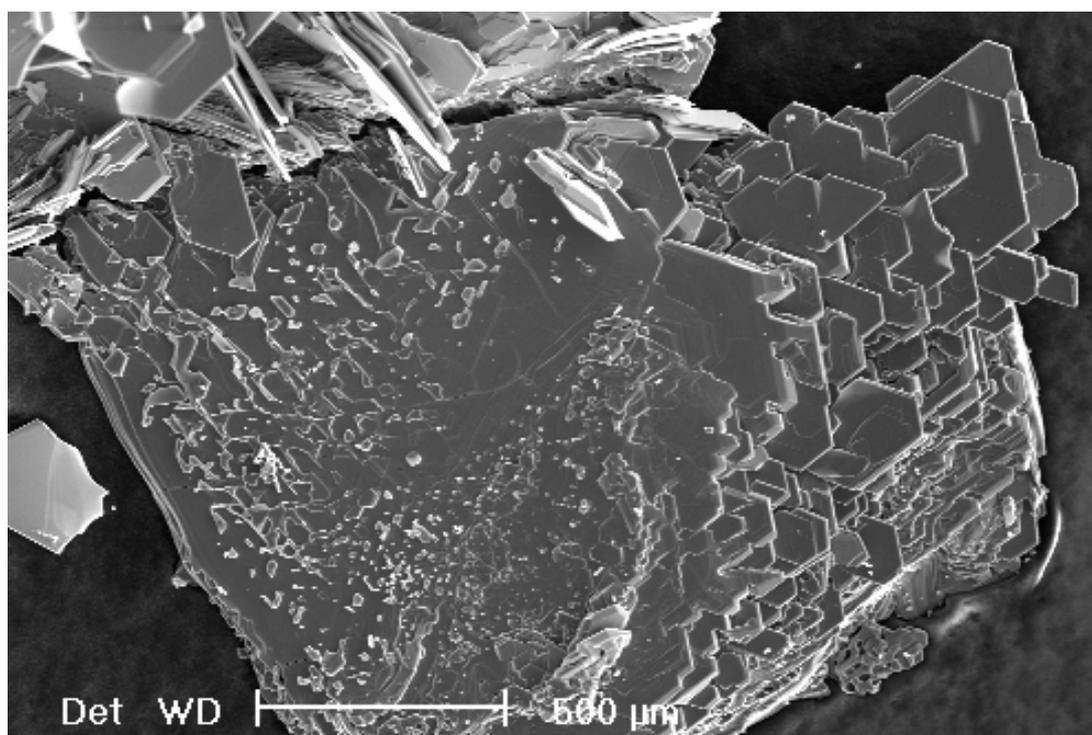


Abbildung 3.3: REM-Aufnahme von typischen Schichtverbänden aus  $\text{CaSi}_2$ .

Zur Bestimmung der Modifikation der erhaltenen  $\text{CaSi}_2$ -Kristalle (TR3 oder TR6) wurden Burger-Precession-Aufnahmen angefertigt. Die in der selben Raumgruppe ( $R\bar{3}m$ , No. 166) kristallisierenden Modifikationen unterscheiden sich in der hexagonalen  $a$ -Achse kaum (nur um 2,8 pm), eine Unterscheidung der um den Faktor 2 verschiedenen  $c$ -Achsen (siehe Kapitel 2.1.2) ist an den Kristallen jedoch recht einfach möglich. Bei den untersuchten Kristallen handelte es sich ausschließlich um die TR6-

Modifikation. In manchen Fällen wurden revers/obvers-Zwillinge dieser Modifikation beobachtet.

Zur Darstellung phasenreiner Pulverproben von  $\text{CaSi}_2$  wurden Calcium (0,5 g; 0,0125 mol) und Silicium (0,683 g; 0,0243 mol) in einen Glaskohlenstoff-Tiegel (SIGRADUR;  $\varnothing$  15 mm, Höhe 25 mm) eingewogen. Mit einer in Abbildung 3.4 schematisch dargestellten Induktionsheizung ([102], in Argon-Box) wurde die Probe über 30 Sekunden auf  $840^\circ\text{C}$  und danach in 10 Sekunden auf  $1000^\circ\text{C}$  aufgeheizt, 30 Sekunden bei dieser Temperatur gehalten und schließlich wieder abgekühlt.

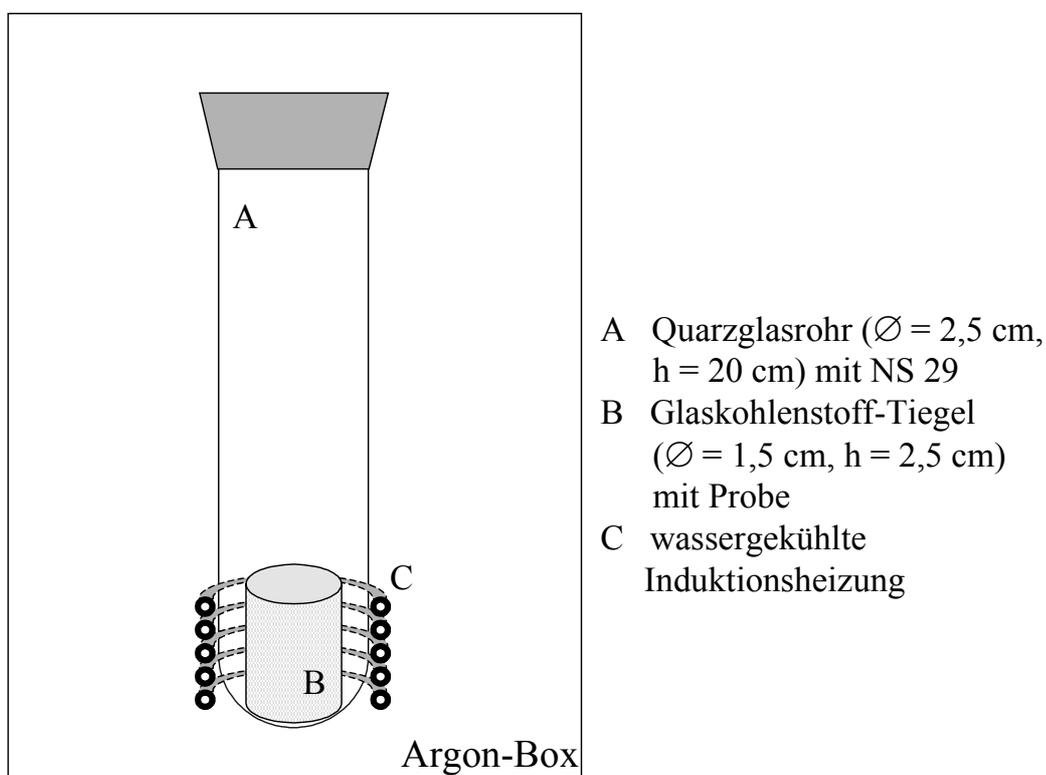


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung einer Induktionsheizung zur Synthese phasenreiner Pulverproben von  $\text{CaSi}_2$  (unter Inertgasatmosphäre in einer Argon-Box).

Das auf diesem Wege synthetisierte  $\text{CaSi}_2$  besteht nach röntgenografischen Untersuchungen ausschließlich aus der Phase  $\text{CaSi}_2\text{-TR6}$  (Abbildung 3.5). Vergleichend sind die Röntgen-Pulverdiffraktogramme beider Modifikationen in Abbildung 3.5 dargestellt.

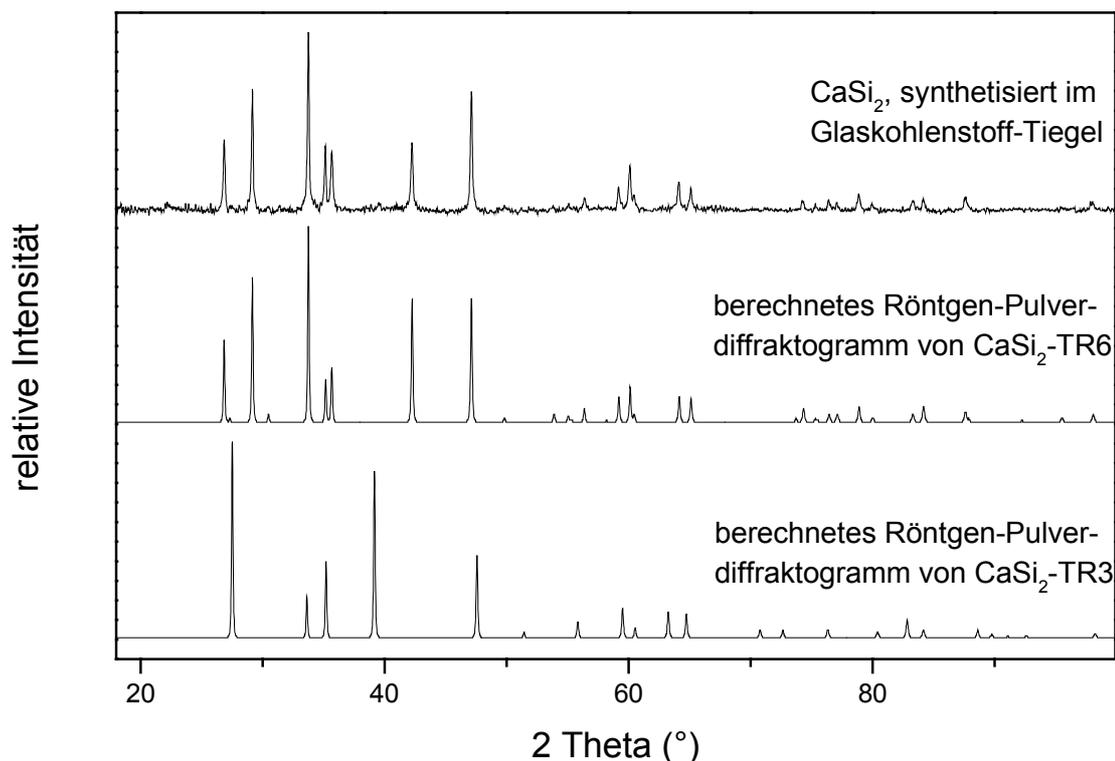


Abbildung 3.5: Röntgen-Pulverdiffraktogramm von im Glaskohlenstoff-Tiegel synthetisiertem CaSi<sub>2</sub>-TR6 im Vergleich mit den berechneten Röntgen-Pulverdiffraktogrammen von CaSi<sub>2</sub>-TR6 und -TR3; CuK<sub>α1</sub>-Strahlung.

Die Ergebnisse der chemischen Analysen (Tabelle 3.8) zeigen, dass das im Glaskohlenstoff-Tiegel hergestellte Calciumdisilicid frei von Verunreinigungen ist. Bei einem 3%igen Überschuss von Calcium kann davon ausgegangen werden, dass kein elementares Silicium (Gehalt unter der röntgenografischen Nachweisgrenze) mehr in den Proben enthalten ist. Dies ist vor allem für die Raman- und NMR-Spektroskopie von entscheidender Bedeutung, da bei diesen Untersuchungsmethoden selbst geringe Anteile an elementarem Silicium die Ergebnisse verfälschen können (Kapitel 4.3.2 bzw. 4.4). Spuren von CaSi (s. Röntgen-Pulverdiffraktogramm in Abbildung 4.18) können für diese Untersuchungen akzeptiert werden, da die jeweiligen Messsignale des CaSi die Auswertung der zu untersuchenden Proben nicht stören.

Tabelle 3.8: Ergebnisse der Analysen von  $\text{CaSi}_2$  (synthetisiert im Glaskohlenstoff-Tiegel).

Element	Gehalt (%)	Methode
O	< 0,06*	TGH <sup>‡</sup>
N	< 0,06*	TGH <sup>‡</sup>
C	< 0,1*	Verbrennungsmethode
Ca	41,63 ± 0,15 (ber. 41,7)	EDXS
Si	58,37 ± 0,15 (ber. 58,3)	EDXS

(\* = Nachweisgrenze; ‡ = Trägergasheißextraktion)

### 3.2.3 Ammoniumbromid

Kommerziell erhältliches Ammoniumbromid ist bezüglich seines Fremdionengehaltes sehr sauber (MERCK *puratronic*<sup>®</sup>: 99,999% "metal basis"). Die Spezifikation "metal basis" bezieht sich jedoch ausschließlich auf den analytischen Gehalt an Fremdionen, bezüglich des Sauerstoff-Gehaltes, vermutlich als  $\text{H}_2\text{O}$ , werden jedoch keine Angaben gemacht. Gerade der Wasser-/Sauerstoff-Gehalt spielt jedoch für die hier untersuchte Reaktion eine entscheidende Rolle. Deshalb wurden Versuche unternommen, um Ammoniumbromid mit möglichst geringem Sauerstoffgehalt darzustellen.

Trocknungsversuche im Vakuum mit einer Trockenpistole [103] führten zur Sublimation des Ammoniumbromids und Reaktionen mit dem Trockenmittel (im Falle von  $\text{P}_2\text{O}_5$  zu Phosphazenen). Kristallisationen aus wässriger Lösung, welche in der Literatur zur Einkristallzüchtung beschrieben werden [104][105], verbieten sich für die hier interessierende Problemstellung.

Durch klassische Sublimation [103] lässt sich ein Sauerstoffgehalt von minimal 2% erreichen. Damit ist dieses Verfahren lediglich zum Vortrocknen größerer Mengen von  $\text{NH}_4\text{Br}$  geeignet. Eine weitere Verringerung des nach chemischen Analysen nachzuweisenden Sauerstoffgehaltes konnte durch Sublimation im geschlossenen System unter Vakuum (evakuierte Glasampulle) und anschließendes Ausfrieren des

Wassers mit flüssigem Stickstoff erreicht werden. Das verwendete Glasrohr wurde zunächst bei 500°C im dynamischen Vakuum mehrere Stunden ausgeheizt, um anhaftendes Wasser zu entfernen. Der schematische Aufbau der Sublimationsapparatur ist in Abbildung 3.6 dargestellt. Die Glasampulle wurde mit einem vertikalen 2-Zonen-Rohrofen (Firma HTM REETZ, *LOBA 1200-25-520-2* mit *Eurotherm*-Regler) beheizt.



Abbildung 3.6: Schematische Darstellung einer evakuierten Glasampulle zur Trocknung von  $\text{NH}_4\text{Br}$  (Glas-Rohr  $\varnothing$  14, Länge  $\sim$ 300 mm).

Ablauf des Reinigungsverfahrens:

- I) Einschmelzen von  $\sim$ 3 g  $\text{NH}_4\text{Br}$  in **A** (Vorlage) bei  $\sim 10^{-5}$  mbar.
- II) Sublimation des  $\text{NH}_4\text{Br}$  bei 170°C im Bereich **A**; Dauer etwa 10 Tage.
- III) Abschrecken von Bereich **A** mit flüssigem Stickstoff und Abschmelzen von **B** an der Verengung.

Nach mehrmaliger Vakuumsublimation konnte der analytisch nachzuweisende Sauerstoffgehalt auf 1,1 % gesenkt werden. Dieser Wert erwies sich als minimaler Wert an Sauerstoff, obwohl  $\text{NH}_4\text{Br}$ -Kristalle bis zu 1 mm Kantenlänge erhalten werden konnten.

Tabelle 3.9: Ergebnisse der chemischen Analysen von gereinigtem Ammoniumbromid.

Element	N	O
Gehalt (Gew.%)	$13,58 \pm 0,28$ (ber. 14,3)	$1,14 \pm 0,2$

Das auf diesem Wege gereinigte Ammoniumbromid wurde für die weiteren Umsetzungen verwendet.

### 3.3 Umsetzung von Calciumdisilicid mit Ammoniumbromid

Die nach den in Kapitel 3.2.2 und 3.2.3 beschriebenen Methoden präparierten Ausgangsstoffe wurden unter Inertgasatmosphäre gemörsert. Danach wurden mit einer Vibrationsmühle  $\text{CaSi}_2$  und  $\text{NH}_4\text{Br}$  im molaren Verhältnis von 1 : 2,1 in einem Achat-Mahlbecher zu einem homogenen Gemisch vermahlen. Die Umsetzung erfolgte in Niob-Tiegeln ( $\varnothing$  20 mm, Höhe 35 mm) unter Argon- oder Stickstoffatmosphäre (Tabelle 3.10). In einem zusätzlichen Tiegel wurde Calcium als Getter in das Reaktionsrohr eingebracht, um Spuren von  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  aus dem Gasstrom zu entfernen. Für einen typischen Ansatz wurden 1 g  $\text{CaSi}_2$  (0,01 mol) und 2,05 g  $\text{NH}_4\text{Br}$  (0,021 mol) umgesetzt. Außerdem sind Versuche mit bis zu 3-fachem Überschuss an  $\text{NH}_4\text{Br}$  durchgeführt worden.

Auf die Parameter der Temperatursteuerung wird in den Kapiteln 4.1 und 4.2 näher eingegangen. Eine typische Reaktionsführung ist in Tabelle 3.10 dargestellt. Die Haltezeit unter Vakuum (Segment 3) wurde eingeführt, um eine möglichst vollständige Sublimation von nicht reagiertem  $\text{NH}_4\text{Br}$  zu erzielen, welches sich als weißer Ring im oberen Teil des Reaktionsrohres abscheidet (Bereich H in Abbildung 3.7).

Tabelle 3.10: Typische Reaktionsführung bei der Umsetzung von  $\text{CaSi}_2$  mit  $\text{NH}_4\text{Br}$ .

Segment	Temperaturrampe/Haltetemperatur ( $^{\circ}\text{C}$ )	Zeit (h)	Medium
1	RT $\rightarrow$ 350	12	Argon oder Stickstoff
2	350	12	Argon oder Stickstoff
3	350	120	Vakuum ( $< 10^{-2}$ mbar)
4	350 $\rightarrow$ 20	1	Argon oder Stickstoff

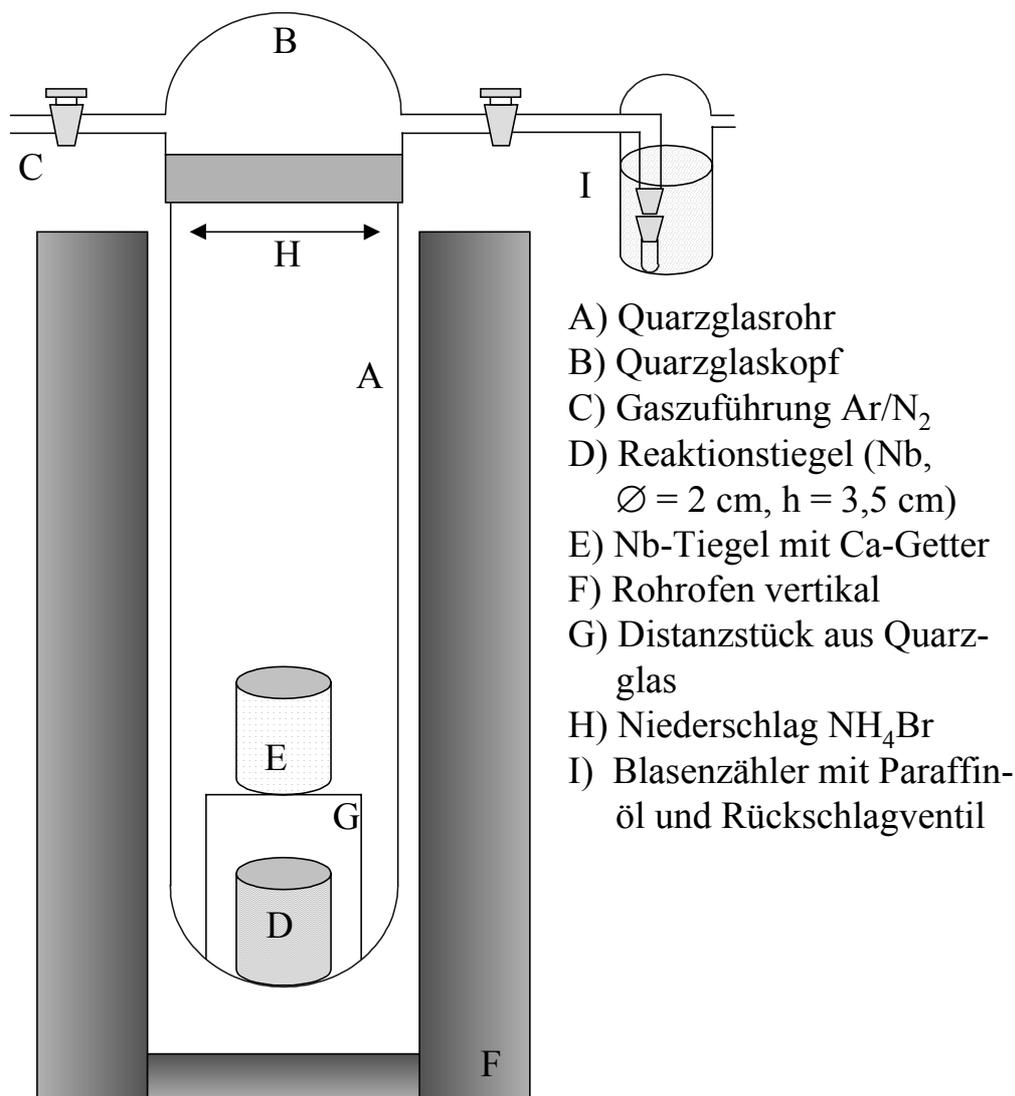


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung der Versuchsanordnung zur Synthese des Siliciumsubnitrids.

Die in Abbildung 3.7 dargestellte Reaktionsapparatur (Quarzglas-Rohr Ø 40 x 400 mm) wurde über einen flexiblen Metallschlauch an die Gasversorgung angeschlossen. Der Gasausgang wurde zur Kontrolle des Gasstroms mit einem Blasenzähler mit Rückschlagventil verbunden. Das vertikal angeordnete Reaktionsrohr wurde mit einem Rohrofen der Firma Reetz (*LOBA 1200-50-450* mit *Eurotherm*-Regler) beheizt. Bei Umsetzungen mit großem Überschuss von Ammoniumbromid ist ein zusätzlicher Schutztiegel aus Eisen an Stelle des Distanzstückes G in Abbildung 3.7 verwendet worden. An Stelle der Gaszuleitung konnte nach Beendigung der Reaktion auf Vakuum umgestellt werden.

### 3.4 Aufarbeitung der festen Reaktionsprodukte

Das feste braune Reaktionsprodukt (im Folgenden Rohprodukt) wird als ein homogenes Gemisch aus Calciumbromid und dem Siliciumsubnitrid beschrieben [13][14]. Es bestand nun die präparative Aufgabe, die beiden Komponenten des Rohprodukts möglichst quantitativ zu trennen. Problematisch erwiesen sich vor allem die starke Hygroskopie und die schlechte Löslichkeit von  $\text{CaBr}_2$  in chemisch inerten, aprotischen Lösungsmitteln. Das Calciumbromid zieht innerhalb weniger Sekunden Luftfeuchtigkeit an und es werden dadurch braune Tropfen –hervorgerufen durch eine Suspension des Siliciumsubnitrids im Wasser– gebildet. Naheliegend erschien eine Extraktion des Rohprodukts mit flüssigem Ammoniak, um Sauerstoff- bzw. Kohlenstoff-Verunreinigungen durch Lösungsmittel zu vermeiden. Jedoch ist die Löslichkeit von Calciumbromid darin unter Normalbedingungen extrem gering ( $< 9\text{mg}/100\text{g NH}_3$  [106]). Die Löslichkeiten von  $\text{CaBr}_2$  in für diese Arbeit relevanten Lösungsmitteln sind in Tabelle 3.11 zusammengefasst.

Tabelle 3.11: Löslichkeiten von  $\text{CaBr}_2$  in verschiedenen Lösungsmitteln.

Lösungsmittel	Löslichkeit (g/l)	Literatur
Ethanol	686	[107]
Aceton	34,6	[107]
Acetonitril	2,6	eigene Bestimmung

Zur Extraktion des Rohprodukts wurde die *Schlenk-Technik*\* [108] (Abbildung 3.8) angewendet, um sicherzustellen, dass die Proben nicht durch Luftfeuchtigkeit hydrolysieren.

Dazu wird das Rohprodukt in eine Schlenkfritte eingebracht und mit einem Glasstopfen verschlossen. Nachdem alle 3 Teile der Apparatur (*A*, *C*, *E*) an die Schutzgasanlage angeschlossen sind, kann bei geöffneten Hähnen *F1-F3* (strömendes Argon) der Zusammenbau gemäß Abbildung 3.8 erfolgen. Die Dimensionen der *Schlenk*-Apparatur

richteten sich dabei nach Menge und Art der Proben; für Pulverproben betrug der Durchmesser des Frittenbodens (G2) 35 mm, für die Extraktion der Kristalle (s. Kapitel 3.6) wurde eine Fritte (G4) mit  $\varnothing = 10$  mm verwendet.

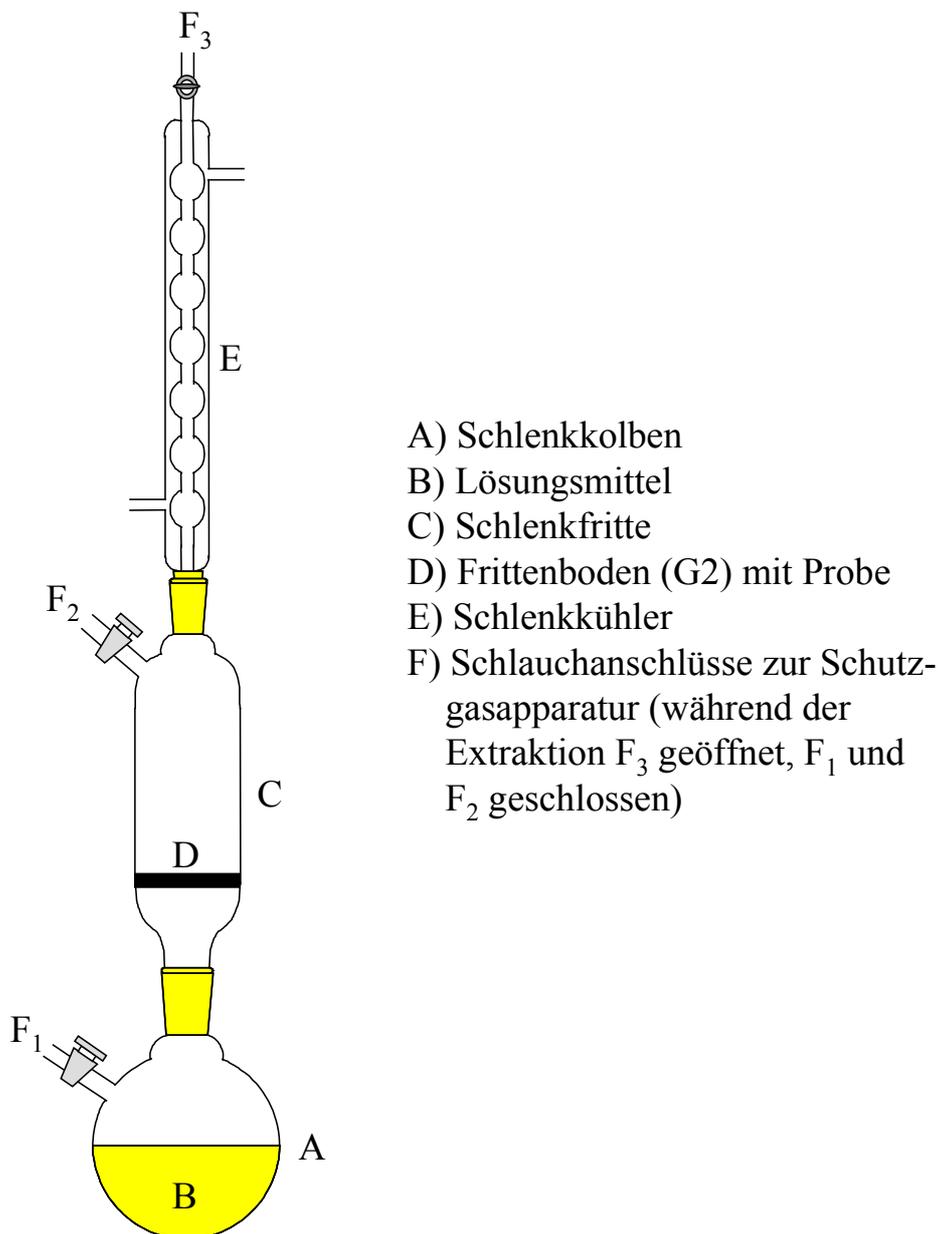


Abbildung 3.8: Schlenk-Apparatur zur Extraktion des Rohprodukts. Die Größe der einzelnen Glasteile wurde entsprechend der Probenmenge gewählt.

\* Nach Prof. W. Schlenk [109] benannte allg. Arbeitstechnik zur Handhabung von luftempfindlichen Verbindungen unter Inertgasen. Sämtliche, allgemein übliche Glasgeräte sind mit einem seitlichen Hahn versehen, der den Anschluss an eine Inertgasanlage erlaubt. Alle Manipulationen an den Reaktionsgefäßen werden unter einem Inertgas-Gegenstrom ausgeführt.

Bei entsprechender Temperaturregelung, abhängig von der Größe der Apparatur, ist dann eine kontinuierliche Extraktion des Rohprodukts möglich. Nach Beendigung der Extraktion wird der erhaltene Feststoff im dynamischen Vakuum bei 100°C getrocknet.

Die verwendeten Lösungsmittel enthielten maximal 0,02% Wasser (Merck *SeccoSolv*<sup>®</sup>) und wurden über Molekularsieb M3 (Merck) aufbewahrt.

Um die analytischen Ergebnisse quantitativ auswerten zu können, musste sichergestellt werden, dass das Calciumdisilicid vollständig reagiert hat. Dazu wurde das Reaktionsprodukt unter Argon-Atmosphäre in einem Schlenk-Kolben in Aceton suspendiert und 30 min mit Ultraschall behandelt. Danach setzt sich unumgesetztes, silbrig-glänzendes  $\text{CaSi}_2$  schnell von der braunen Suspension des Siliciumsubnitrids ab. Bei dem verwendeten  $\text{CaSi}_2$  mit einer Teilchengröße von kleiner 50  $\mu\text{m}$  war nach der Reaktion auf diesem Wege optisch kein Calciumdisilicid mehr erkennbar.

Des Weiteren wurden Versuche unternommen, Calciumbromid aus dem Rohprodukt im Vakuum zu sublimieren (Abbildung 3.9). Die Sublimation erfolgte, aufgrund des hohen Siedepunktes von  $\text{CaBr}_2$  bei 1815°C [110], bei einem Druck von etwa  $10^{-5}$  mbar und einer Temperatur von 800°C. Nach etwa 5 Tagen wurde ein konstantes Endvakuum erreicht, d. h. der Partialdruck des Calciumbromids stellt keinen Anteil mehr am Gesamtdruck des Systems dar. Das sublimierte Calciumbromid ist am Kühlfinger niedergeschlagen. Neben der in Abbildung 3.9 dargestellten Quarzglas-Apparatur wurde zudem eine vergleichbare Konstruktion aus VA-Stahl (jedoch ohne Kühlfinger) verwendet.

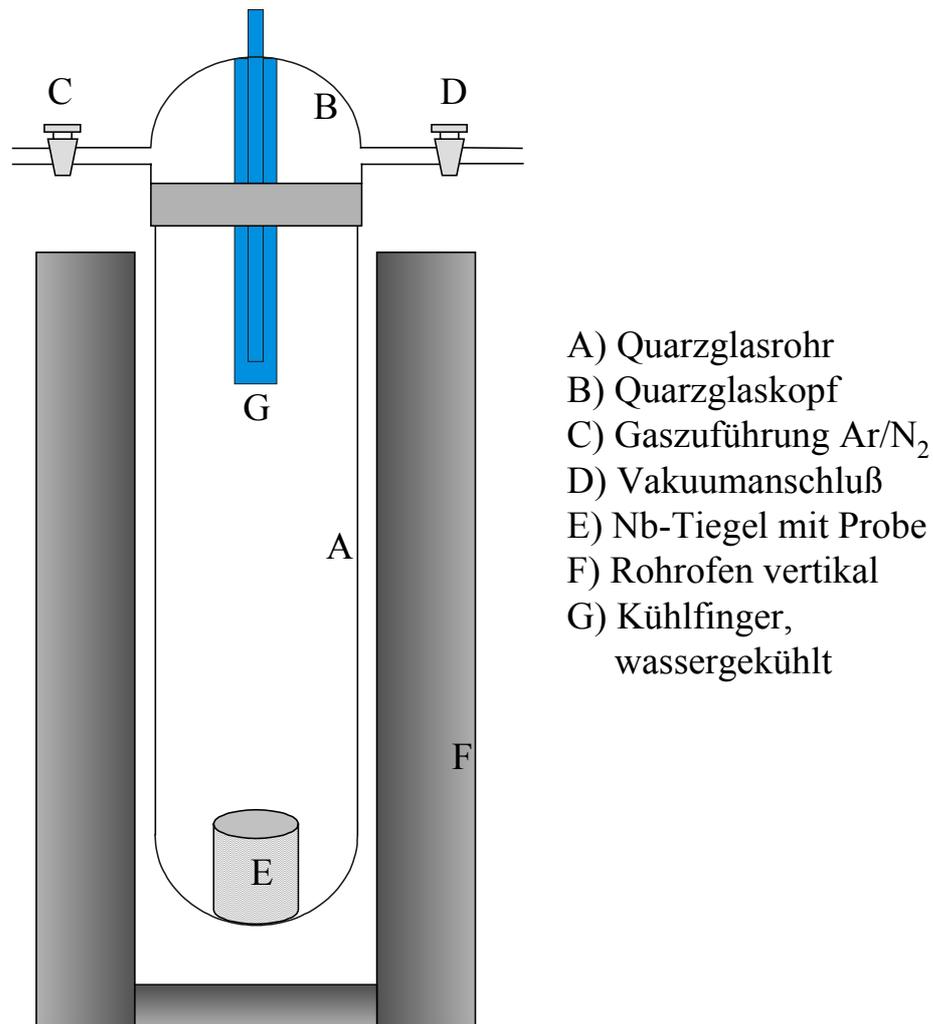
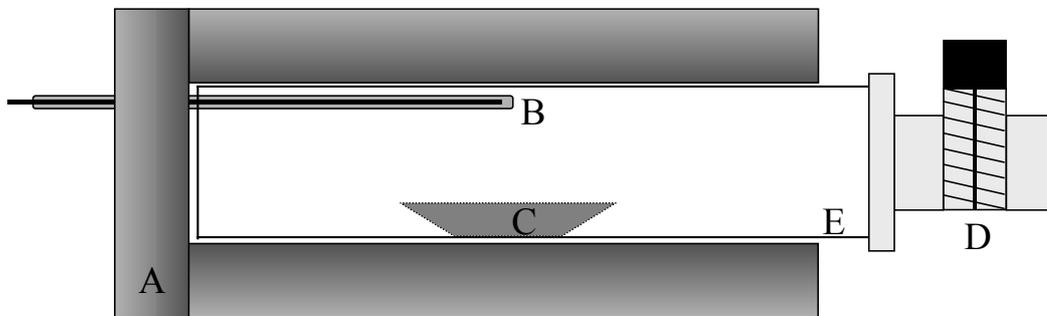


Abbildung 3.9: Sublimationsapparatur zur Reinigung des Rohprodukts.

### 3.5 Untersuchungen zur thermischen Stabilität des Siliciumsubnitrids

An den aufgearbeiteten Proben wurden bei höheren Temperaturen ergänzend zu den thermoanalytischen Messungen Temperversuche durchgeführt, um die thermische Stabilität des Siliciumsubnitrids charakterisieren zu können. Dazu ist ein in Abbildung 3.10 schematisch dargestellter Hochtemperaturofen der Firma HTM REETZ mit einer Maximaltemperatur von 1750°C verwendet worden, so dass im Gegensatz zu den sonst üblichen Rohröfen mit Quarzglas-Rohren ( $T_{\max} = 1200^{\circ}\text{C}$ , s. Abbildung 3.7 und 3.9) die Proben unter Inertgas bis 1300°C getempert wurden. Über einen Kleinflansch-

Anschluss konnte sowohl ein "Shuttle"-System für die Proben als auch wahlweise Stickstoff oder Argon angeschlossen werden.



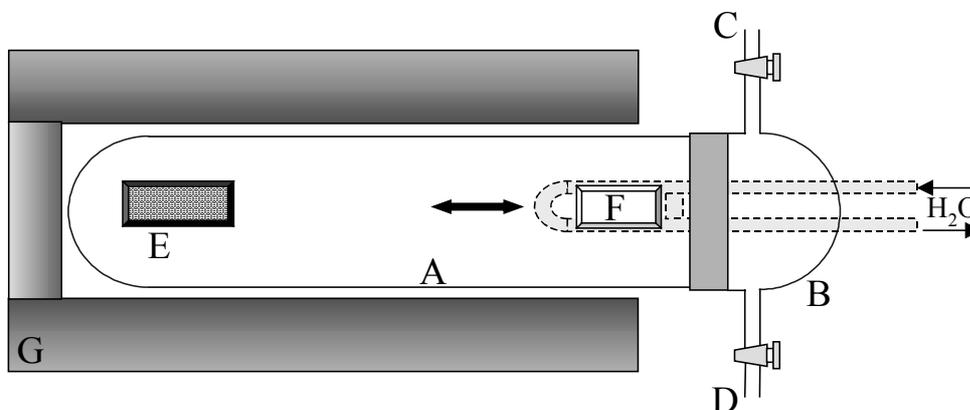
- |                            |                                 |
|----------------------------|---------------------------------|
| A) Hochtemperaturofen      | D) Vakuumentil mit Kleinflansch |
| B) Thermoelement           | E) Korundrohr                   |
| C) Nb-Schiffchen mit Probe |                                 |

Abbildung 3.10: Hochtemperatur-Apparatur ( $T_{\max} = 1750^{\circ}\text{C}$ ) für Temperversuche am Siliciumsubnitrid (HT-Ofen *LORA 1800-45-800*, Fa. *HTM REETZ*).

### 3.6 Präparation von Einkristallen des Siliciumsubnitrids

Epitaktisches Wachstum auf Kristallflächen oder Einkristallen wird in der Literatur oft zu präparativen Zwecken genutzt [54][55][112]. Da das zu untersuchende Reaktionsprodukt als röntgenamorphes Pulver beschrieben wird [13][14], wurden im Sinne orientierter Reaktionen in Anlehnung an epitaktische Verfahren ( $\rightarrow$  Oberfläche) hier Kristalle des Ausgangsstoffes topotaktisch ( $\rightarrow$  "als Ganzes") umgesetzt. Diese Untersuchungen sollten helfen, anhand von Röntgen-Einkristallbeugungsexperimenten Strukturinformationen über das Siliciumsubnitrid zu gewinnen. Bei dem hier vorgestellten Verfahren werden die beiden Reaktanden in zwei Schritten zunächst als feste Komponenten zusammengefügt und anschließend umgesetzt. Auf ausgesuchte Einkristalle von  $\text{CaSi}_2$  (s. Kapitel 3.2.2) wird in einem wassergekühlten Schiffchen (*F*), wie in Abbildung 3.11 oben dargestellt, unter Vakuum Ammoniumbromid (*E*) aufsublimiert (Ofentemperatur  $250^{\circ}\text{C}$ ; Druck  $10^{-2}$  mbar; 3 Stunden). Anschließend wird

das Kühlwasser abgestellt und der Reaktionstiegel für die Umsetzung vorsichtig in den Ofen hinein bewegt.



- |  |  |
|--|--|
| A) Quarzglasrohr                         | E) Nb-Tiegel: Vorlage $\text{NH}_4\text{Br}$ |
| B) Quarzglaskopf                         | F) Nb-Tiegel: $\text{CaSi}_2$ -Kristalle     |
| C) Vakuumschluß                          | (beweglich, wassergekühlt)                   |
| D) Gaszuführung Ar<br>mit Druckausgleich | G) Rohrofen horizontal                       |

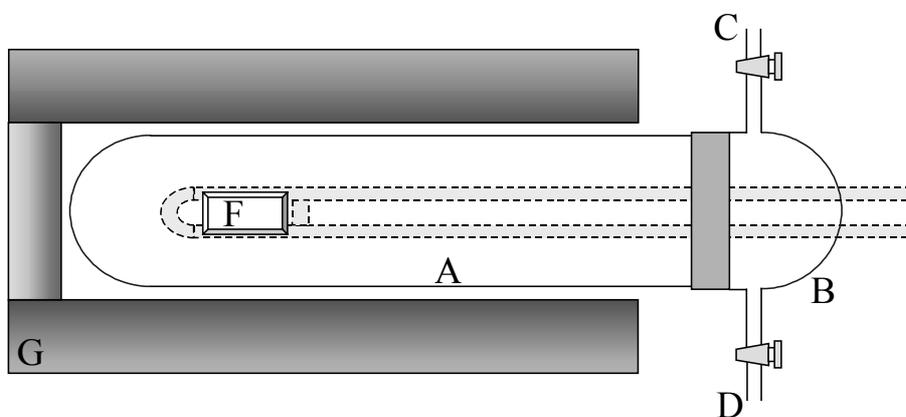


Abbildung 3.11: Schematische Darstellung der Versuchsanordnung für die Umsetzung von  $\text{CaSi}_2$ -Einkristallen mit  $\text{NH}_4\text{Br}$  unter Inertgasatmosphäre (Vertikaler Klapprohrrofen LMK 1100-70-500-I-P16 Fa. HTM REETZ). *oben*: Präparation der  $\text{CaSi}_2$ -Kristalle durch Aufsublimation von  $\text{NH}_4\text{Br}$  im Vakuum bei  $250^\circ\text{C}$ ; *unten*: Umsetzung der vorpräparierten Kristalle bei  $350^\circ\text{C}$  unter Argon-Atmosphäre (Tiegel E verbleibt im Ofen).

Die folgende chemische Reaktion kann mit der Apparatur, wie in Abbildung 3.11 unten dargestellt, unter Argon durchgeführt werden. Als Tiegelmateriale wurde (vgl. Kapitel 3.3) Niob verwendet. Mit dem hier beschriebenen Verfahren ist es möglich,

einen Reaktanden der Festkörperreaktion unter Inertgas-Atmosphäre auf den zweiten Reaktanden (in Form von Kristallen) zu sublimieren und die so präparierten Kristalle im Sinne der topotaktischen Festkörperreaktion umzusetzen. Mögliche Verunreinigungen im System in Form von Sauerstoff können durch die Kombination von Sublimation und Reaktion in einer Apparatur mit diesem Verfahren minimiert werden.

Tabelle 3.12: Typische Reaktionsführung bei der Umsetzung von mit Ammoniumbromid präparierten  $\text{CaSi}_2$ -Kristallen.

Segment	Temperaturrampe/Haltetemperatur ( $^{\circ}\text{C}$ )	Zeit (h)	Medium
1	RT $\rightarrow$ 350	12	Argon oder Stickstoff
2	350	12	Argon oder Stickstoff
3	350 $\rightarrow$ 20	1	Argon oder Stickstoff

Kristall und Bruchfläche eines auf diesem Wege vorpräparierten  $\text{CaSi}_2$ -Kristalls sind in Abbildung 3.12 dargestellt.

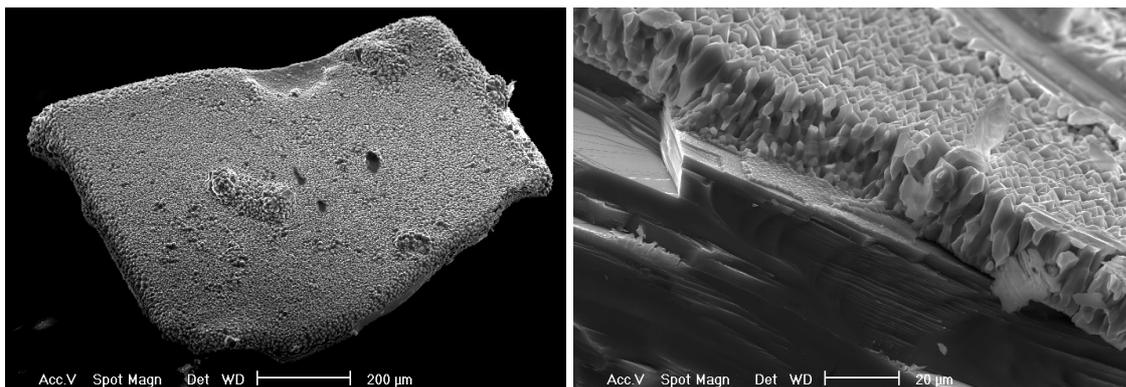
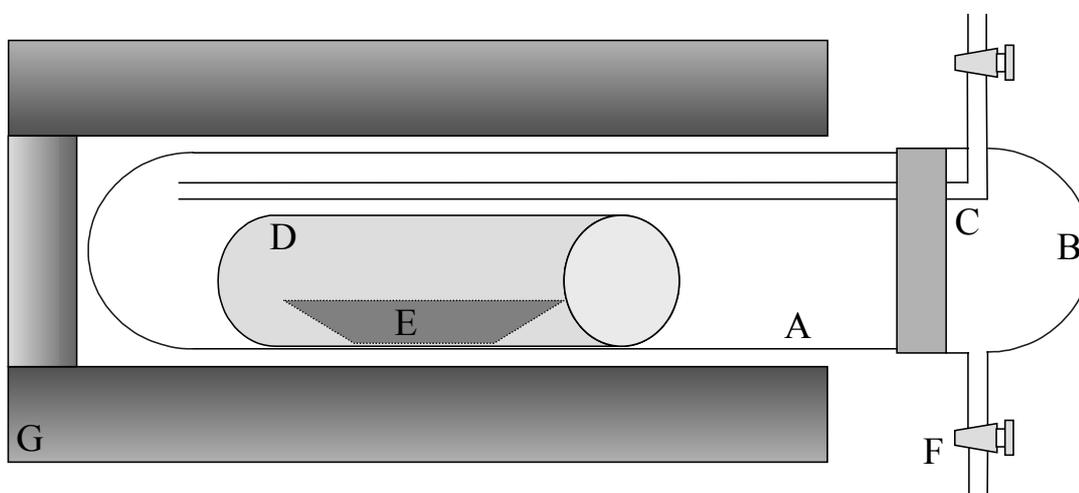


Abbildung 3.12: REM-Aufnahme eines  $\text{CaSi}_2$ -Kristalls mit aufsublimiertem  $\text{NH}_4\text{Br}$  (links) und Bruchfläche (rechts) eines solchen Kristalls vor der Reaktion.

### 3.7 Reaktionen von Calciumdisilicid mit Ammoniak

In der Literatur (s. Kapitel 2.2 bzw. [13]) wird bei der Reaktion von Calciumdisilicid mit Ammoniumbromid zunächst von der Dissoziation des Ammoniumbromids in HBr und  $\text{NH}_3$  ausgegangen. Versuche zur Umsetzung von  $\text{CaSi}_2$  mit strömendem  $\text{NH}_3$  wurden durchgeführt, um Aussagen über die Reaktivität des Calciumdisilicids gegenüber Ammoniak treffen zu können.

In einer in Abbildung 3.13 dargestellten Strömungsapparatur sind Versuche zur Reaktion von Calciumdisilicid mit Ammoniak durchgeführt worden. Sowohl pulverförmige Proben als auch Einkristalle (s. Kapitel 3.2.2, Kantenlänge 0,1 - 0,5 mm) von  $\text{CaSi}_2$  wurden in Korund-Schiffchen umgesetzt. Die Reaktionszeit betrug bei einer Temperatur von  $800^\circ\text{C}$  maximal 2 Wochen. Beim Abkühlen wurde die Apparatur mit Argon gespült, bis an der Gasableitung (F) mit pH-Indikatorpapier kein Ammoniak mehr nachgewiesen werden konnte.



- |  |                         |
|--|-------------------------|
| A) Quarzglasrohr                         | E) Reaktionsschiffchen  |
| B) Quarzglaskopf                         | F) Gasableitung         |
| C) Gaseinleitung $\text{NH}_3/\text{Ar}$ | G) Rohrofen, horizontal |
| D) Cu-Schutzrohr                         |                         |

Abbildung 3.13: Apparatur zur Umsetzung von  $\text{CaSi}_2$  mit  $\text{NH}_3$  (Vertikaler Klapprohröfen LMK 1100-70-500-I-P16 Fa. REETZ).

## 4 Ergebnisse

Die im Laufe dieser Arbeit gewonnenen Informationen über das aus der topotaktischen Reaktion von Calciumdisilicid mit Ammoniumbromid gewonnene Siliciumsubnitrid stehen teilweise im Widerspruch zur Arbeit von Hengge [13], die in Kapitel 2.2 vorgestellt wurde. Auf diese Unterschiede wird bei der Vorstellung der Ergebnisse in einigen Fällen direkt eingegangen, eine abschließende Diskussion erfolgt in Kapitel 5.1.

Aus der Umsetzung der gemäß Kapitel 3.2.2 und 3.2.3 synthetisierten und charakterisierten Edukte Calciumdisilicid und Ammoniumbromid im molaren Verhältnis 1 : 2 resultiert ein festes braunes Reaktionsprodukt, welches an Luft sofort "partiell zerfließt" und eine braune Suspension bildet. Überschüssiges Ammoniumbromid sublimiert aus dem Reaktionsgemisch ab; eine Reaktion zu Siliciumnitrid wurde selbst bei 3fachem Überschuss ( $\hat{=}$  berechneten molaren Verhältnis zur Bildung von  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) an  $\text{NH}_4\text{Br}$  nicht beobachtet. Größere Stücke oder Kristalle des festen Reaktionsproduktes (im Folgenden Rohprodukt) sind sehr empfindlich gegenüber mechanischer Belastung und weisen eine makroskopisch erkennbare, schichtartige Morphologie (Abbildung 4.1) auf. Eine perfekte Spaltbarkeit parallel zu den Schichten ist zu beobachten. Feine Pulver neigen stark zu elektrostatischer Aufladung.

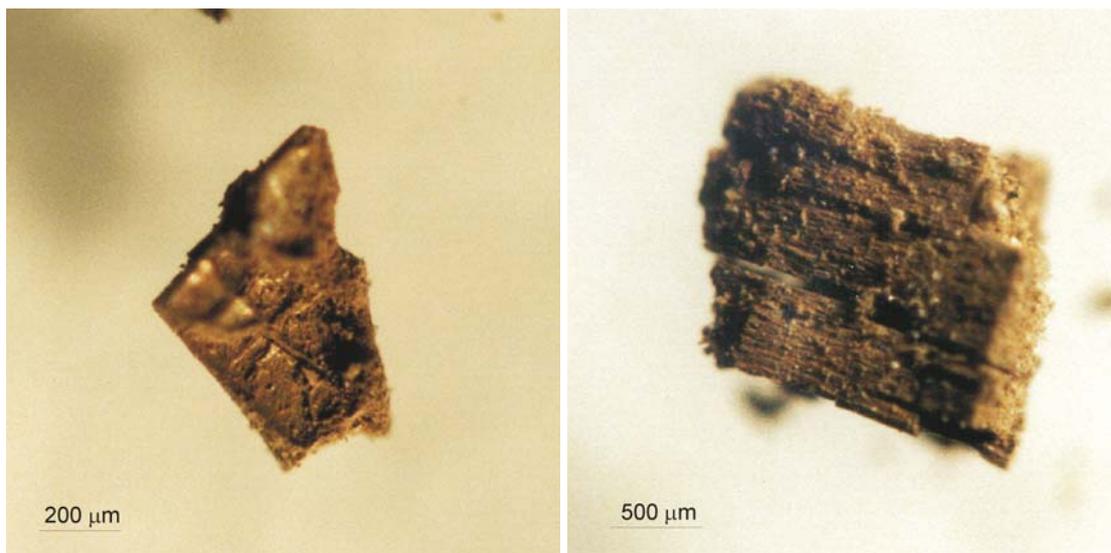
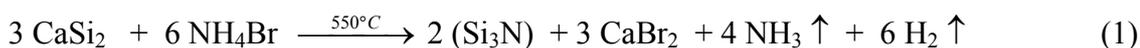
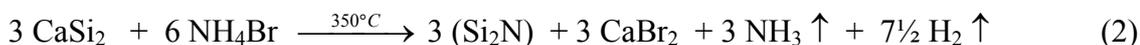


Abbildung 4.1: Lichtmikroskopische Aufnahmen größerer Stücke des festen Reaktionsproduktes mit lamellenartiger Morphologie.

## 4.1 Chemische Analysen

### 4.1.1 Chemische Analysen der festen Reaktionsprodukte

Anhand der vorliegenden Ergebnisse von chemischen Analysen des Rohprodukts (Tabelle 4.1) kann die chemische Reaktion von Calciumdisilicid mit Ammoniumbromid zu einem Siliciumsubnitrid der Summenformel  $\text{Si}_2\text{N}$  mit der folgenden Reaktionsgleichung (2) beschrieben werden. Diese unterscheidet sich von der Reaktionsgleichung (1) nach Hengge (s. Kapitel 1, [13]) auf der Seite der Reaktionsprodukte:



Aufgrund der Resultate der DTA/TG-Untersuchungen (Kapitel 4.2) wurde die Reaktionstemperatur im Vergleich zu den früheren Arbeiten [13][14] auf  $350^\circ\text{C}$  gesenkt, die chemische Reaktion ist bei einer Maximaltemperatur von  $350^\circ\text{C}$  abgeschlossen. Die Ergebnisse der chemischen Analysen der festen Reaktionsprodukte, dargestellt bei  $T = 350^\circ\text{C}$  bzw.  $550^\circ\text{C}$  (gleiches Temperaturprogramm), sind identisch.

Tabelle 4.1: Ergebnisse der chemischen Analysen des Rohprodukts und Vergleich mit berechneten Werten nach Reaktionsgleichung (1) bzw. (2).

Element	Rohprodukt		berechnet für $(\text{Si}_2\text{N}) \cdot \text{CaBr}_2$ nach Gl. (2)		berechnet für $(\text{Si}_3\text{N}) \cdot \text{CaBr}_2$ nach Gl. (1)	
	Masse - %	Atom - %	Masse - %	Atom - %	Masse - %	Atom - %
Si	$19,1 \pm 0,45$	$31,3 \pm 0,73$	20,75	33,3	21,1	35,3
Ca	$14,3 \pm 0,27$	$16,5 \pm 0,31$	14,8	16,7	15,1	17,6
Br <sup>*</sup>	61,6	35,5	59,25	33,3	60,3	35,3
N	$4,9 \pm 0,4$	$16,1 \pm 1,31$	5,2	16,7	3,5	11,8
O	$0,2 \pm 0,07$	$0,58 \pm 0,02$				

\* Differenz zu 100 %

Im Unterschied zu früheren Arbeiten [13][14] wurde im Rahmen dieser Untersuchungen der Sauerstoffgehalt der Proben analysiert, da dieser einen entscheidenden Einfluss auf die tatsächliche Summenformel des Siliciumsubnitrids hat. Für die Analysenergebnisse der Reaktionsprodukte sind von Hengge [13] keine Fehler angegeben worden. Ein möglicher Sauerstoffgehalt wird nicht berücksichtigt. Vergleichend dazu sind die Analysenergebnisse eines Reaktionsproduktes sowohl aus kommerziell erhältlichen als auch aus den gemäß Kapitel 3.2 hergestellten Edukten hoher Reinheit in Tabelle 4.2 dargestellt. Eine Diskussion des Wasserstoff-Gehaltes in den Proben folgt in Kapitel 4.1.3 im Vergleich mit den aufgearbeiteten Reaktionsprodukten.

Tabelle 4.2: Vergleich der Ergebnisse der chemischen Analysen von Rohprodukten mit hohem (aus kommerziell erhältlichen Edukten) und geringem (s. Kapitel 3.2.2 und 3.2.3) Sauerstoff-Gehalt.

Element	Rohprodukt (Si <sub>2</sub> N)·CaBr <sub>2</sub> aus selbst synthetisierten Edukten		Rohprodukt (Si <sub>3</sub> N)·CaBr <sub>2</sub> mit Sauerstoff aus kommerz. Edukten (s. Kap. 3.2.1)	
	Masse - %	Atom - %	Masse - %	Atom - %
Si	19,1 ± 0,45	31,3 ± 0,73	19,0 ± 0,9	31,6 ± 1,5
Ca	14,3 ± 0,27	16,5 ± 0,31	15,0 ± 0,2	17,4 ± 0,2
Br*	61,6	35,5	61,2	35,6
N	4,9 ± 0,4	16,1 ± 1,31	3,4 ± 0,3	11,3 ± 1,0
O	0,2 ± 0,07	0,58 ± 0,02	1,4 ± 0,2	4,1 ± 0,6
Si/N ≅ Si <sub>x</sub> NO <sub>y</sub>	1,94 ± 0,2 ≅ Si <sub>2</sub> NO <sub>0,036</sub>		2,8 ± 0,4 ≅ Si <sub>3</sub> NO <sub>0,4</sub>	

\* Differenz zu 100 %

Anhand der chemischen Analysen ist die Bedeutung der quantitativen Bestimmung des Sauerstoff-Gehaltes der festen Reaktionsprodukte erkennbar, da dieser sich entscheidend auf das rechnerische Verhältnis von Silicium zu Stickstoff auswirkt (bei

konstanten Werten der anderen Elemente). EDXS-Analysen (Kapitel 4.5) bestätigen qualitativ die in Tabelle 4.2 aufgeführten Ergebnisse. Das molare Verhältnis der schwereren Elemente Ca : Si : Br entspricht dem berechneten molaren Verhältnis 1 : 2 : 2. Der Fehler des molaren Verhältnisses Si : N wurde als Maximalfehler aus den Standardabweichungen der Elemente berechnet:

$$\Delta r_{\text{Si/N}} = \Delta X_{\text{Si}} \cdot r_{\text{Si/N}} + \Delta X_{\text{N}} \cdot r_{\text{Si/N}}$$

$r_{\text{Si/N}}$  - molares Verhältnis Si/N;  $\Delta X_{\text{Si}}$  bzw.  $\Delta X_{\text{N}}$  - Standardabweichung des Si- bzw. N-Gehaltes;

$\Delta r_{\text{Si/N}}$  - Standardabweichung des molaren Verhältnisses Si/N.

#### 4.1.2 Aufarbeitung der festen Reaktionsprodukte

Versuche zur Abtrennung des Calciumbromids vom Siliciumsubnitrid wurden nach den früheren Arbeiten [13][14] durch Extraktion des Rohprodukts mit Aceton durchgeführt. Eine quantitative Trennung der festen Komponenten ist nicht gelungen, ein Rest  $\text{CaBr}_2$  von ~13 mol-% [14] bis ~23 mol-% [13] blieb stets im festen Reaktionsprodukt zurück.

Aus diesem Grunde wurde versucht, verschiedene Methoden zur Aufarbeitung des festen Reaktionsproduktes anzuwenden. Die folgenden zwei Punkte mussten dabei besonders beachtet werden:

- I) Thermische Umwandlungen des Siliciumsubnitrids bei höheren Temperaturen (s. Kapitel 4.2).
- II) Kontamination der Verbindung mit Sauerstoff und Kohlenstoff aus den verwendeten Lösungsmitteln.

Die Ergebnisse der chemischen Analysen der mittels Extraktion oder Sublimation aufgearbeiteten festen Reaktionsprodukte unterscheiden sich je nach Verfahren und werden im Folgenden diskutiert.

Für die Aufarbeitung des Rohprodukts durch Extraktion wurden Aceton oder Ethanol eingesetzt. Die chemische Zusammensetzung der Proben bezüglich der Elemente N, Si, Ca und Br ist unabhängig von den beiden verwendeten Lösungsmitteln, die Verunreinigungen durch Sauerstoff und Kohlenstoff sind im Falle von Ethanol jedoch etwas höher (Tabelle 4.3). Nach etwa 8 Stunden Extraktion war bei beiden

Lösungsmitteln anhand chemischer bzw. EDXS-Analysen keine Änderung der Restgehalte  $\text{CaBr}_2$  im Siliciumsubnitrid mehr feststellbar. Durch den durch die Schlenkfritte und die Probe strömenden Lösungsmitteldampf (s. Abbildung 3.8) ist eine optimale Aufwirbelung und damit eine große Oberfläche der Probe während der kontinuierlichen Extraktion verbunden.

Tabelle 4.3: Vergleich der Ergebnisse von chemischen bzw. EDXS-Analysen des Feststoffes nach der Extraktion (8 Std.) mit Aceton oder Ethanol.

Lösungsmittel	Si/Ca/Br-Verhältnis (EDXS)	N/O-Gehalt (Masse %) (chem. Analyse)	C-Gehalt (Masse %) (chem. Analyse)
EtOH	84/6/10	$13,8 \pm 0,4/5,0 \pm 0,1$	$1,05 \pm 0,04$
Aceton	85/3/11	$13,9 \pm 0,2/3,4 \pm 0,2$	$0,33 \pm 0,1$

Die molaren Verhältnisse  $\text{Ca} : \text{Br}$  ergeben sich nach den EDXS-Analysen nicht genau zu  $1 : 2$  (Tabelle 4.3), liegen aber bei beiden Lösungsmitteln in ähnlichen Konzentrationsbereichen. Die Ergebnisse der chemischen Analysen (Tabelle 4.4) des extrahierten Siliciumsubnitrids belegen ein konstantes  $\text{Si} : \text{N}$ -Verhältnis von  $2 : 1$ , wobei durch das Lösungsmittel Verunreinigungen eingebracht werden ( $\text{Si}_2\text{N} : \text{O} \cong 1 : 0,2$ ).

Das Verhältnis  $\text{Si}_2\text{N} : \text{CaBr}_2$  wurde nach chemischen Analysen bestimmt (Tabelle 4.4); das nach der Extraktion mit Aceton erhaltene Reaktionsprodukt lässt sich anhand dieser Daten wie folgt beschreiben:  $(\text{Si}_2\text{N}) \cdot (\text{CaBr}_2)_{0,09}$ . Auf den höheren Bromgehalt bezüglich Calciumbromid – das  $\text{Ca} : \text{Br}$ -Verhältnis ergibt sich zu  $1 : 3$  – wird in Kapitel 4.5 genauer eingegangen.

Zur Aufarbeitung der Proben für die in den folgenden Kapiteln beschriebenen Ergebnisse wurde Aceton verwendet, da die Kontamination dieser Proben mit Verunreinigungen am geringsten ist.

Tabelle 4.4: Ergebnisse der chemischen Analyse des mit Aceton extrahierten Reaktionsproduktes.

Element	extrahiertes Produkt		berechnet für (Si <sub>2</sub> N)
	Masse - %	Atom - %	Atom - %
Si	56,1 ± 1,4	55,9 ± 1,4	66,7
Ca	3,6 ± 0,2	2,5 ± 0,14	
Br <sup>*</sup>	22,7	7,8	
N	13,9 ± 0,2	27,9 ± 0,4	33,3
O	3,4 ± 0,2	5,8 ± 0,3	
Si/N		2,01 ± 0,08	2,0

\* Differenz zu 100 %

Durch die thermische Sublimation des Calciumbromids im Vakuum sollten Verunreinigungen der Probe durch Lösungsmittel (s. voriger Abschnitt) vermieden werden. Als maximale Temperatur wurde 800°C gewählt, um sicherzustellen, dass keine strukturellen Umwandlungen des Siliciumsubnitrids stattfinden. In diesem Temperaturbereich sind keine thermogravimetrischen Effekte zu verzeichnen (s. Kapitel 4.2) und Calciumbromid liegt im flüssigen Zustand vor. Bei höheren Temperaturen ließen sich erste Beugungsreflexe von Umwandlungsprodukten röntgenografisch nachweisen (Kapitel 4.2 und 4.7). Unter den angegebenen Bedingungen (5 Tage bei 800°C, 10<sup>-5</sup> mbar) ist bei Verwendung der Quarzglasapparatur (Abbildung 3.9) trotz sorgfältiger Präparation unter Inertgas Sauerstoff (~3-4%) in den Proben nachzuweisen. Wurde stattdessen eine Edelstahl-Apparatur verwendet, greift das bei dieser Temperatur sehr aggressive Calciumbromid das Metall an und die Proben werden mit Eisen kontaminiert. Bei diesen Versuchen zur Sublimation des CaBr<sub>2</sub> ließ sich neben den beschriebenen Verunreinigungen stets ein Restgehalt Calciumbromid, quantitativ vergleichbar mit den extrahierten Proben, nachweisen. Aufgrund dieser Befunde ist die Aufarbeitung des Rohprodukts über die Sublimation nicht weiter verfolgt worden.

### 4.1.3 Wasserstoffanalysen an den festen Reaktionsprodukten

Die Wasserstoffanalysen der festen Reaktionsprodukte deuten auf starke Inhomogenität der Proben; die Streuung der Messwerte beträgt je nach Messung ca. 20%. Der Wasserstoff-Gehalt der Rohprodukte wurde zunächst quantitativ in Abhängigkeit von der Behandlung der Probe (Temperatur und Dauer des Temperns unter Vakuum) bestimmt (Abbildung 4.2), um den Einfluss dieser Parameter optimieren zu können und einen Vergleich zu den früheren Arbeiten [13][14] zu gewinnen.

Wird die Reaktion bei einer Maximaltemperatur von 350°C durchgeführt, ist ein hoher Wasserstoff-Gehalt von etwa 2500 ppm zu beobachten. Wird das feste Reaktionsprodukt in 30 min auf 500°C erwärmt, sinkt der Gehalt an Wasserstoff auf etwa ein Drittel (~900 ppm). Durch eine Behandlung der Proben bei dieser Temperatur im Vakuum resultiert ein minimaler Gehalt von etwa 430 ppm Wasserstoff.

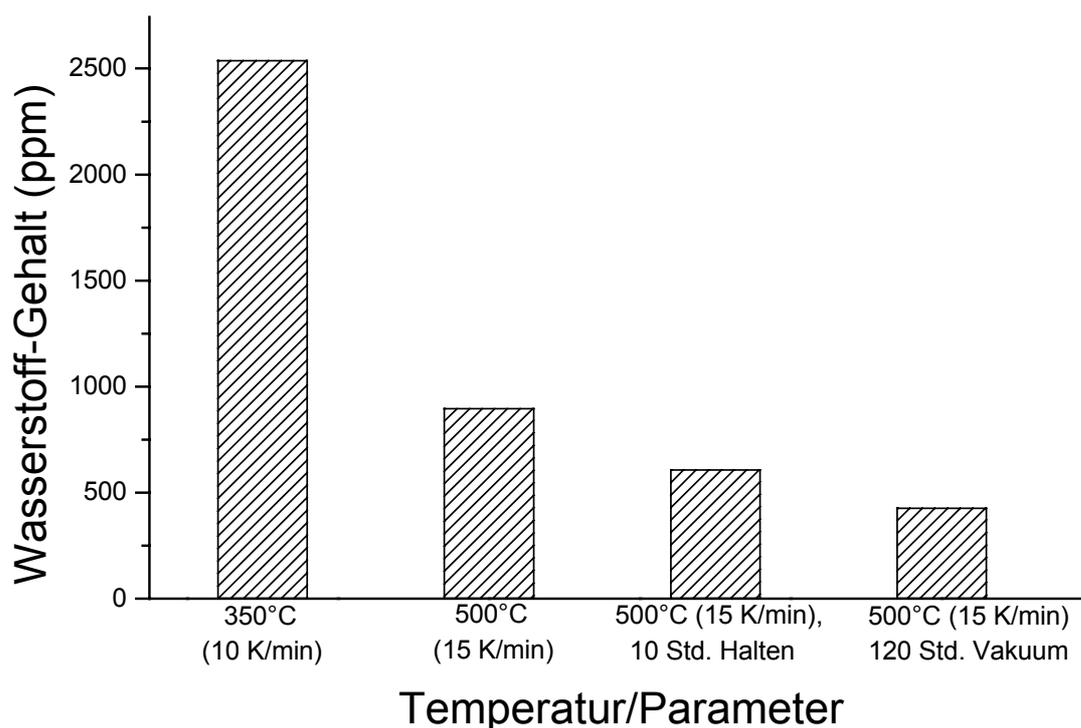


Abbildung 4.2: Wasserstoff-Gehalt der Rohprodukte aus der Umsetzung von  $\text{CaSi}_2$  mit  $\text{NH}_4\text{Br}$  bei unterschiedlicher Probenbehandlung.

Mit Aceton extrahierte Proben des Siliciumsubnitrids enthalten nach der Trocknung im Vakuum ( $\sim 10^{-5}$  mbar, 100°C) noch etwa 650 ppm Wasserstoff.

Zur qualitativen Charakterisierung des in den Proben enthaltenen Wasserstoffs (Art der Bindung) wurden die Untersuchungen am H-Analysator unter Verwendung verschiedener Heizprogramme durchgeführt (kontrolliertes Aufheizen der Proben, Abbildung 4.3).

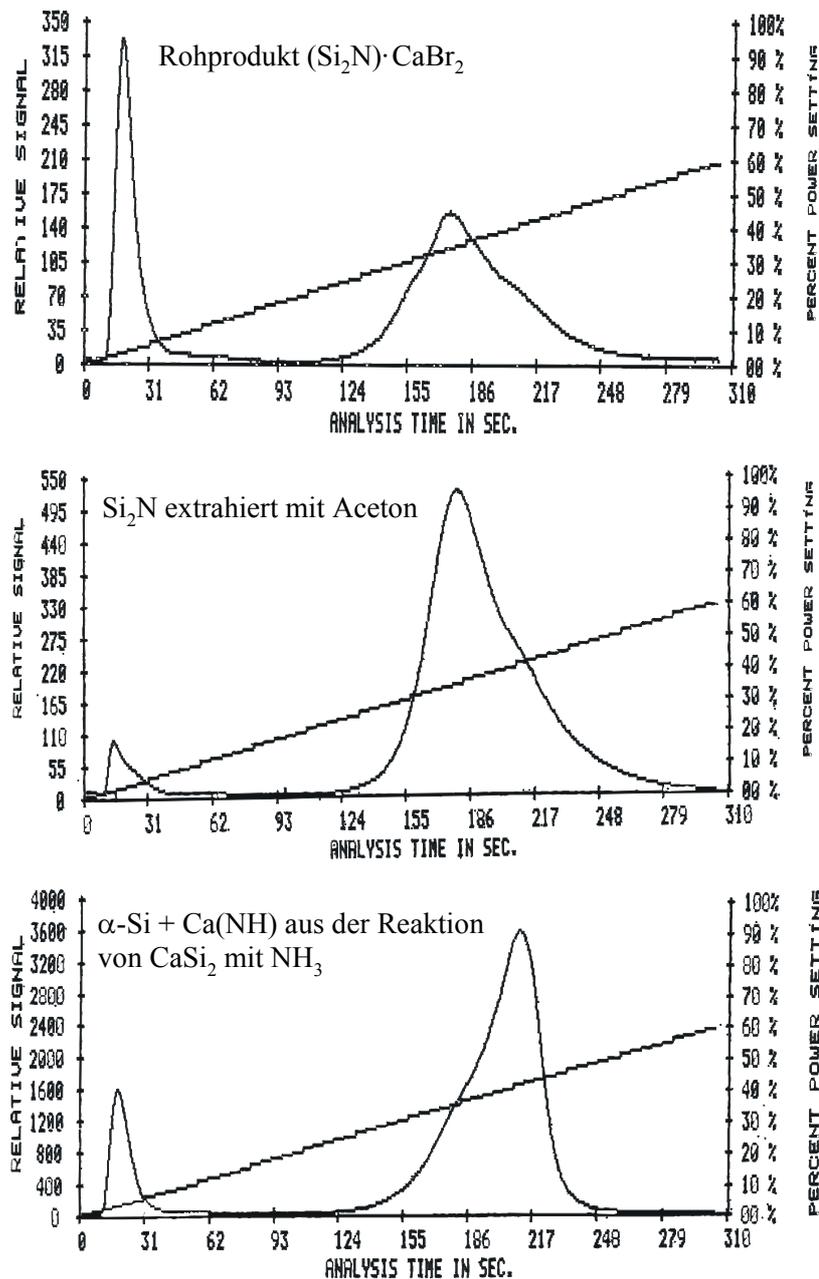


Abbildung 4.3: Gaschromatogramme der Wasserstoff-Analysen des Rohprodukts (oben), eines mit Aceton extrahierten Produkts (Mitte) und eines Reaktionsproduktes Si/Ca(NH) aus der Umsetzung von CaSi<sub>2</sub> mit NH<sub>3</sub> (unten; s. Kapitel 4.7.2). Die Umrechnung der Heizleistung (rechte Ordinatenachse) in die Temperatur erfolgte mittels Kalibriergerade.

Die Gaschromatogramme (Abbildung 4.3) wurden qualitativ und quantitativ ausgewertet; die Umrechnung der Heizleistung in die Temperatur erfolgte dabei über eine Kalibrierkurve. Nach den Ergebnissen lässt sich grundsätzlich zwischen zwei unterschiedlich gebundenen Wasserstoff-Spezies differenzieren:

- I) relativ leicht flüchtiger Wasserstoff, Reste  $H_2/NH_3$  bzw. Lösungsmittel
- II) fest gebundener Wasserstoff, welcher erst bei hohen Temperaturen freigesetzt wird.

Im Rohprodukt unterliegt die Intensität des ersten Peaks (Abbildung 4.3 oben) aufgrund von Inhomogenität großen Schwankungen und ist quantitativ schlecht auszuwerten. Die Wasserstoff-Werte des ersten Peaks von 4 unabhängigen Messungen einer Probe schwankten zwischen 100 - 250 ppm; die Ofentemperatur im Analysator liegt in diesem Bereich bei der Starttemperatur der Messung von etwa 1100 - 1200°C. Die Integration des zweiten Signals ( $T \sim 1550^\circ C$ ) ergibt einen Wert von  $270 \pm 20$  ppm Wasserstoff. Anhand dieses Wertes berechnet sich, zusammen mit den Analysenwerten von Silicium und Stickstoff im Rohprodukt (Tabelle 4.1), das Verhältnis  $Si_2N : H$  zu 1 : 0,08.

Das Gaschromatogramm der Wasserstoffanalyse des mit Aceton extrahierten Reaktionsproduktes (Abbildung 4.3 Mitte) weist im vorderen Bereich ein schwaches Signal ( $22 \pm 8$  ppm) auf, welches Wasserstoff aus noch anhaftendem Lösungsmittel zugeordnet werden kann. Die Ofentemperatur im Analysator beträgt auch in diesem Bereich 1100 - 1200°C. Ein zweites Signal tritt im Vergleich zum Rohprodukt bei ähnlicher Temperatur ( $\sim 1500^\circ C$ ) auf, jedoch mit höherer Intensität ( $655 \pm 42$  ppm). Das Verhältnis  $Si_2N : H$  berechnet sich, zusammen mit den Analysenwerten von Silicium und Stickstoff im extrahierten Produkt (Tabelle 4.4), hier zu 1 : 0,065. Die unterschiedlichen Intensitäten der Peaks bei höherer Temperatur (2. Signal in Abbildung 4.3 oben und Mitte) entstehen dadurch, dass der Wasserstoffgehalt bezogen auf die Einwaage analysiert wird und das Rohprodukt bezüglich der Einwaage weniger  $Si_2N$  enthält als das extrahierte Reaktionsprodukt.

In Abbildung 4.3 unten ist zum Vergleich der Peaklagen ein Gaschromatogramm der Wasserstoffanalyse des Reaktionsproduktes aus der Umsetzung von  $CaSi_2$  mit Ammoniak dargestellt ( $\rightarrow Ca(NH)$  und  $\alpha$ -Silicium, s. Kapitel 4.7.2). Die Lage des

ersten Signals ist vergleichbar mit der des Rohproduktes, es könnte sich demzufolge in beiden Fällen um Ammoniak (Reaktand bzw. Reaktionsprodukt) handeln. Das zweite Signal liegt in einem ähnlichen Temperaturbereich wie bei den untersuchten Reaktionsprodukten und ist zu höherer Temperatur (1620°C) verschoben. Da eine N–H-Bindung im Calciumimid etwas stärker ist als eine N–H-Bindung einer terminalen N–H<sub>x</sub>-Gruppe am Silicium (stärkere kovalente Si–N-Bindung), kann man aus diesen Untersuchungen schließen, dass der noch in den Proben enthaltene Wasserstoff an Stickstoff gebunden ist. Eine geeignete feste Referenzsubstanz mit definierten Si–H-Bindungen konnte nicht gefunden werden.

Nach den Ergebnissen der chemischen Analysen konnte für das Siliciumsubnitrid die Summenformel Si<sub>2</sub>N gefunden werden und ein bezüglich des Siliciumsubnitrids relativ konstanter Wasserstoff-Gehalt von Si<sub>2</sub>N : H = 1 : 0,07(1) bestimmt werden. Dieser Wasserstoff ist sowohl im Rohprodukt als auch im extrahierten Reaktionsprodukt mit vergleichbarer Bindungsstärke nachzuweisen.

Eine Aufarbeitung des festen Reaktionsproduktes mit Wasser ist nicht möglich, da schon nach kurzer Extraktionszeit ein hoher Sauerstoffgehalt (>10% Masse) in den Proben nachgewiesen werden konnte.

Chemische Analysen von Reaktionsprodukten aus der Umsetzung von Calciumdisilicid mit Ammoniak wurden nicht quantitativ ausgewertet, da sich nach röntgenografischen Untersuchungen (Kapitel 4.7.2) das Calciumdisilicid nicht vollständig umgesetzt hatte.

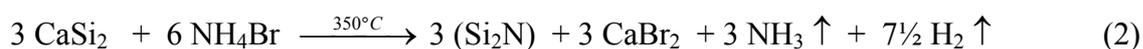
## 4.2 Thermische Analysen

Differenz-thermoanalytische (DTA) und thermogravimetrische (TG) Untersuchungen wurden angefertigt, um den Reaktionsverlauf, Phasenumwandlungen und mögliche thermische Abbauprodukte charakterisieren zu können. Im ersten Teil der Ergebnisse wird der vollständige Reaktionsablauf einschließlich thermischer Zersetzungsprodukte untersucht und beschrieben, danach folgt im zweiten Teil die Beschreibung des thermischen Verhaltens der aufgearbeiteten Reaktionsprodukte. Alle Proben wurden mit 5 K/min bis 1500°C aufgeheizt, 2 Stunden isotherm gehalten und anschließend mit 5 K/min abgekühlt. Für die Messungen unter dynamischer Argon- oder Stickstoff-

Atmosphäre wurde ein Gasstrom von 75 mL/min angewendet und jeweils eine Korrekturmessung mit leerem Tiegel durchgeführt.

#### 4.2.1 Untersuchungen zum Reaktionsverlauf

Zur Untersuchung der topotaktischen Reaktion wurden Calciumdisilicid und Ammoniumbromid entsprechend der Reaktionsgleichung (2) im molaren Verhältnis 1 : 2 miteinander vermahlen und etwa 50 mg des Gemisches in Korundtiegel eingewogen. Das Ergebnis der DTA/TG-Messung unter dynamischer Argon-Atmosphäre ist in Abbildung 4.4 dargestellt und anschließend (Tabelle 4.5) beschrieben. Eine analoge Messung wurde unter dynamischer Stickstoff-Atmosphäre durchgeführt (Abbildung 4.5 und Tabelle 4.6). In beiden Messdiagrammen ist erkennbar, dass die chemische Reaktion von Calciumdisilicid mit Ammoniumbromid bei etwa 165°C beginnt und bei 330°C beendet ist. Die Reaktion von Calciumdisilicid mit Ammoniumbromid ist exotherm, mit einem Maximum bei ~250°C. Der endotherme Peak bei 164°C kann der Phasenumwandlung des Ammoniumbromids von einer kubisch primitiven (CsCl-Typ) in eine kubisch flächenzentrierte (NaCl-Typ) Kristallstruktur [104] zugeordnet werden und ist mit den röntgenografischen Untersuchungen (Kapitel 4.7.1) konsistent.



Im Temperaturbereich bis ~900°C sind keine signifikanten Unterschiede zwischen der Reaktion unter Argon- oder Stickstoff-Atmosphäre zu verzeichnen. Der Masseverlust während der Reaktion erfolgt in 2 Stufen, jedoch unterliegt der Masseverlust der beiden Stufen Schwankungen von etwa 2% bezüglich der Einwaage (aus Vergleichsmessungen). Nach Reaktionsgleichung (2) handelt es sich bei diesen beiden Stufen um die gasförmigen Reaktionsprodukte NH<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>, quantitativ lassen sich jedoch keine Zuordnungen treffen. Entsprechend Gleichung (2) ist das Masse-Verhältnis NH<sub>3</sub> : H<sub>2</sub> = 3,4 : 1. Der im Vergleich zum berechneten Wert (s. Tabelle 4.5 bzw. Tabelle 4.6) geringfügig höher liegende Masseverlust sollte auf eine nicht vollständige Reaktion des Ammoniumbromids zurückzuführen sein.

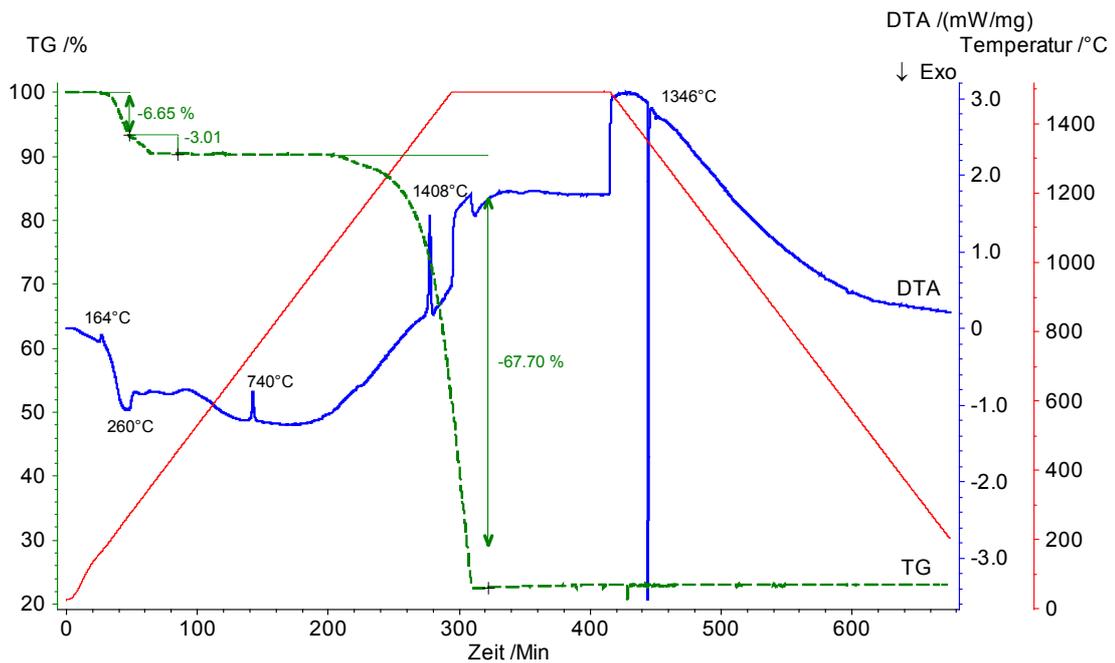


Abbildung 4.4: DTA/TG-Diagramm der Reaktion von  $\text{CaSi}_2$  mit  $\text{NH}_4\text{Br}$  im molaren Verhältnis 1:2 in dynamischer Argon-Atmosphäre (Erläuterungen in Tabelle 4.5). Heiz-/Abkühlrate: 5 K/min,  $T_{\text{max}} = 1500^\circ\text{C}$

Tabelle 4.5: Ergebnisse der thermoanalytischen Untersuchungen in dynamischer Argon-Atmosphäre. Die berechneten Werte basieren auf Reaktionsgleichung (2).

Temperatur	DTA-Effekt	TG-Effekt	Beschreibung
159°C (onset)	endotherm	---	Phasenumwandlung $\text{NH}_4\text{Br}$
ab 164°C, bis ~330°C 260°C (Maximum)	exotherm	-6,7%   $\Sigma$ berechn.: -7,6% -3,0%	$\text{NH}_3$ und $\text{H}_2$
735°C (onset)	endotherm	---	Smp. $\text{CaBr}_2$ (Lit.: 742°C [78])
ab ~900°C		-67,7%   berechn.: -68,5%	Sublimation von $\text{CaBr}_2$
1402°C (onset)	endotherm	---	Smp. Si (Lit.: 1414°C [78])
1347°C (onset)	exotherm	---	Kristallisation Si

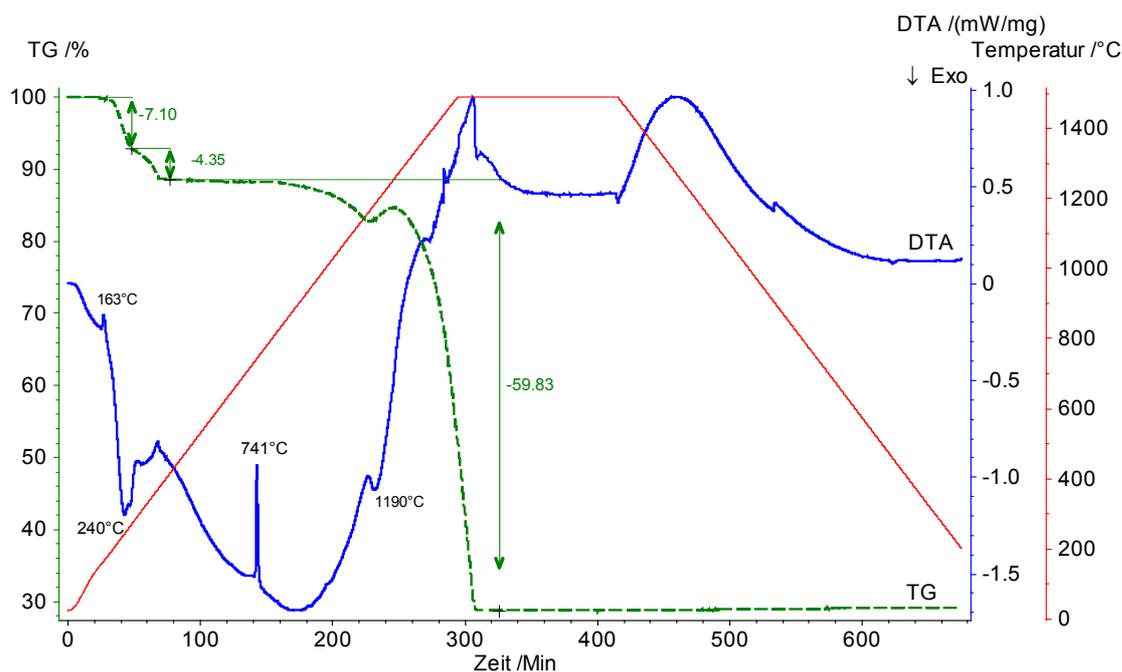


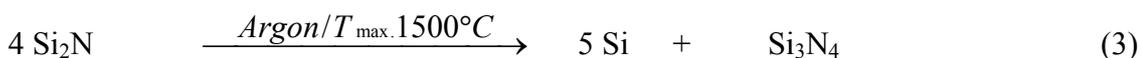
Abbildung 4.5: DTA/TG-Diagramm der Reaktion von  $\text{CaSi}_2$  mit  $\text{NH}_4\text{Br}$  im molaren Verhältnis 1:2 in dynamischer Stickstoff-Atmosphäre (Erläuterungen in Tabelle 4.6). Heiz-/Abkühlrate: 5 K/min,  $T_{\text{max}} = 1500^\circ\text{C}$

Tabelle 4.6: Ergebnisse der thermoanalytischen Untersuchungen in dynamischer Stickstoff-Atmosphäre. Die berechneten Werte basieren auf Reaktionsgleichung (2) und (4).

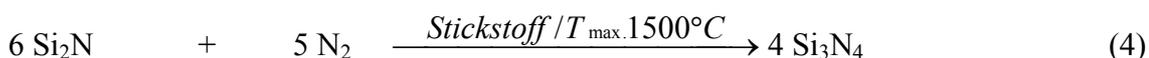
Temperatur	DTA-Effekt	TG-Effekt		Beschreibung
158°C (onset)	endotherm	---		Phasenumwandlung $\text{NH}_4\text{Br}$
ab 163°C, bis ~330°C 240°C (Maximum)	exotherm	-7,1% -4,4%	$\Sigma$ berechn.: -7,6%	$\text{NH}_3$ und $\text{H}_2$
734°C (onset)	endotherm	---		Smp. $\text{CaBr}_2$ (Lit.: 742°C [78])
ab ~880°C	endotherm	-59,8%	-68,5% (ber.)	Sublimation $\text{CaBr}_2$
1190°C	exotherm		+ 8,0% (ber.) $\Sigma$ ber.: -60,5%	Nitridierung von Si

Im weiteren Verlauf der DTA/TG-Messungen bei Temperaturen oberhalb 330°C kann sowohl unter Argon- als auch unter Stickstoff-Atmosphäre zunächst bei 740°C der Schmelzpunkt von Calciumbromid (endothermer Effekt) beobachtet werden. Ab etwa 900°C beginnt ein Masseverlust, welcher etwa dem berechneten Gehalt an CaBr<sub>2</sub> in den Proben entspricht (s. Tabelle 4.5 bzw. Tabelle 4.6). Nach EDXS-Analysen der Proben nach den Messungen (Argon- und Stickstoff-Atmosphäre) ist der Restgehalt Calciumbromid kleiner 2 mol-%.

Unter dynamischer Argon-Atmosphäre wird bei 1400°C der eutektische Punkt im Zweistoffsystem Si/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (Abbildung 2.11) erreicht und das Siliciumsubnitrid disproportioniert (Reaktionsgleichung 3) nach röntgenografischen Untersuchungen – durchgeführt im Anschluss an die Messung – in  $\alpha$ -Silicium und  $\alpha$ -/ $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (Abbildung 4.7 oben). In der DTA-Kurve kann beim Abkühlen der exotherme Peak bei 1346°C der Kristallisation des Siliciums zugeordnet werden.



Unter dynamischer Stickstoff-Atmosphäre überlagern sich im Temperaturbereich oberhalb 1000°C mehrere Effekte und können dadurch nicht separat quantifiziert werden. Neben der Sublimation des Calciumbromids findet eine Reaktion mit Stickstoff (Reaktionsgleichung 4) statt. Nach röntgenografischen Untersuchungen im Anschluss an die Messung konnten ausschließlich  $\alpha$ - und  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (Abbildung 4.7 unten) nachgewiesen werden. Diese Reaktion ist mit dem exothermen DTA-Effekt bei 1190°C und der zwischenzeitlichen Massenzunahme in der TG-Kurve verbunden. Die Reaktion von elementarem Silicium mit Stickstoff zu Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> findet bei 1100 - 1400°C statt ( $\Delta_R H = -750 \text{ kJ/mol}$  [70]). In der DTA-Kurve kann während des Abkühlens im Gegensatz zur Messung unter Argon-Atmosphäre keine Kristallisation des Siliciums beobachtet werden, da eine vollständige Reaktion des Siliciumsubnitrids mit Stickstoff erfolgt.



Die Röntgen-Pulverdiffraktogramme (Abbildung 4.7) der Folgeprodukte der thermischen Analysen sind mit den beschriebenen Reaktionen (3) und (4) konsistent. Die Zersetzungsprodukte unter Argon-Atmosphäre weisen unter dem Lichtmikroskop neben

weißem, pulverförmigen  $\text{Si}_3\text{N}_4$  metallisch glänzende Silicium-Kugeln auf, welche sich unter dem Elektronenmikroskop (Abbildung 4.6; Rückstreuerelektronen-Abbildung) als helle Phase gut erkennen lassen.

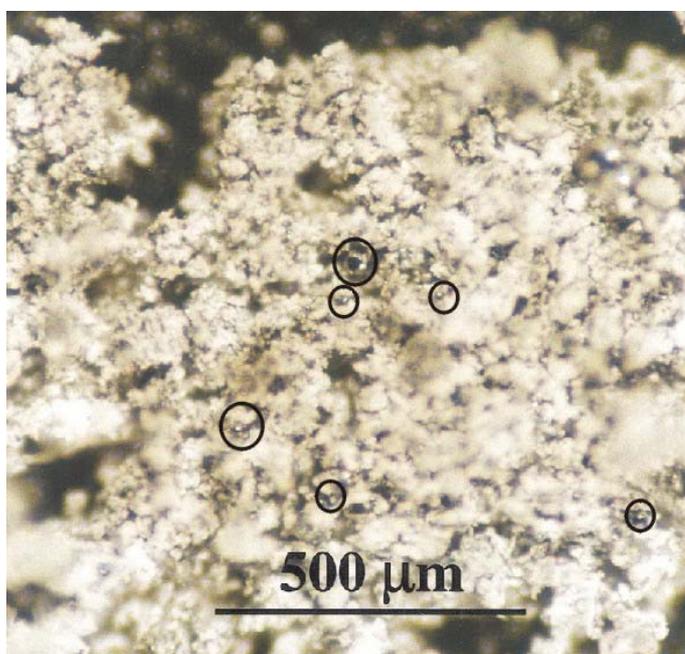
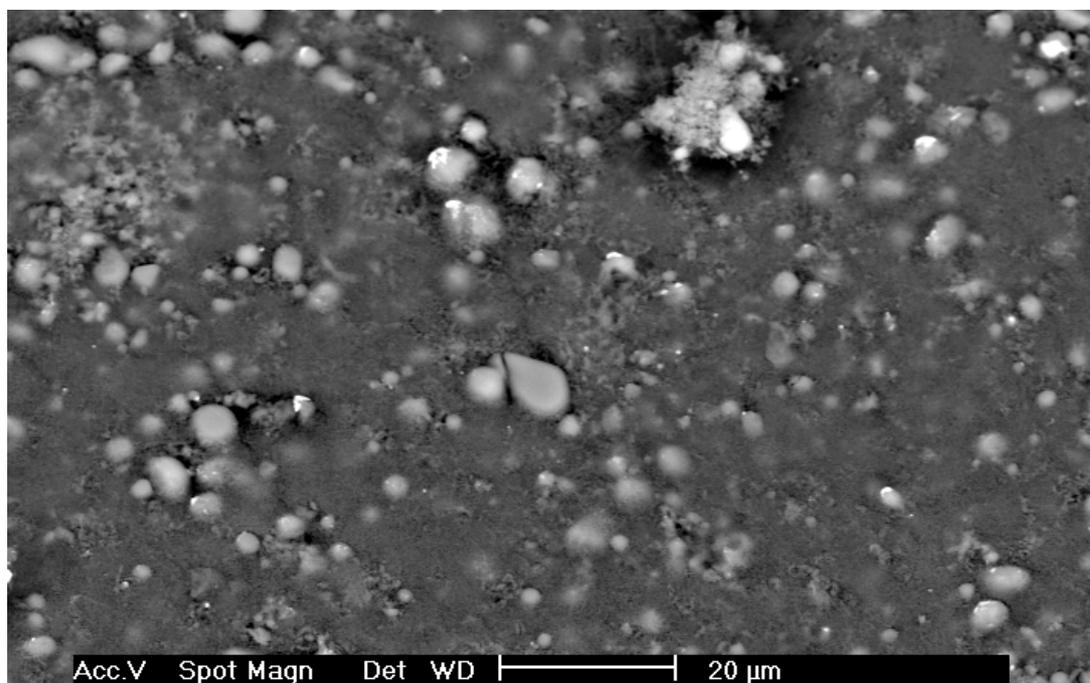


Abbildung 4.6: Zersetzungsprodukte der DTA/TG des Siliciumsubnitrids unter dynamischer Argon-Atmosphäre bei  $T_{\text{max}} = 1500^\circ\text{C}$ . *oben*: REM-Abbildung (Rückstreuerelektronen), *helle Bereiche/Kugeln* - Silicium; *dunkle Bereiche* -  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (EDXS), *unten*: lichtmikroskopische Aufnahme, *weiß* -  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , *schwarz* markierte Bereiche/Kugeln - Silicium.

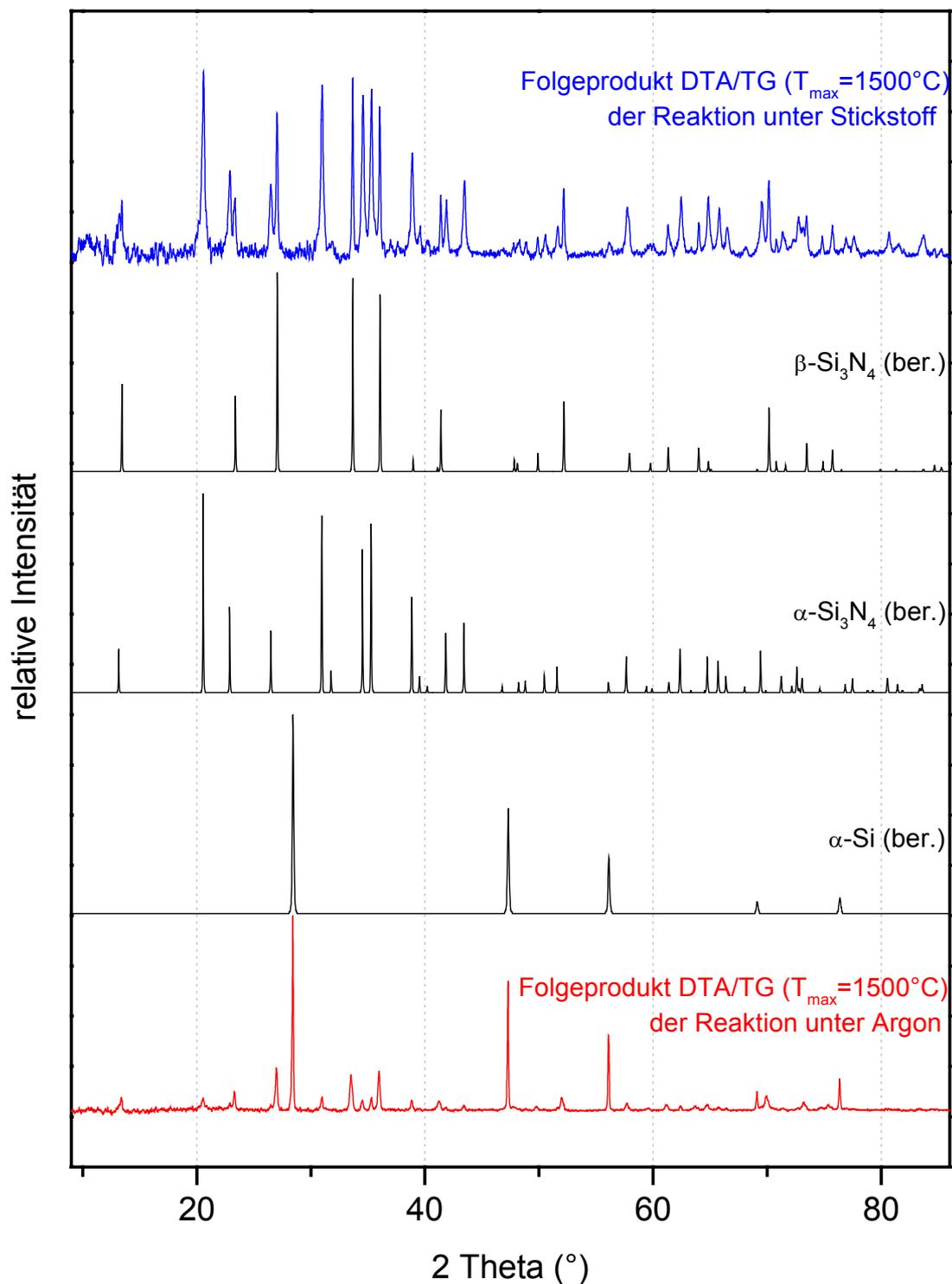


Abbildung 4.7: Röntgen-Pulverdiffraktogramme der Folgeprodukte der DTA/TG-Untersuchungen der Reaktion von Calciumdisilicid mit Ammoniumbromid bei  $T_{\max} = 1500^{\circ}\text{C}$  unter dynamischer Argon - bzw. Stickstoff-Atmosphäre.  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung.

#### 4.2.2 Thermische Stabilität der aufbereiteten Reaktionsprodukte

Die thermischen Analysen der unterschiedlich aufbereiteten Reaktionsprodukte zeigen bei hohen Temperaturen ( $>1000^{\circ}\text{C}$ ) ähnliche Ergebnisse. DTA/TG-Effekte unter Argon oder Stickstoff treten erst oberhalb  $1200^{\circ}\text{C}$  auf und stimmen mit den schon beschriebenen Reaktionen/Umwandlungen (Gleichungen 3 und 4) im Reaktionsverlauf bei höheren Temperaturen überein. Der Beginn des Masseverlusts der aufbereiteten Reaktionsprodukte liegt bei höherer Temperatur, da ein Großteil an  $\text{CaBr}_2$  ( $\sim 90\%$ ) schon extrahiert wurde. In den TG-Kurven in dynamischer Argon/Stickstoff-Atmosphäre (Abbildung 4.8) ist bis etwa  $1200^{\circ}\text{C}$  (*onset*) keine Massenänderung festzustellen, danach sublimiert das restliche, in den extrahierten Proben noch enthaltene Calciumbromid ( $\sim 10\%$  Masse). Unter dynamischer Stickstoff-Atmosphäre ist gleichzeitig dazu eine Massenzunahme durch die Reaktion mit Stickstoff zu  $\text{Si}_3\text{N}_4$  zu verzeichnen. Ein exothermes DTA-Signal ist durch die Reaktion des Siliciumsubnitrids mit  $\text{N}_2$  unter Stickstoff-Atmosphäre zu registrieren; unter Argon-Atmosphäre treten keine DTA-Effekte auf.

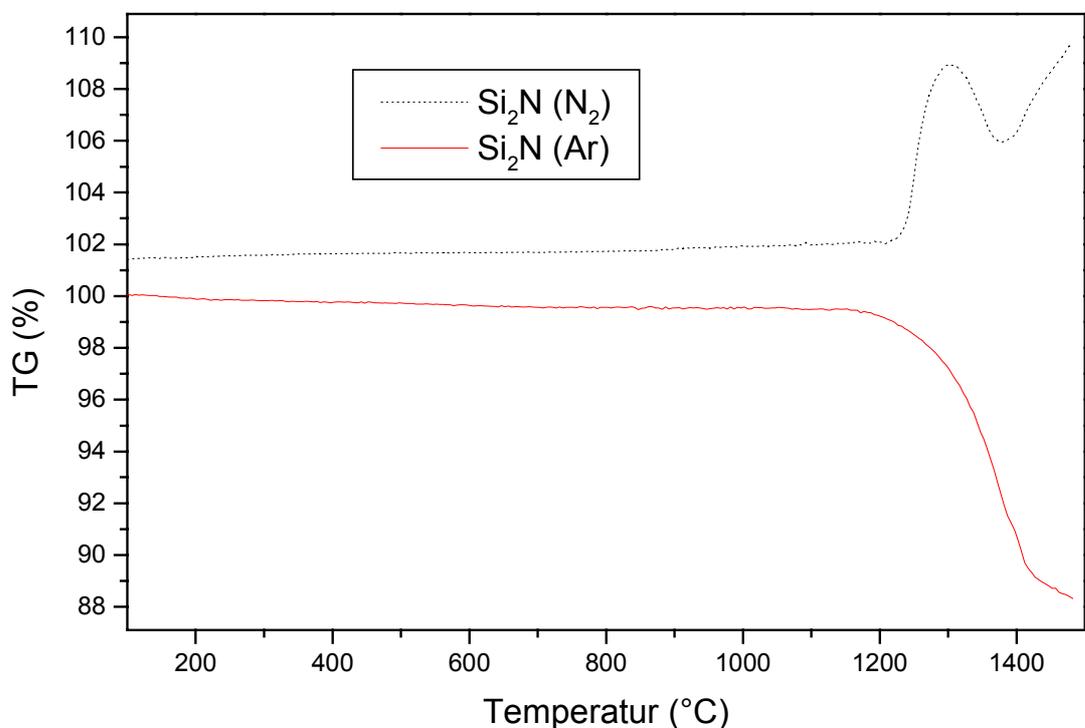


Abbildung 4.8: Ausschnitte aus den TG-Diagrammen (Heizrata 5 K/min) eines mit Aceton extrahierten Siliciumsubnitrids in dynamischer Argon/Stickstoff-Atmosphäre. Unter Stickstoff-Atmosphäre überlagern sich die Reaktion mit  $\text{N}_2$  und das Abdampfen des restlichen Calciumbromids.



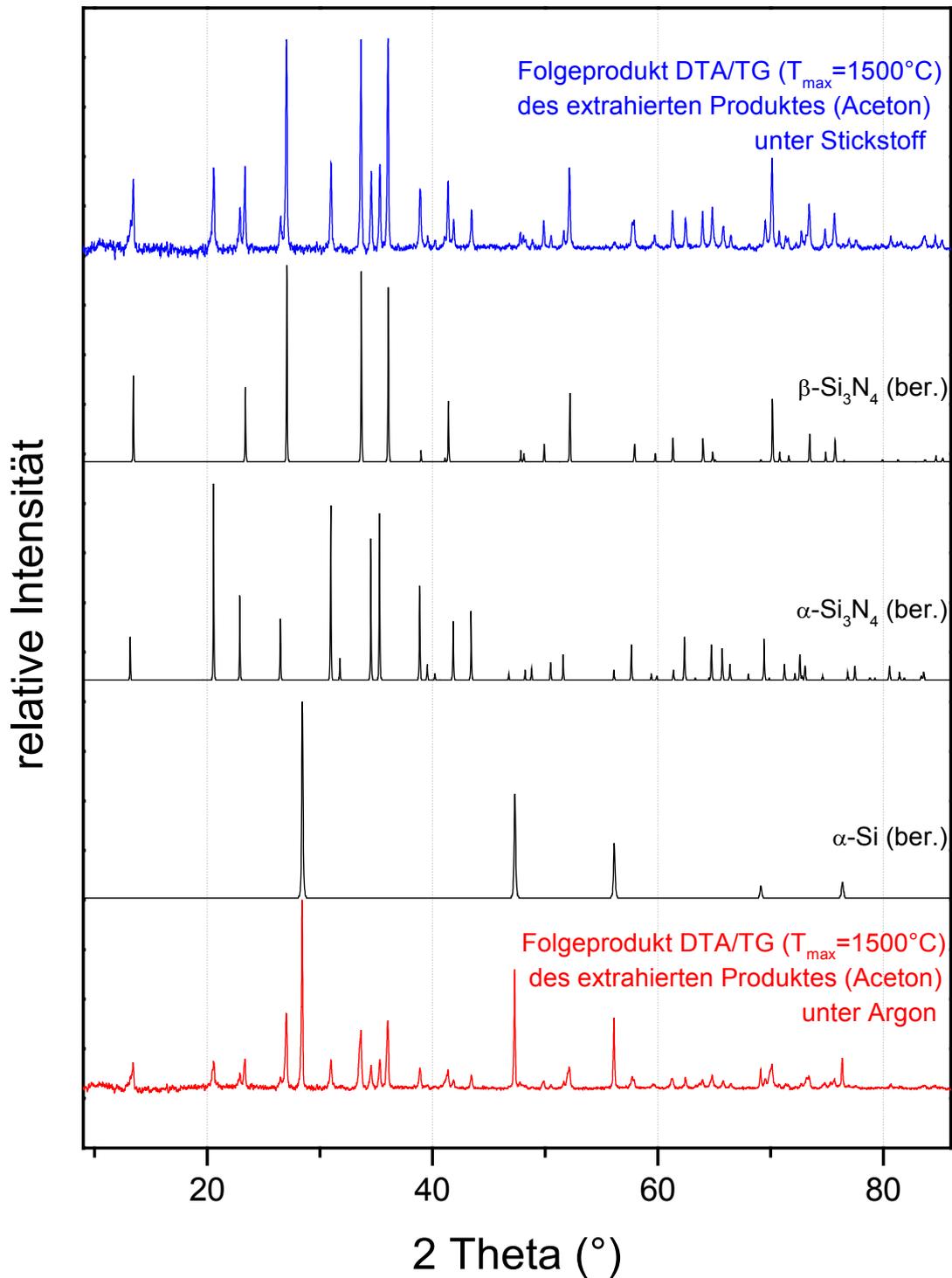


Abbildung 4.10: Röntgen-Pulverdiffraktogramme der Folgeprodukte der DTA/TG-Untersuchungen (T<sub>max</sub> = 1500°C) an einem mit Aceton extrahierten Siliciumsubnitrid unter dynamischer Argon- bzw. Stickstoff-Atmosphäre. CuK<sub>α1</sub>-Strahlung.

### 4.2.3 Thermische Beständigkeit des Siliciumsubnitrids an Luft

Die thermische Beständigkeit des Siliciumsubnitrids an Luft wurde unter den selben Messbedingungen (Heizrate 5 K/min bis  $T_{\max} = 1500$  K) wie unter Argon/Stickstoff-Atmosphäre untersucht (Abbildung 4.11). Oberhalb 600°C ist eine leichte Massenzunahme erkennbar, bei etwa 800°C beginnt die vollständige Oxidation der Verbindung. Als Folgeprodukt konnte röntgenografisch  $\alpha$ -Cristobalit (tetragonal, [114]) nachgewiesen werden.  $\alpha$ -Cristobalit unterscheidet sich von der Normaldruck-Modifikation  $\beta$ -Cristobalit (kubisch,  $T > 1470^\circ\text{C}$ ) nur durch eine geringfügige Verschiebung der Atomlagen und damit verbundenen Symmetrierniedrigung.

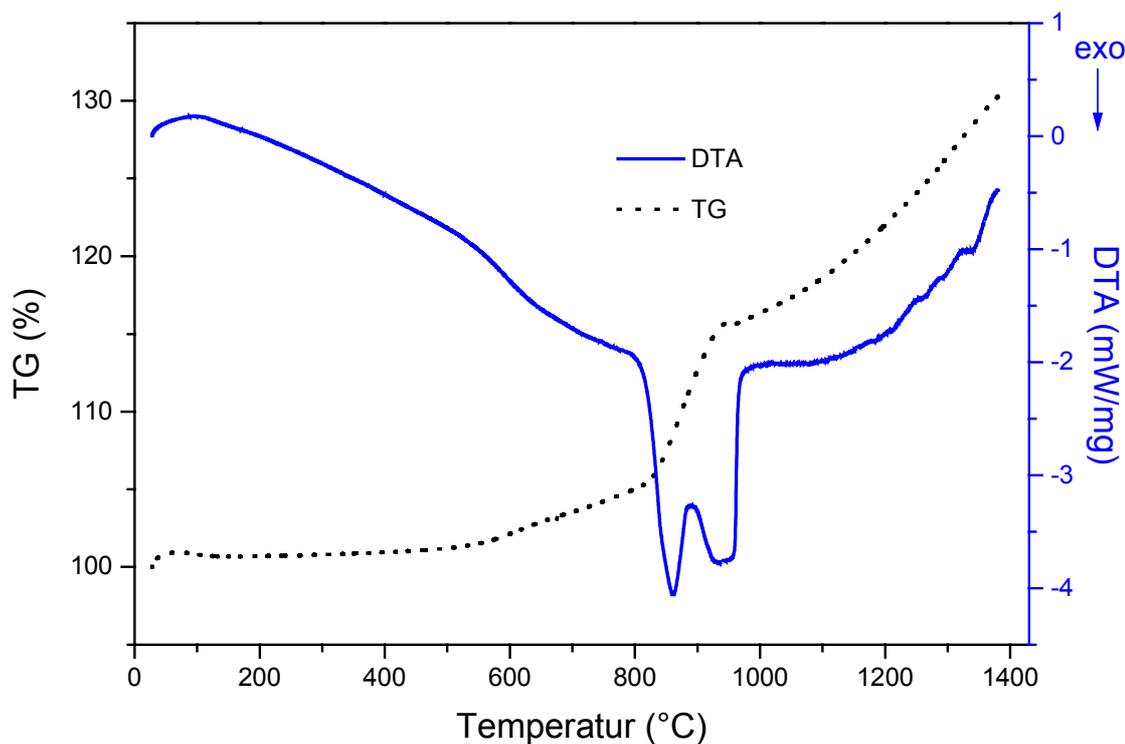


Abbildung 4.11: Ausschnitt (Aufheizkurve) aus dem DTA/TG-Diagramm eines mit Aceton extrahierten Reaktionsproduktes unter statischer Luft-Atmosphäre.

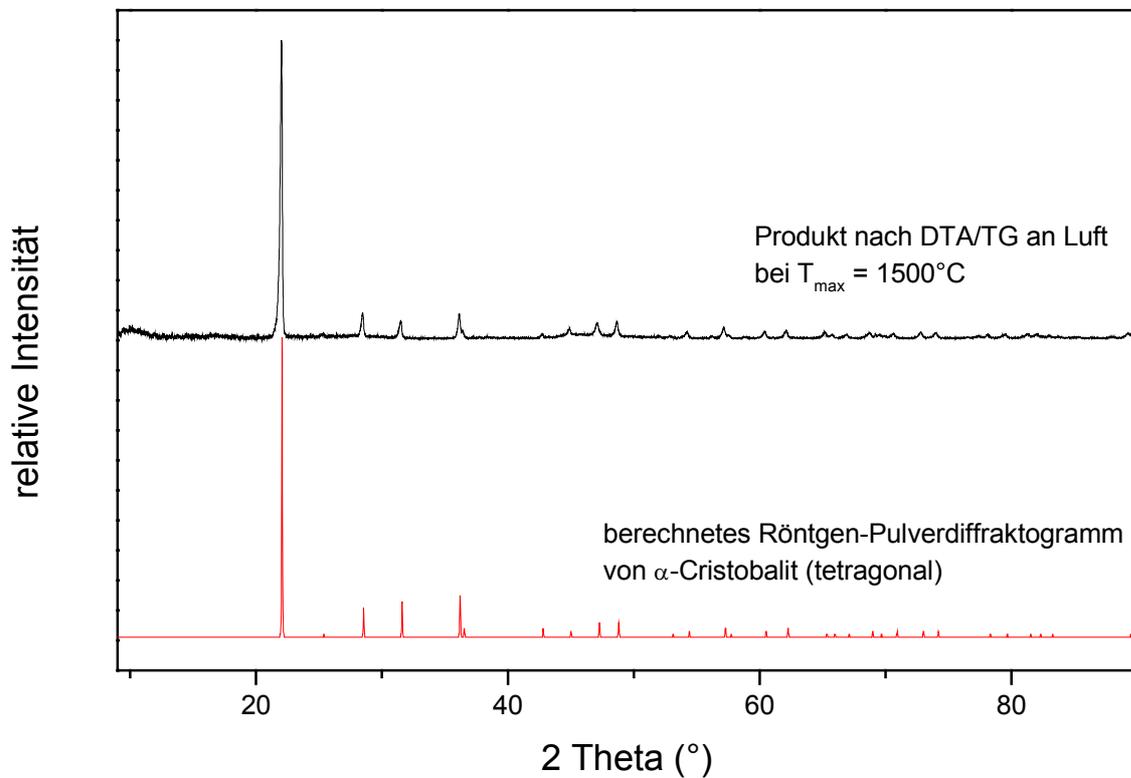


Abbildung 4.12: Röntgen-Pulverdiffraktogramm des Produkts der DTA/TG-Untersuchung an Luft eines mit Aceton extrahierten Reaktionsproduktes bei  $T_{\max} = 1500^{\circ}\text{C}$ ;  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung..

### 4.3 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

#### 4.3.1 Infrarot-spektroskopische Messungen am Siliciumsubnitrid

Mit den schwingungsspektroskopischen Messungen im IR-Bereich wurden die Si–N-Schwingungen des Siliciumsubnitrids untersucht und die Existenz von Si–H- und N–H-Bindungen überprüft. Die KBr-Presslinge wurden in Transmission gegen KBr im Bereich von  $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$  gemessen.

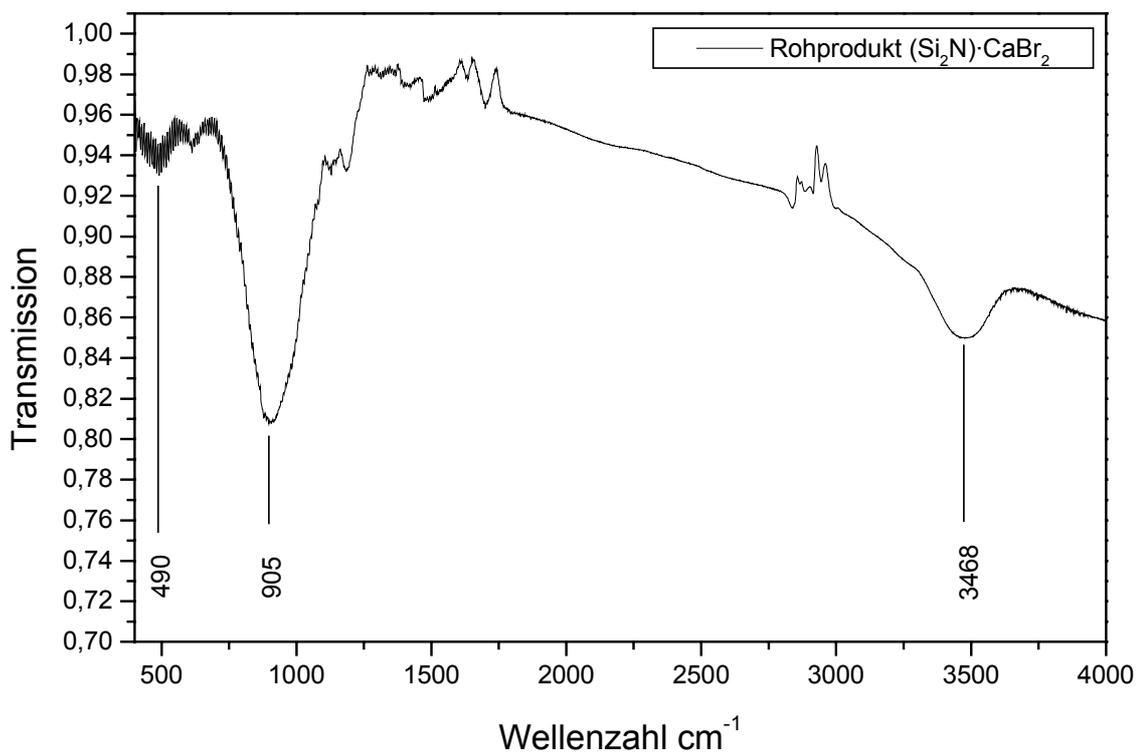


Abbildung 4.13: FT-IR-Spektrum des Rohprodukts  $(\text{Si}_2\text{N})\cdot\text{CaBr}_2$ .

Aus dem in Abbildung 4.13 dargestellten FT-IR-Spektrum des festen Reaktionsproduktes lassen sich 2 wenig strukturierte intensive Banden erkennen. Eine breite Bande bei hohen Wellenzahlen mit Maximum  $3468 \text{ cm}^{-1}$  liegt im typischen Frequenzbereich der N–H-Schwingungen. Sie kann zum einen nicht vollständig umgesetzt Ammoniumbromid zugeordnet werden; als weitere Ursache für diese Bande sind verschiedene  $\text{Si}_x\text{N-H}$ -Gruppierungen (Abbildung 4.14) anzusehen, welche nach Literaturangaben [115][116] auch bei amorphen  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Pulvern als oberflächlich auftretende N–H-Gruppen beobachtet werden können. In extrahierten Proben tritt die Bande im Bereich um  $3400 \text{ cm}^{-1}$  nur noch sehr schwach auf (Abbildung 4.15).

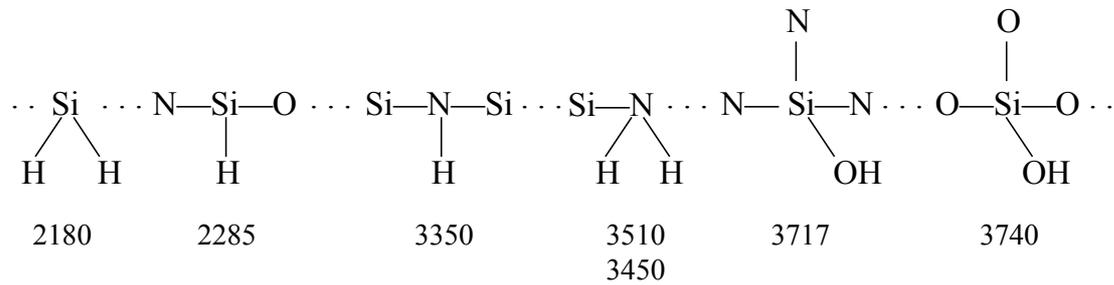


Abbildung 4.14: Oberflächengruppierungen auf Siliciumnitrid und ihre zugehörigen IR-Frequenzen in  $\text{cm}^{-1}$  [115].

Die zweite Bande im Bereich von  $1200 - 800 \text{ cm}^{-1}$  mit einem Maximum bei  $905 \text{ cm}^{-1}$  und eine weniger intensive dritte Bande bei  $\sim 490 \text{ cm}^{-1}$  sind Si-N-Gerüstschwingungen des Siliciumsubnitrids zuzuordnen. Die beiden letztgenannten Banden treten ebenfalls in den FT-IR-Spektren des extrahierten Reaktionsproduktes auf (Abbildung 4.15).

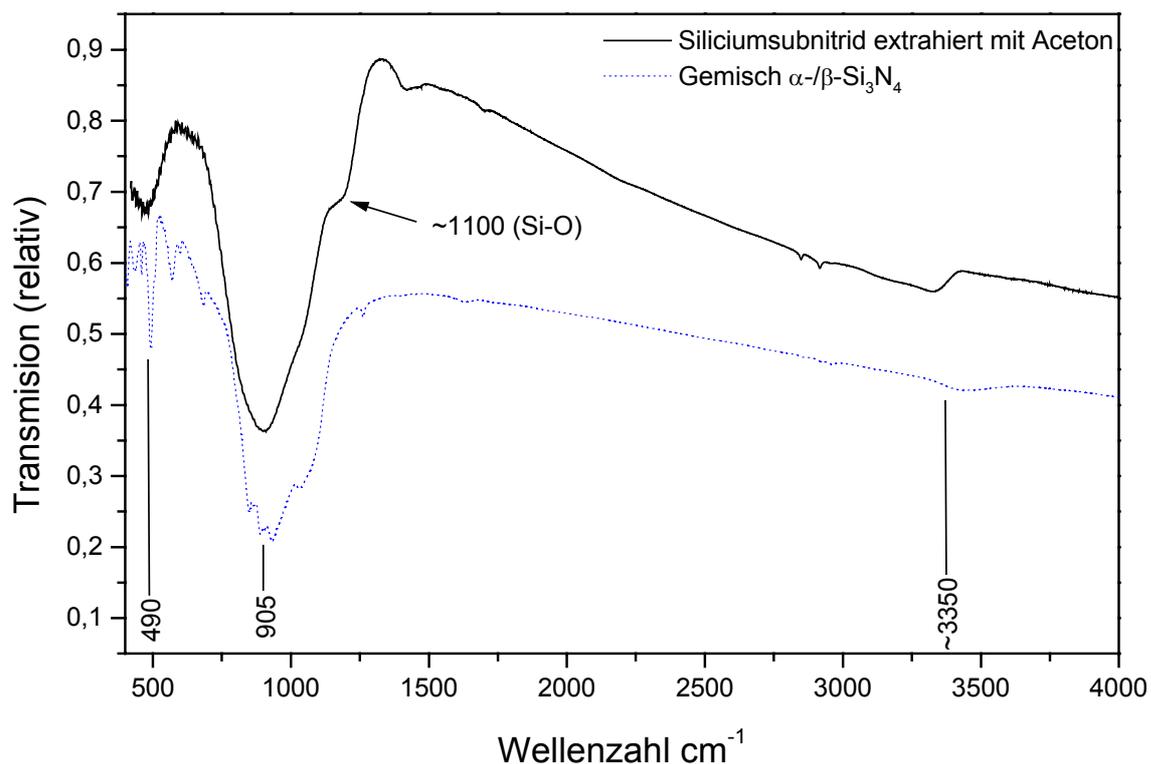


Abbildung 4.15: FT-IR-Spektrum des Siliciumsubnitrids (extrahiert mit Aceton) im Vergleich zu einem Gemisch aus  $\alpha$ - und  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

Im Vergleich mit dem Siliciumsubnitrid ist das FT-IR-Spektrum von einem Gemisch aus  $\alpha$ - und  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  (Abbildung 4.15; gleiche Messbedingungen) dargestellt. Die

Schwingungsbanden der Si–N-Bindungen liegen in dem selben Frequenzbereich und sind im Falle von  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (kristallin;  $\alpha$ - und  $\beta$ -Modifikation) lediglich besser strukturiert [117]. Die Moden im Bereich von  $1200 - 800 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_1$  in Abbildung 4.16) sind asymmetrischen Streckschwingungen annähernd planarer  $[\text{NSi}_3]$ -Gruppierungen zuzuordnen und können sowohl im  $\alpha$ - und  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  [116] als auch im Siliciumsubnitrid beobachtet werden. Die Bande bei  $490 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_2$  in Abbildung 4.16) kann den eigentlich IR-inaktiven symmetrischen Streckschwingungen der  $[\text{NSi}_3]$ -Gruppierungen zugeordnet werden. Jedoch reicht eine geringfügige Symmetrierniedrigung auch der 2. Koordinationssphäre [117] aus, um diese Schwingung im Infrarotspektrum sichtbar werden zu lassen. Die lokale Bindungsanordnung um den Stickstoff und die zugehörigen Eigenschwingungen sind in Abbildung 4.16 dargestellt.

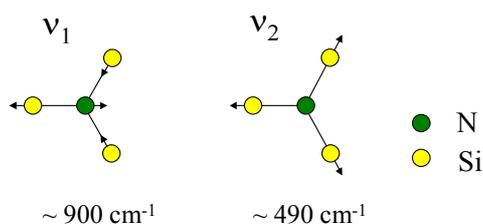


Abbildung 4.16: Darstellung der IR-Schwingungs-Moden im Siliciumsubnitrid und im  $\alpha$ - und  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

In keinem der aufgenommenen FT-IR-Spektren (Abbildung 4.13 und Abbildung 4.15) sind Si–H-Banden bei  $\sim 2100 \text{ cm}^{-1}$  festzustellen, welche Si–H-Streckschwingungen [118] von Silicium-Wasserstoff-Bindungen zugeordnet werden könnten. Eine intensive IR-Bande von Si–H-Bindungen konnte bei  $2100 \text{ cm}^{-1}$  sowohl im "Wöhler-Siloxen" als auch im "Polysilan" ( ${}^2_{\infty}[(\text{SiH})_n]$ ) [7] nachgewiesen werden. Die Interpretation der IR-Banden bezüglich Wasserstoffgruppen ist mit den Ergebnissen der Wasserstoffanalysen (Kapitel 4.1) und der  ${}^1\text{H}$ -CPMAS-HETCOR-Experimente (Kapitel 4.4) konsistent, worin eine Bindung des in den Proben enthaltenen Wasserstoffs an Stickstoff bestätigt wird.

Bei Versuchen, Calciumbromid aus dem festen Reaktionsprodukt mit Wasser zu entfernen, sind neben dem hohen Sauerstoffgehalt der Probe, nachgewiesen durch chemische Analysen (Kapitel 4.1), auch signifikante Veränderungen im FT-IR-

Spektrum (Abbildung 4.17) zu erkennen. Im Bereich hoher Wellenzahlen tritt eine breite Bande mit Maximum bei  $3362\text{ cm}^{-1}$  auf. Diese Absorption kann OH-Valenzschwingungen, entstanden durch Hydrolyse, zugeordnet werden. Eine ebenfalls breite Bande im Bereich um  $3500\text{ cm}^{-1}$  wird in der Literatur [5] den OH-Valenzschwingungen der Hydroxyl-Gruppen am Silicium-Gerüst des "Wöhler-Siloxens" (s. Kapitel 1) zugeordnet. Vergleichbare Banden sind nach Extraktion mit Aceton (Abbildung 4.15) nicht zu beobachten. Die breite Bande der Si-N-Schwingungen bei kleinen Wellenzahlen (um  $900\text{ cm}^{-1}$ ) ist von einer neuen, schmalen Bande mit Maximum bei  $1058\text{ cm}^{-1}$  überlagert. Diese wird durch Bildung von Si-O-Si-Gerüstgruppen hervorgerufen und ist im FT-IR-Spektrum des mit Aceton extrahierten Reaktionsproduktes (Abbildung 4.15; diese Proben enthalten  $\cong 3\%$  Sauerstoff, s. Tabelle 4.4) nur als schwache Schulter erkennbar. Entsprechende Si-O-Si-Streckschwingungen können auch im  $\text{SiO}_2$  [119] und im "Kautsky-Siloxen" [120] beobachtet werden.

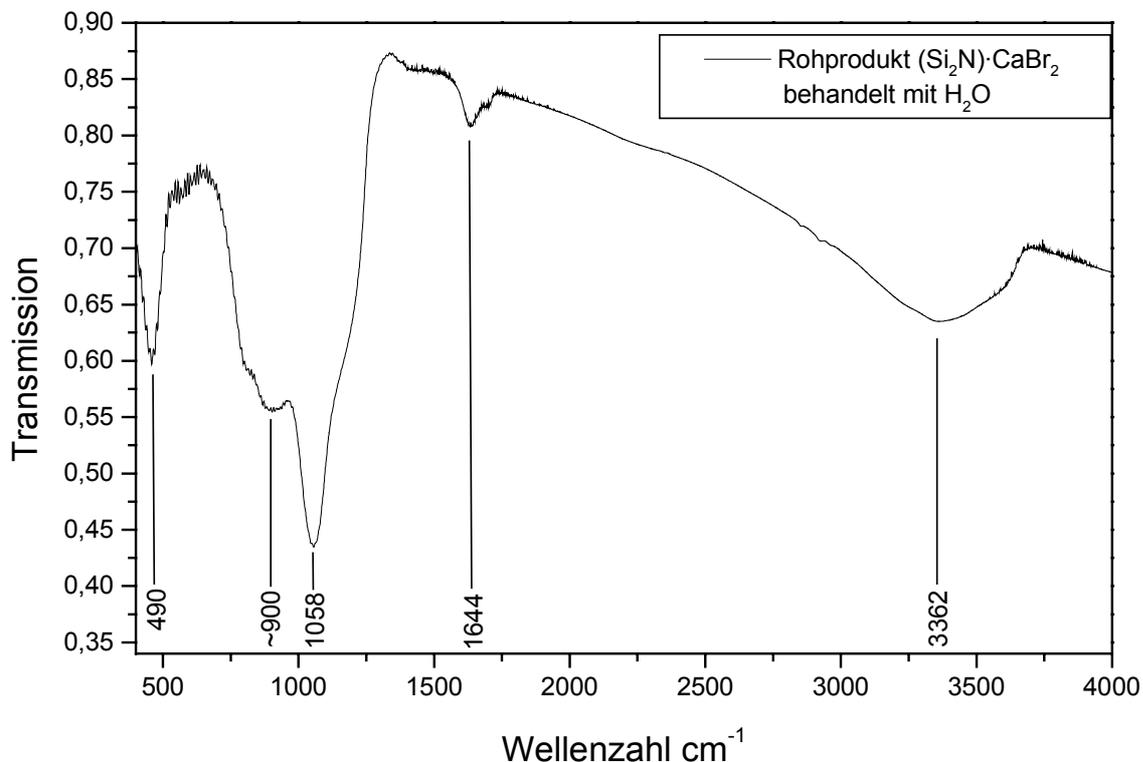


Abbildung 4.17: FT-IR-Spektrum eines mit Wasser behandelten Rohprodukts des Siliciumsubnitrids.

Die IR-Bande bei  $1644\text{ cm}^{-1}$  konnte bisher nicht zugeordnet werden.

### 4.3.2 Raman-Untersuchungen am Siliciumsubnitrid

Ziel der topotaktischen Reaktion von Calciumdisilicid mit Ammoniumbromid war es, die  ${}^2_{\infty}[\text{Si}]$ -Schichten im  $\text{CaSi}_2$  als Gerüst für das Siliciumsubnitrid zu erhalten. Mit Hilfe der Raman-Spektroskopie können Schwingungsmoden homonuklearer Si–Si-Bindungen nachgewiesen werden. Bei diesen Untersuchungen ist es von entscheidender Bedeutung, dass kein elementares Silicium in den Ausgangsstoffen der untersuchten Proben enthalten ist, welches die Bande des Siliciumsubnitrids überlagern würde. Zu diesem Zweck wurden die Proben von Calciumdisilicid mit einem leichten Überschuss (5 mol-%) an Calcium präpariert, so dass, entsprechend dem Phasendiagramm Ca–Si (Abbildung 2.1), röntgenografisch geringe Anteile CaSi nachgewiesen werden konnten (Abbildung 4.18).

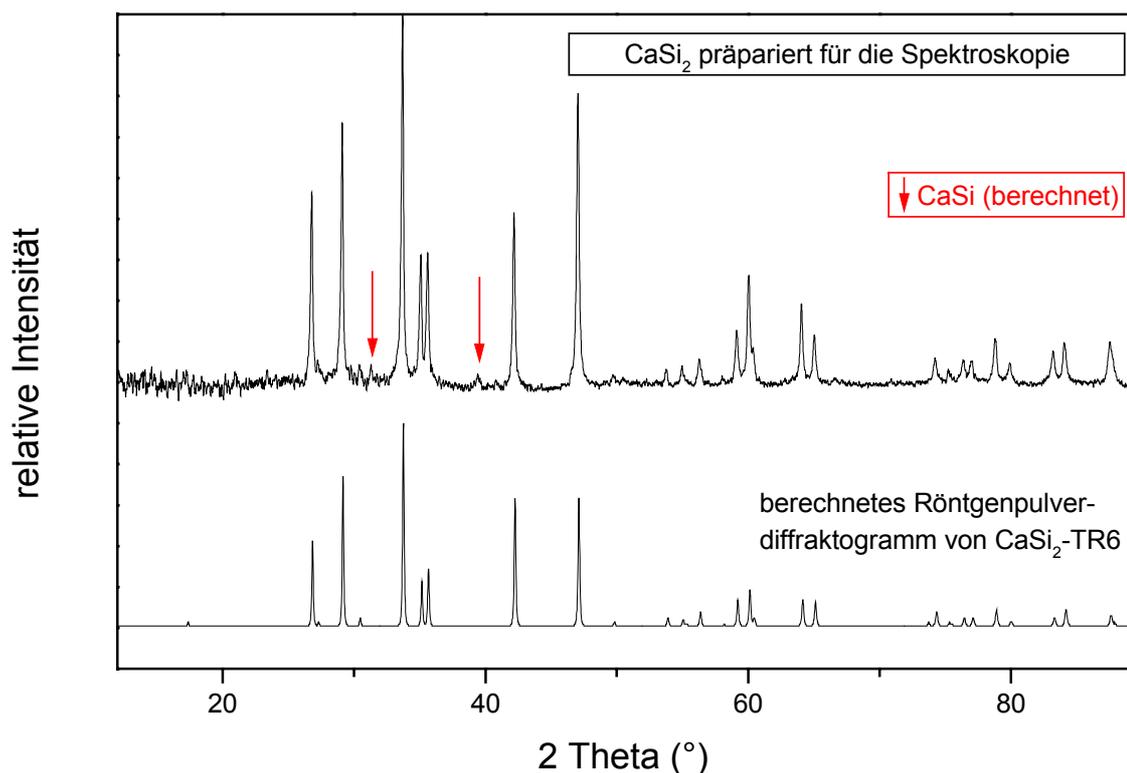


Abbildung 4.18: Röntgen-Pulverdiffraktogramm von Calciumdisilicid, präpariert für die spektroskopischen Untersuchungen (geringe Anteile CaSi sind röntgenografisch nachweisbar);  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung.

Zur strukturellen Charakterisierung des *Siloxens* und *porösem Siliciums* konnte die Raman-Spektroskopie erfolgreich angewendet werden [19][120]. Die Raman-Linie von

kristallinem Silicium bei  $520\text{ cm}^{-1}$  ist in diesen Verbindungen leicht verbreitert, um etwa  $5\text{ cm}^{-1}$  zu niedrigerer Energie verschoben (Tabelle 4.7) und weist eine Schulter zu kleineren Wellenzahlen auf [120].

Im Gegensatz zu den genannten Arbeiten [19][120] war es jedoch im Rahmen dieser Untersuchungen nicht möglich, das beschriebene Raman-Signal der Si-Si-Gerüstschwingung auch im Calciumdisilicid nachzuweisen. Diesem Raman-Signal wurde eine Bande bei  $\sim 517\text{ cm}^{-1}$  zugeordnet [120]. In kommerziell erhältlichem Calciumdisilicid mit röntgenografisch nachweisbaren Verunreinigungen an  $\alpha$ -Silicium konnte die entsprechende Raman-Bande jedoch bestimmt werden. Der Nachweis und die quantitative Bestimmung elementaren Siliciums unterhalb der röntgenografischen Nachweisgrenze (geringer Gehalt und/oder geringe Teilchengröße) ist in Verbindungen wie Calciumdisilicid nicht mit notwendiger Genauigkeit durchführbar, sie liegt in Rahmen des Messfehlers. Weiterführende Untersuchungen zu dieser Problematik sollen noch folgen.

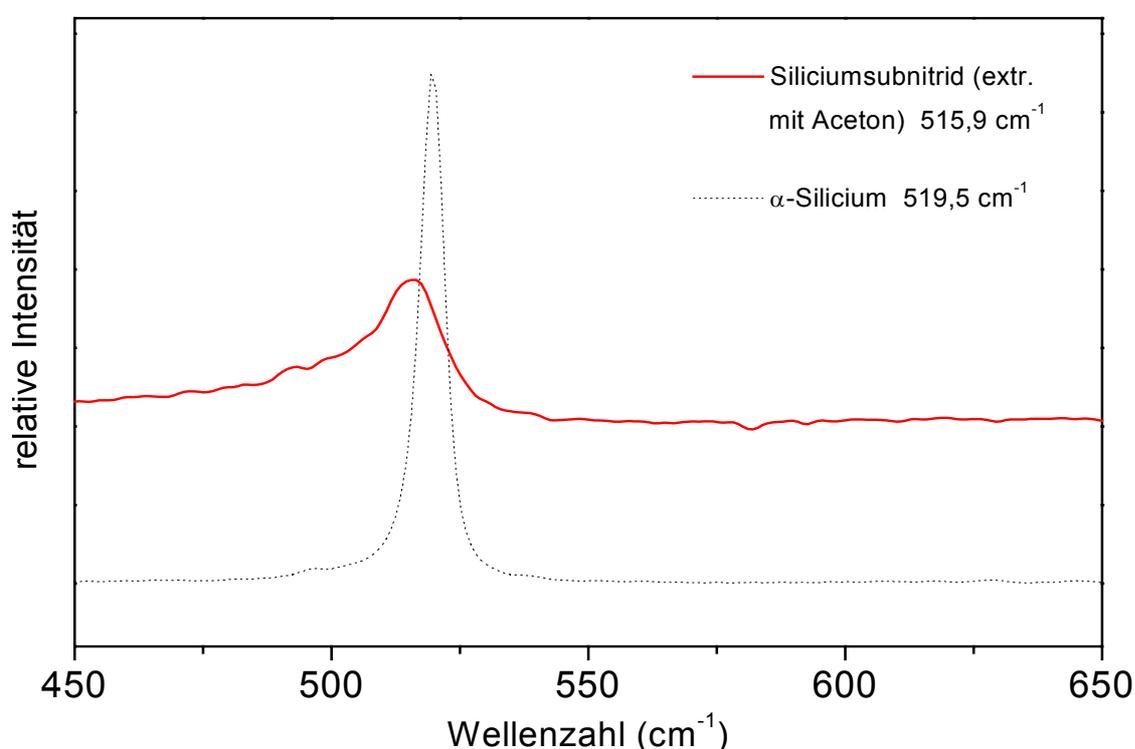


Abbildung 4.19: Ausschnitt aus dem Raman-Spektrum des Siliciumsubnitrids verglichen mit  $\alpha$ -Silicium. Die Raman-Linie des Siliciumsubnitrids ist zu kleineren Wellenzahlen verschoben und gegenüber dem  $\alpha$ -Silicium stark verbreitert.

In Abbildung 4.19 ist ein Raman-Spektrum des Siliciumsubnitrids dargestellt. Die Bande bei  $515,9 \text{ cm}^{-1}$  kann Si–Si-Bindungen im Siliciumsubnitrid zugeordnet werden. In Analogie zum *Siloxen* und zu *porösem Silicium* [120] ist auch beim Siliciumsubnitrid diese Raman-Bande stark verbreitert und zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben.

Tabelle 4.7: Lage der Raman-Banden der Si–Si-Schwingungen von unterschiedlich präpariertem Silicium und des Siliciumsubnitrids.

	$\alpha$ -Si [120]	<i>por.</i> Si [120]	Si (aus $\text{CaSi}_2$ und $\text{NH}_3$ )	Siliciumsubnitrid
$\nu \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	519,5	~515	516,8	515,9

#### 4.3.3 Schwingungsspektroskopische Messungen an den Reaktionsprodukten aus Umsetzungen von $\text{CaSi}_2$ mit Ammoniak

Anders als bei den festen Reaktionsprodukten der Umsetzung von Calciumdisilicid mit Ammoniumbromid ist bei der Reaktion von  $\text{CaSi}_2$  mit Ammoniak im FT-IR-Spektrum (Abbildung 4.20) eine scharfe Bande bei  $3641 \text{ cm}^{-1}$  zu beobachten. Diese kann der N–H-Schwingung des bei der Reaktion entstandenen und röntgenografisch nachgewiesenen Calciumimids  $\text{Ca}(\text{NH})$  zugeordnet werden. Eine weitere wenig intensive Bande im Bereich von  $700 - 1000 \text{ cm}^{-1}$  ist in Analogie zu den Untersuchungen am Siliciumsubnitrid Si–N-Gerüstschwingungen zuzuordnen, jedoch schwächer ausgebildet. Signale von Si–H-Schwingungen, die bei etwa  $2100 \text{ cm}^{-1}$  zu erwarten sind, konnten nicht beobachtet werden.

Raman-Messungen an Reaktionsprodukten aus Umsetzungen von Calciumdisilicid mit Ammoniak weisen eine scharfe Bande bei  $516,8 \text{ cm}^{-1}$  auf (Abbildung 4.21). Diese ist der Si–Si-Gerüstschwingung des bei der Reaktion entstandenen Siliciums zuzuordnen und mit den röntgenografischen Ergebnissen (Kapitel 4.7.2) konsistent. In Übereinstimmung mit Untersuchungen an *porösem* und *nanokristallinem Silicium* [120] ist bei ähnlicher Peakalge (vgl. Tabelle 4.7) eine Linienverbreiterung und eine Schulter zu kleineren Wellenzahlen zu beobachten.

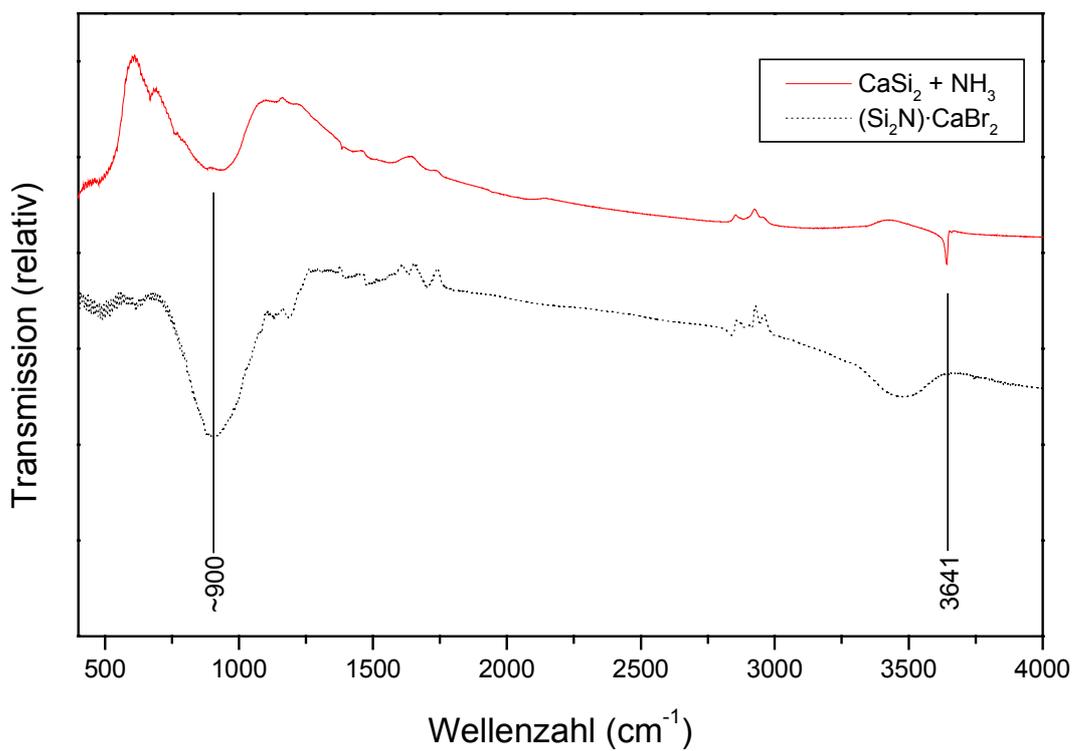


Abbildung 4.20: FT-IR-Spektrum nach der Umsetzung von CaSi<sub>2</sub> mit NH<sub>3</sub> im Vergleich mit dem Reaktionsprodukt (Si<sub>2</sub>N)·CaBr<sub>2</sub>.

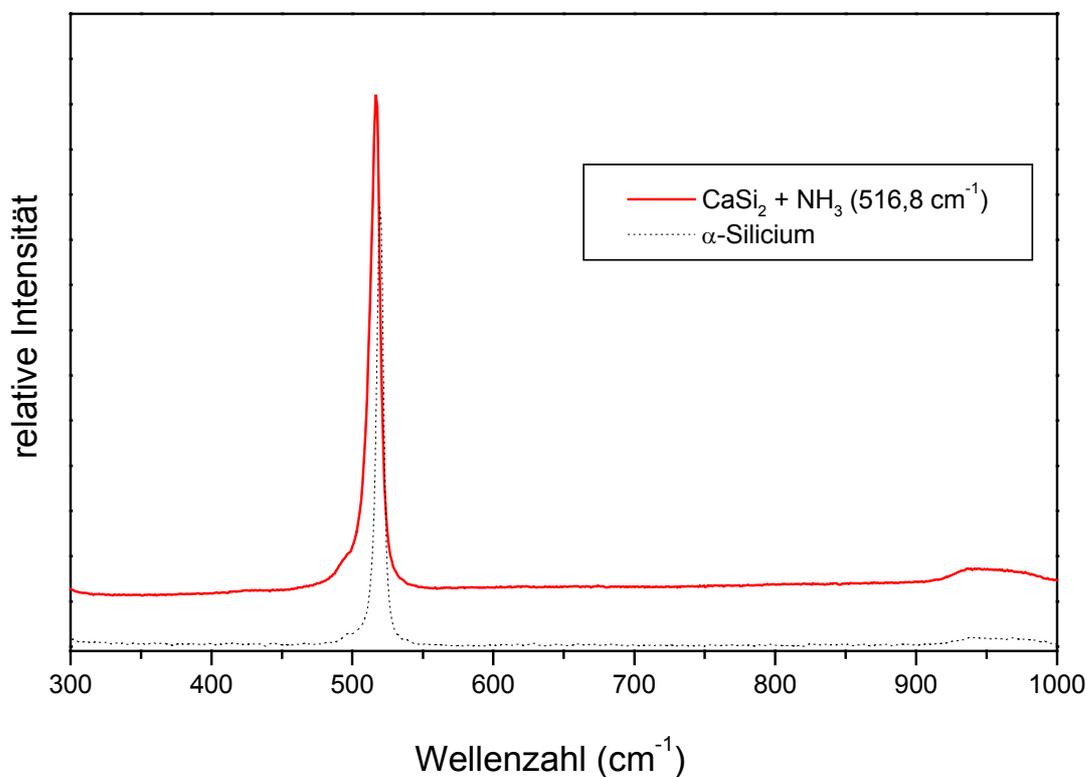


Abbildung 4.21: Ausschnitt aus dem Raman-Spektrum des Reaktionsproduktes der Umsetzung von CaSi<sub>2</sub> mit NH<sub>3</sub>.

## 4.4 NMR - Spektroskopie

### 4.4.1 $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektroskopie

Wie bereits in den Kapiteln 3.2.2 und 4.3.2 erwähnt, ist es für die vorliegenden Untersuchungen von entscheidender Bedeutung, Proben frei von elementarem Silicium (ausgehend von Calciumdisilicid) zu präparieren. Das in kommerziell erhältlichem Calciumdisilicid enthaltene  $\alpha$ -Silicium konnte durch die NMR-spektroskopischen Untersuchungen nachgewiesen werden. Aufgrund der langen Relaxationszeit  $D_0$  von elementarem Silicium ist dieses oft unterrepräsentiert; es ist auf ein genügend großes  $D_0$  bei den Messungen zu achten (Abbildung 4.22). Dazu werden zum Beginn der NMR-Untersuchungen an einem System Messungen mit unterschiedlichem  $D_0$  durchgeführt, bis die Signalintensitäten annähernd unabhängig von  $D_0$  sind.

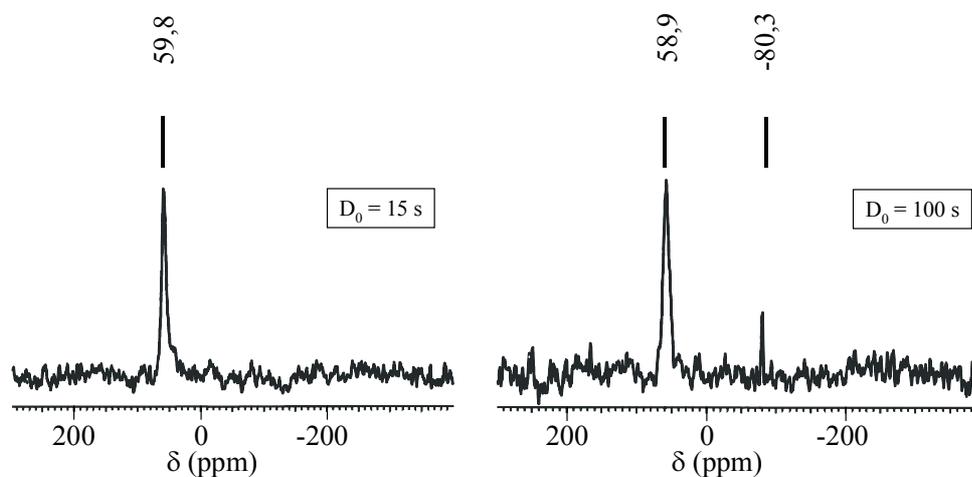


Abbildung 4.22:  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektren einer Probe von kommerziellem  $\text{CaSi}_2$ , aufgenommen mit unterschiedlichem  $D_0$ : links: 15 s; rechts 100 s.

In Abbildung 4.22 sind zwei  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektren einer kommerziell erhältlichen  $\text{CaSi}_2$ -Probe mit einem  $D_0$  von 15 bzw. 100 Sekunden dargestellt. Das Signal der isotropen chemischen Verschiebung  $\delta$  um 59 ppm ist in beiden Spektren Calciumdisilicid zuzuordnen. Das  $^{29}\text{Si}$ -Signal mit der chemischen Verschiebung bei -80 ppm [121] ist dem in der Probe enthaltenen elementaren Silicium zuzuordnen und

kann nur im  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektrum mit der größeren Relaxationszeit  $D_0 = 100$  s beobachtet werden.

Demzufolge ist für die NMR-spektroskopischen Messungen an Proben des Siliciumsubnitrids (und der Edukte) eine Bestimmung des  $D_0$ -Wertes notwendig, um auch Silicium-Spezies mit einer langen Relaxationszeit erfassen zu können und somit das in den kommerziellen  $\text{CaSi}_2$ -Proben enthaltene  $\alpha$ -Silicium zu detektieren. Die Calciumdisilicid-Proben wurden mit einem  $D_0$  von 100 s gemessen, die Proben des Siliciumsubnitrids wurden mit einem  $D_0 = 600$  s untersucht.

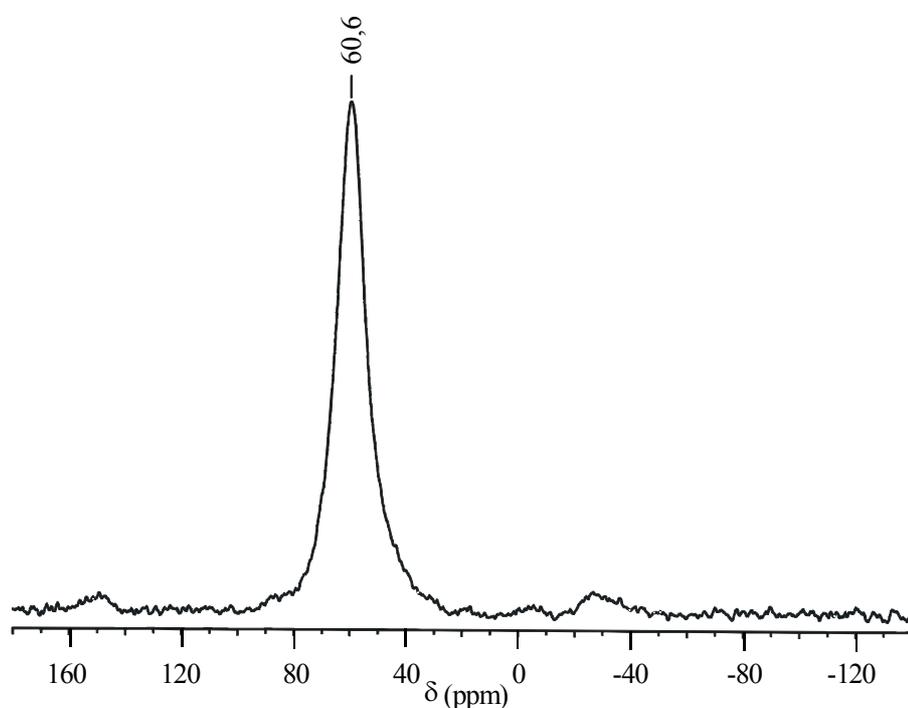


Abbildung 4.23:  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektrum von reinem  $\text{CaSi}_2$  ( $^{29}\text{Si}$  isotopenrein;  $D_0 = 100$  sec; 66 scans).

In Abbildung 4.23 ist das NMR-Spektrum eines gemäß Kapitel 3.2.2 hergestellten  $^{29}\text{Si}$ -isotopenreinen Calciumdisilicids dargestellt. Neben einem deutlich verbesserten Signal/Rausch-Verhältnis sind Rotationsseitenbanden bei etwa 150 und -30 ppm erkennbar. Anhand dieser Messung ( $D_0 = 100$  s) konnte nachgewiesen werden, dass bei der in Kapitel 3.2.2 beschriebenen Präparation im Induktionsofen in den  $\text{CaSi}_2$ -Proben kein elementares Silicium (kein Signal bei -81 ppm) enthalten ist.

Das isoto­penmarkierte Calciumdisilicid wurde mit  $^{15}\text{N}$ -markiertem Ammoniumbromid unter den in Kapitel 3.3 und 3.4 beschriebenen Reaktionsbedingungen umgesetzt und aufgearbeitet. Bei der Auswertung der NMR-Spektren der isoto­penmarkierten Reaktionsprodukte ist zu beachten, dass die Ausgangsstoffe nicht der in Kapitel 3.2 beschriebenen Reinheit entsprachen. Ein höherer Gehalt an Sauerstoff wurde von den Edukten  $^{29}\text{Si}$  (Spezifikation:  $\text{O} < 500$  ppm) und  $^{15}\text{NH}_4\text{Br}$  in die Proben eingebracht. Beim Vergleich der  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektren einer nicht isoto­penmarkierten Probe (hoher Reinheit) mit den im Folgenden diskutierten NMR-Spektren treten jedoch keine signifikanten Unterschiede auf.

In Abbildung 4.24 sind  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektren des Rohprodukts und eines mit Aceton extrahierten Reaktionsproduktes im Vergleich dargestellt. Die  $^{29}\text{Si}$ - und  $^{15}\text{N}$ -MAS-NMR-Spektren sind sowohl vom Rohprodukt als auch von einem mit Aceton extrahierten Reaktionsprodukt aufgenommen worden und führten zu gleichen Ergebnissen. Die Resultate der NMR-Untersuchungen werden am aufgearbeiteten Reaktionsprodukt vorgestellt (besseres Signal/Rausch-Verhältnis).

Die chemischen Verschiebungen  $\delta$  der  $^{29}\text{Si}$ -Signale des Siliciumsubnitrids liegen im Bereich von tetraedrisch koordiniertem Silicium (vgl. Abbildung 4.25). Das Signal bei -81 ppm weist die gleiche chemische Verschiebung wie elementares Silicium auf, die Lage der Signale bei tieferem Feld (höhere Werte von  $\delta$ ) sind mit denen von Verbindungen mit tetraedrischen  $\text{Si-N}_x$ -Baueinheiten vergleichbar (Abbildung 4.25). Andere Silicium-Umgebungen, wie zum Beispiel die kürzlich erstmals NMR-spektroskopisch charakterisierte 6fach-Koordination  $[\text{SiN}_6]$  im  $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$  ([127], vgl. Kapitel 2.3.1), können ausgeschlossen werden.

Das  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektrum von  $\text{Si}_2\text{N}$  liefert keine Hinweise auf nicht umgesetztes Calciumdisilicid (chemische Verschiebung  $\delta$  bei 60 ppm, vergleiche Abbildung 4.23). Auch "nano"-Bereiche von  $\text{CaSi}_2$ , welche röntgenografisch nicht nachweisbar sein könnten, würden hier detektiert werden (siehe Kapitel 4.6).

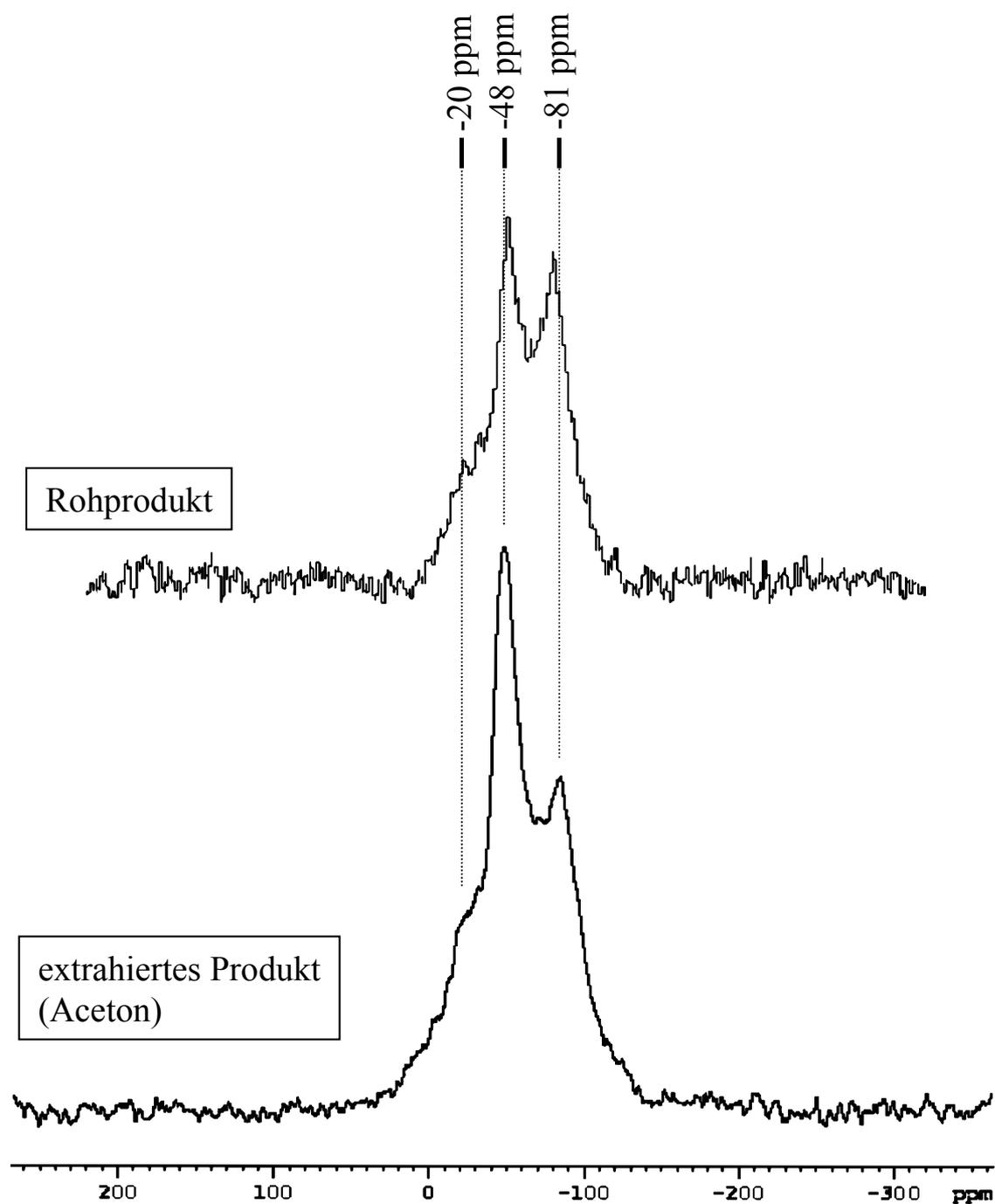


Abbildung 4.24:  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektren des Rohprodukts und eines mit Aceton extrahierten Siliciumsubnitrids ( $^{29}\text{Si}$ - und  $^{15}\text{N}$ -isotopenmarkiert).

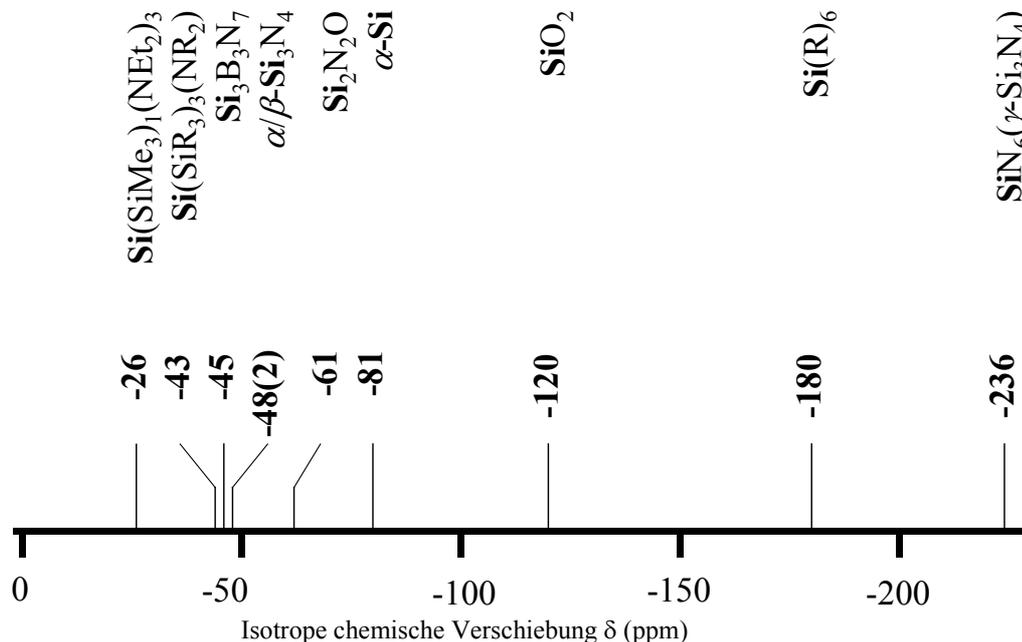


Abbildung 4.25: Vergleichsdaten zur  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Verschiebung des Siliciumsubnitrids [122], [123], [124], [125], eigene Messung, [121] (2x), [126], [127].

## REDOR-NMR

Mit modernen Methoden der Festkörper-NMR-Spektroskopie ist es in zunehmendem Maße möglich, detaillierte Aussagen über die Struktur von Feststoffen zu treffen, welche nicht über die klassischen Beugungsmethoden zugänglich sind [128]. Für die untersuchten Probleme ist es von Vorteil, dass die NMR-Spektroskopie eine intrinsisch Element-selektive Methode ist. Da es sich im hier betrachteten System sowohl bei  $^{15}\text{N}$  als auch bei  $^{29}\text{Si}$  um Spin- $1/2$ -Kerne handelt, müssen keine Quadrupol-Wechselwirkungen beachtet werden.

Im herkömmlichen MAS-Experiment (Magic Angel Spinning) können Nahbereichsordnungen (1 - 2 Å) wie die räumliche Koordination der jeweiligen Atomspezies bestimmt werden. Durch Doppelresonanzmethoden sind elementspezifisch Informationen über mittelreichweitige Ordnung (2 - 5 Å) in amorphen Festkörpern zugänglich [129]. Wechselwirkungen zwischen Atomen oder Atomgruppen innerhalb einer Struktur können selektiv "ein-/ausgeschaltet" werden. Bei der REDOR-NMR-

Spektroskopie (*Rotational Echo Double Resonance* [130][131]) wird die heteronukleare Wechselwirkung zwischen zwei Kernsorten (I) und (S), die unter den Bedingungen eines MAS-Experimentes weitgehend ausgemittelt ist, durch Störung des Spinsystems der zweiten Kernsorte (S) mittels rotorsynchronisierter  $180^\circ$ -Impulse wieder eingeführt. Das Signal der ersten Kernsorte (I) wird dabei mit Hilfe einer ebenfalls rotorsynchronisierten Festkörper-Spin-Echo-Impulssequenz nachgewiesen. Die  $180^\circ$ -Impulse für die zweite Kernsorte (S) bewirken eine Vorzeichenumkehr der heteronuklearen Dipolwechselwirkung, so dass unter diesen Bedingungen eine verminderte Echoamplitude  $S$  resultiert. Aus einem einfachen Spin-Echo-Experiment der Kernsorte (I) resultiert die maximale Echoamplitude  $S_0$ .

$$\frac{S_0 - S}{S_0} = f(t_{\text{Ev.}}) = N \cdot T_R$$

Die normierte Differenzintensität  $\Delta S/S_0$  ist von der dipolaren Evolutionszeit  $t_{\text{Ev.}}$  abhängig. Bei dem vorliegenden Zweispinsystem  $^{15}\text{N}/^{29}\text{Si}$  lassen sich aus dem daraus resultierenden Kurvenverlauf die Anzahl der nächsten Nachbarn des Siliciums direkt bestimmen.

Bei der Auswertung der  $^{29}\text{Si}\{-^{15}\text{N}\}$ -REDOR-Experimente tritt folgendes Problem auf: Es ist nicht eindeutig zu klären, aus wievielen Einzelsignalen das Gesamtsignal (Abbildung 4.24) zusammengesetzt ist; eine Zerlegung des Signals in drei oder vier Funktionen ist möglich. Jedoch erweist sich eine Auswertung mit vier Gauss/Lorentz-Funktionen günstiger und wird im Folgenden beschrieben. In Abbildung 4.26a findet sich das reine  $^{29}\text{Si}$ -Spin-Echo-Spektrum, in Abbildung 4.26b das entsprechende REDOR-Spektrum von  $\text{Si}_2\text{N}$  (exemplarisch für eine Evolutionszeit von 1,6 ms). Die Differenz aus beiden ist in Abbildung 4.26c dargestellt.

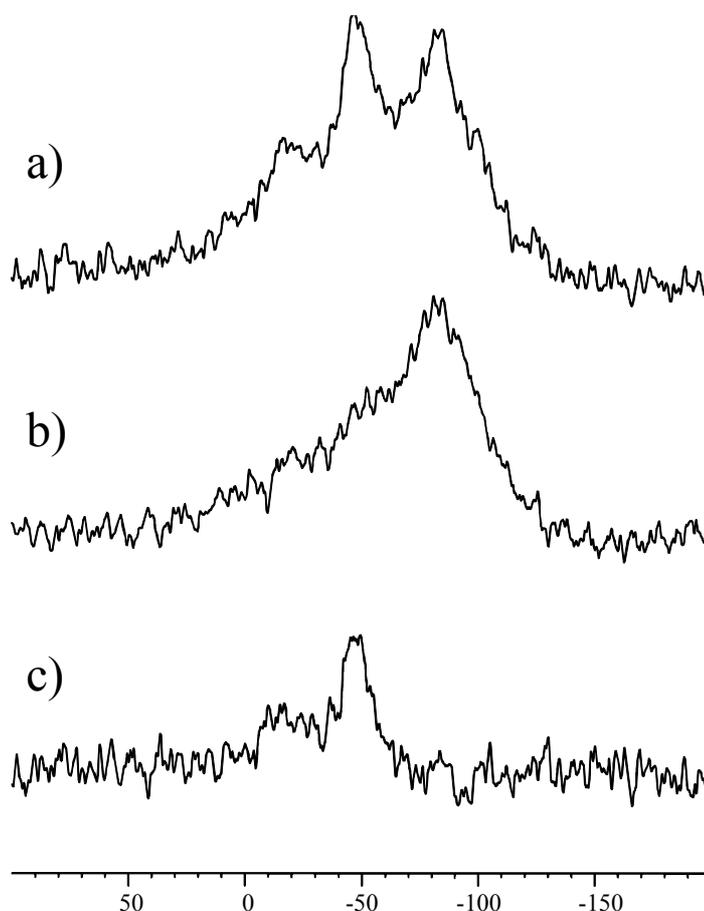


Abbildung 4.26:  $^{29}\text{Si}\{-^{15}\text{N}\}$ -REDOR-Untersuchung (exemplarisch bei einer Evolutionszeit  $t_{\text{EV}} = 1,6$  ms) von einem mit Aceton extrahierten  $\text{Si}_2\text{N}$ . *oben*: reines  $^{29}\text{Si}$ -Spin-Echo-Spektrum, *Mitte*:  $^{29}\text{Si}\{-^{15}\text{N}\}$ -REDOR-Spektrum, *unten*: Differenzspektrum.

Das Signal bei -81 ppm zeigt keine Reaktion auf das REDOR-Experiment, diese Silicium-Spezies besitzt demzufolge keine direkten Stickstoffnachbarn (Abbildung 4.26b, rechtes Signal). In Übereinstimmung mit der Lage des Signals von  $\alpha$ -Silicium bei -81 ppm sollte es sich hierbei um eine  $[\text{SiSi}_4]$ -Umgebung handeln. Zudem ist bei diesem Signal eine breite Schulter hin zu niedrigerem Feld zu beobachten (als "4. Funktion" für die Auswertung des  $^{29}\text{Si}$ -Spektrums), die mit dieser Methode nicht angepasst werden kann und –weit weniger intensiv– auch am Silicium-Signal im Zersetzungsprodukt des Siliciumsubnitrids erkennbar ist (Abbildung 4.30).

Die resultierenden REDOR-Kurven (zur Berechnung der REDOR-Kurven siehe [132]) für die beiden Signale bei -48 ppm (schwarze Punkte) und -20 ppm (rote Quadrate) sind in Abbildung 4.27 dargestellt. Jeder Punkt stellt eine normierte Differenzintensität  $\Delta S/S_0$  bei einer gegebenen Evolutionszeit dar.

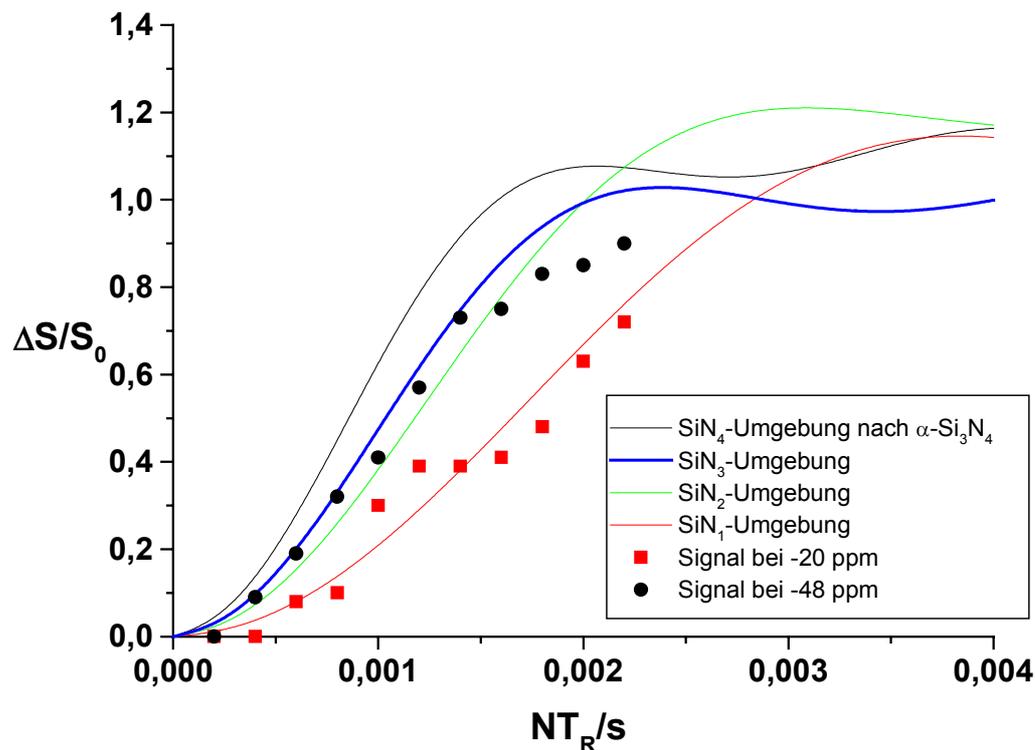


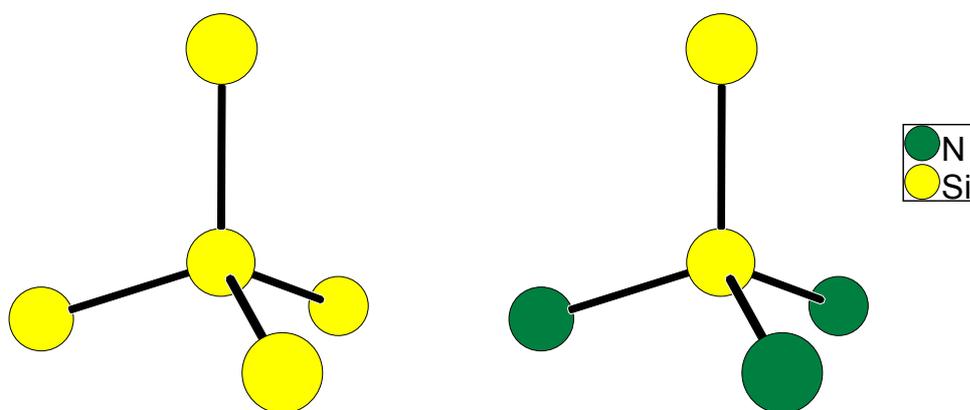
Abbildung 4.27: Experimentell erhaltene REDOR-Kurven des Signals bei -48 ppm (schwarze Punkte) und -20 ppm (rote Quadrate) sowie Simulationen für  $\text{SiN}_x$ -Spin-Systeme. Die blau dargestellte Simulation für eine  $\text{SiN}_3$ -Umgebung ist mit den Messwerten des  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Signals bei -48 ppm konsistent. Weitere Atom-Spezies am Silicium (außer N) werden bei dieser Methode nicht charakterisiert, die 4fach-Koordination des Siliciums ist aus der chemischen Verschiebung  $\delta$  (s. Abbildung 4.24) abzuleiten.

Das  $^{29}\text{Si}$ -Signal mit der chemischen Verschiebung  $\delta = -48$  ppm (schwarze Punkte) lässt sich bis zu einem  $\Delta S/S_0$  von etwa 0,65 sehr gut mit 3 Stickstoffnachbarn (dicke blaue Linie) anpassen. Unter der Annahme, dass die Bindungswinkel und -längen in amorphen Verbindungen statistisch verteilt sind und dies zu einer Streuung der Dipolkopplungskonstanten führt, ist das Ergebnis der REDOR-Messungen für das Siliciumsubnitrid durchaus zufriedenstellend. Der Anfangsverlauf der REDOR-Kurven ist nach detaillierten Berechnungen [133] in guter Näherung unabhängig von Verteilungseffekten und der exakten Geometrie des Spinsystems. Eine  $[\text{SiN}_4]$ -Umgebung, wie sie im  $\alpha$ - und  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  vorliegt, kann definitiv ausgeschlossen werden, da die gleiche REDOR-Messung an  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  (s. Zersetzungsprodukte des Siliciumsubnitrids, Abbildung 4.32 links) sehr gut mit der berechneten REDOR-Kurve für einen  $\text{SiN}_4$ -Tetraeder übereinstimmt. Da im REDOR-Experiment ausschließlich die dipolare

Kopplung N–Si berücksichtigt wird, ist der vierte Bindungspartner am Silicium nicht definiert, die tetraedrische Umgebung am Silicium ist von der chemischen Verschiebung  $\delta = -48$  ppm abzuleiten. Eine  $[\text{Si}(\text{N}_3, \text{O})]$ -Umgebung durch Sauerstoff-Verunreinigungen in der Proben kann auch ausgeschlossen werden, da diese Umgebung im  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  realisiert wird und ein  $^{29}\text{Si}$ -Signal bei  $-61$  ppm aufweist.

Das zweite zu betrachtende wesentlich schwächere  $^{29}\text{Si}$ -Signal mit der chemischen Verschiebung  $\delta = -20$  ppm lässt sich am besten als Silicium mit einem Stickstoffnachbarn beschreiben (rote Quadrate und rote Linie in Abbildung 4.27).

Bei der Interpretation der  $^{29}\text{Si}\{-^{15}\text{N}\}$ -REDOR-Spektren ist stets zu beachten, dass der breite Untergrund am Signal der  $[\text{SiSi}_4]$ -Spezies die Auswertung stört und auch Verunreinigungen eine Rolle spielen. Unter Beachtung der genannten störenden Einflüsse können nach den NMR-Untersuchungen die beiden folgenden Silicium-Spezies als strukturdominierend für das Siliciumsubnitrid angesehen werden:



$[\text{SiSi}_4]$ -Umgebung

$[\text{Si}(\text{Si}, \text{N}_3)]$ -Umgebung

Abbildung 4.28: Ergebnisse der  $^{29}\text{Si}\{-^{15}\text{N}\}$ -REDOR-Spektroskopie, strukturdominierende Si-Spezies im Siliciumsubnitrid (ohne exakte Aussagen zur Geometrie zu treffen).

Die zwei genannten strukturdominierenden Silicium-Spezies liegen im Rahmen der Messgenauigkeit im molaren Verhältnis von etwa 1 : 1 vor. Anhand der vorgestellten Ergebnisse der  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Untersuchungen kann eine  $[\text{SiN}_4]$ -Umgebung der Si-Spezies mit den chemischen Verschiebung bei  $-48$  ppm ausgeschlossen werden.

### Thermische Zersetzungsprodukte von Si<sub>2</sub>N

Ein Teil der <sup>29</sup>Si- und <sup>15</sup>N-isotopenmarkierten NMR-Probe des Siliciumsubnitrids wurde unter Argon-Atmosphäre bei einer Maximaltemperatur von 1500°C zersetzt. Röntgenografisch ließen sich danach α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O (Sauerstoff aus Verunreinigungen der Probe) und elementares Silicium nachweisen. Im <sup>29</sup>Si-MAS-NMR-Spektrum (Abbildung 4.29 unten) können entsprechend zu den röntgenografischen Ergebnissen 3 Signale beobachtet werden, wobei das Signal bei -48 ppm gemäß der Struktur von α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> in zwei Linien bei -47 und -49 ppm aufspaltet [125] (deutlicher erkennbar in Abbildung 4.30).

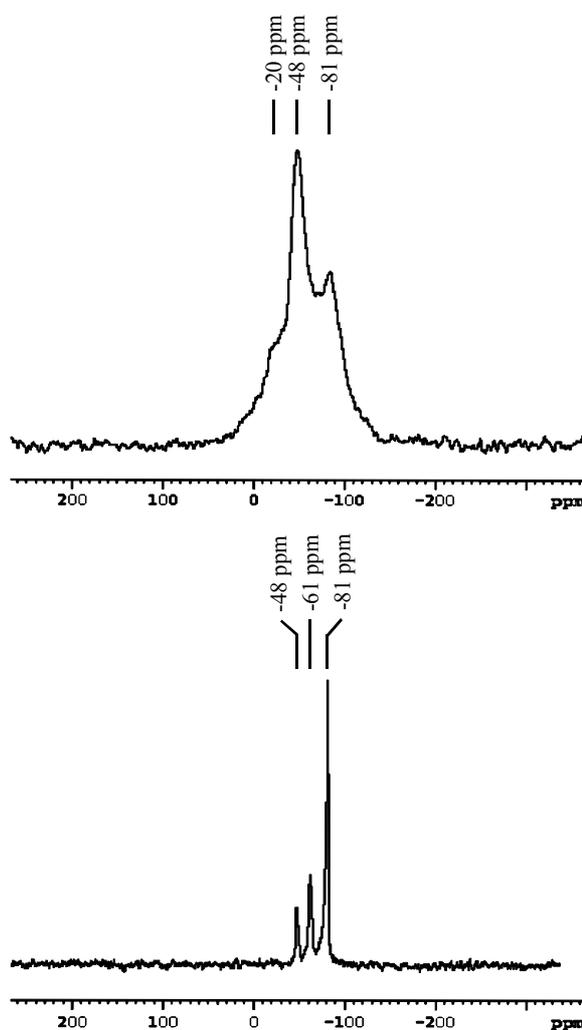


Abbildung 4.29: Vergleich der <sup>29</sup>Si-MAS-NMR-Spektren des Siliciumsubnitrids (*oben*) und dessen thermischen Zersetzungsprodukten (α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O und Si, *unten*). Die Signale aller Silicium-Spezies liegen im Bereich tetraedrischer Koordination (vgl. Abbildung 4.25).

An den thermischen Zersetzungsprodukten des Siliciumsubnitrids wurden REDOR-Messungen [134] durchgeführt, um an Verbindungen mit bekannten Strukturen die Mess- und Fit-Parameter optimieren zu können. Sowohl im  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  als auch im  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  ([113], die vollständige Kristallstruktur wird in Kapitel 5.4 vorgestellt) sind die Siliciumatome verzerrt tetraedrisch koordiniert und haben 4 bzw. 3 nächste Stickstoffnachbarn. Die  $^{29}\text{Si}\{-^{15}\text{N}\}$ -REDOR-Spektren sind in Abbildung 4.30 exemplarisch für eine Evolutionszeit  $t_{\text{Ev.}} = 0,8$  ms dargestellt.

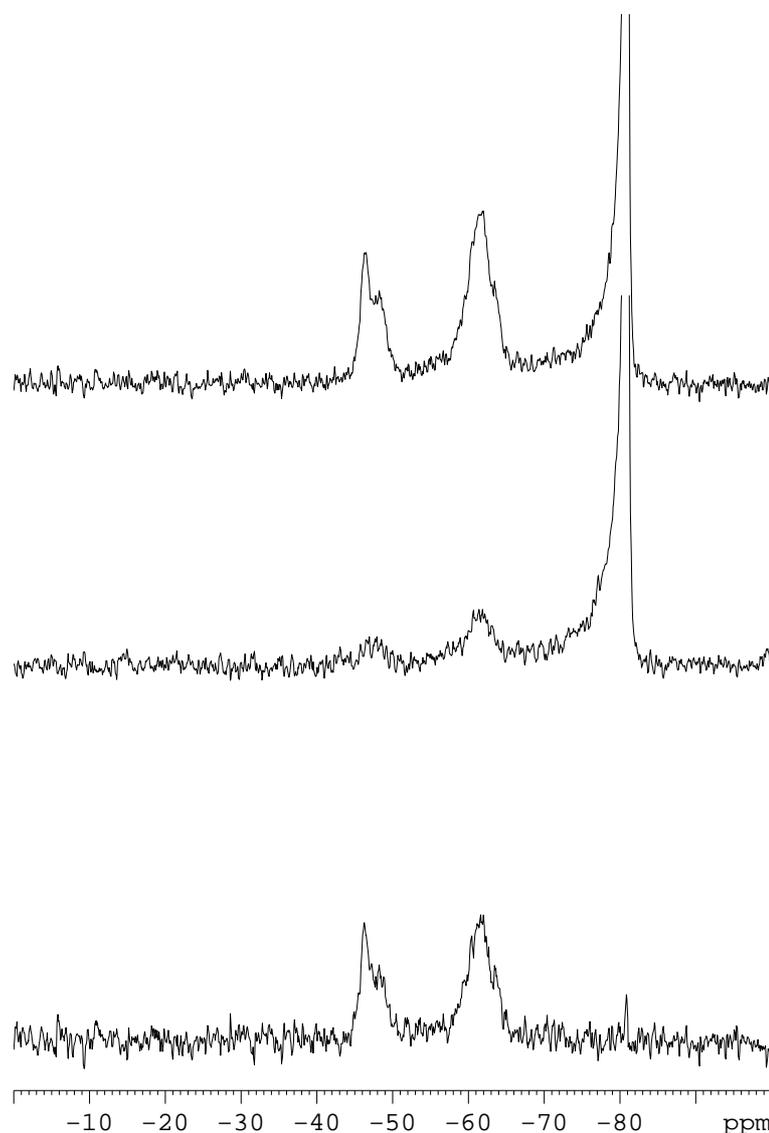


Abbildung 4.30:  $^{29}\text{Si}\{-^{15}\text{N}\}$ -REDOR-Untersuchung (Evolutionszeit von 0,8 ms) der thermischen Zersetzungsprodukte von  $\text{Si}_2\text{N}$  ( $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ ;  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  und  $\alpha$ -Si). Das Signal des  $\alpha$ -Siliciums (-81 ppm) wurde zur besseren Darstellung abgeschnitten. *oben*: reines  $^{29}\text{Si}$ -Spin-Echo-Spektrum, *Mitte*:  $^{29}\text{Si}\{-^{15}\text{N}\}$ -REDOR-Spektrum, *unten*: Differenzspektrum.

Bei einer deutlich schmalen Linienform, bedingt durch die höhere Kristallinität der Verbindungen im Vergleich zum Siliciumsubnitrid, lassen sich die Signale der REDOR-Experimente den entsprechenden Verbindungen gut anpassen. Die Si–N-Umgebungen in den Kristallstrukturen der nach röntgenografischen Untersuchungen ermittelten Verbindungen  $\alpha$ -Siliciumnitrid und  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  (Abbildung 4.31) stimmen mit den REDOR-Kurven gut überein (Simulationen und Messpunkte in Abbildung 4.32).

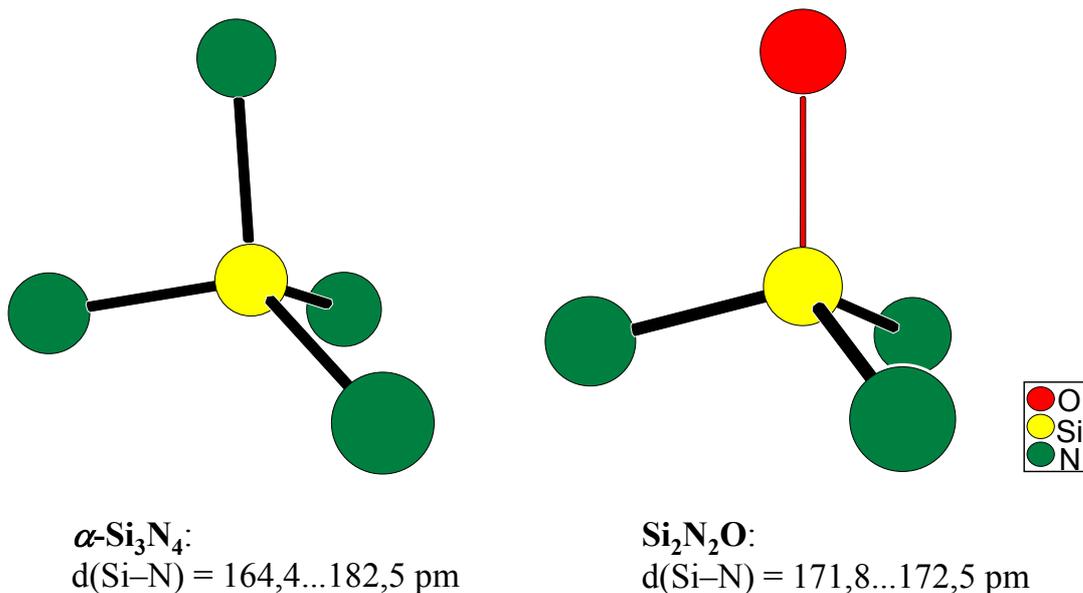


Abbildung 4.31: Silicium-Umgebungen in den Kristallstrukturen von  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  und  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  mit den Si–N-Bindungsabständen. Die Siliciumatome sind in beiden Verbindungen tetraedrisch koordiniert als  $[\text{SiN}_4]$  bzw.  $[\text{Si}(\text{N}_3, \text{O})]$ .

- Signal bei -48 ppm: Die REDOR-Kurve stimmt mit den  $\text{SiN}_4$ -Tetraedern im  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  mit einer Genauigkeit der Bindungsabstände von 2 pm (Abbildung 4.32 links) überein.
- Signal bei -61 ppm: Die Anpassung ergibt etwa 3 N-Nachbarn für das Silicium im  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  mit einer Genauigkeit der Bindungsabstände von 5 pm (Abbildung 4.32 rechts).
- Signal bei -81 ppm: Es ist kein REDOR-Effekt zu beobachten  $\rightarrow \alpha$ -Silicium.

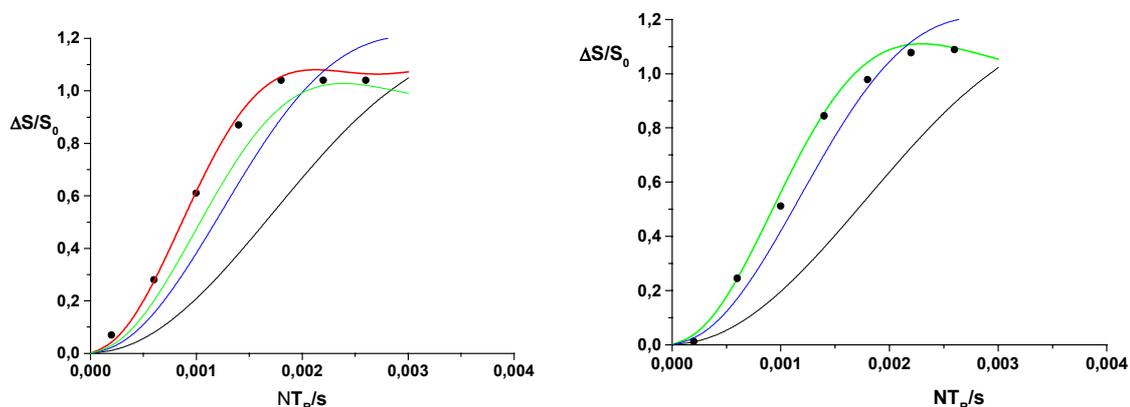


Abbildung 4.32: Experimentell erhaltene REDOR-Kurven (schwarze Punkte) von  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  (links) und  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  (rechts) sowie Simulationen für  $\text{SiN}_x$ -Spin-Systeme:  $x = 4$  rot;  $x = 3$  grün;  $x = 2$  blau;  $x = 1$  schwarz.

Die REDOR-Untersuchungen an den thermischen Zersetzungsprodukten des Siliciumsubnitrids sowie der Vergleich mit dem Siliciumsubnitrid zeigen, dass mit dieser Methode eine Differenzierung zwischen tetraedrisch koordinierten Silicium-Spezies mit ähnlicher chemischer Verschiebung möglich ist. Zudem kann die Anzahl der an das Silicium gebundenen Stickstoffatome über die REDOR-Kopplung direkt bestimmt werden.

Gemäß Abbildung 4.28 konnten für das Siliciumsubnitrid eine  $[\text{SiSi}_4]$ - und eine  $[\text{Si}(\text{Si}_3\text{N}_3)]$ -Umgebung als strukturdominierend bestimmt werden. Eine  $[\text{SiN}_4]$ -Umgebung wie im  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  und eine  $[\text{Si}(\text{N}_3\text{O})]$ -Umgebung wie im  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  können ausgeschlossen werden.

#### 4.4.2 $^{15}\text{N}$ -MAS-NMR-Spektroskopie

Das Stickstoff-Signal im  $^{15}\text{N}$ -MAS-NMR-Spektrum (Abbildung 4.33) des Siliciumsubnitrids liegt mit  $\sim 52$  ppm im Bereich der chemischen Verschiebung von trigonal koordiniertem Stickstoff [135]. Vergleichsdaten von Verbindungen mit trigonaler N-Koordination sind in Tabelle 4.8 aufgeführt. Aufgrund der annähernd symmetrischen Peakform kann von nur einer Spezies strukturechemisch äquivalenter Stickstoff-Atome ausgegangen werden. Die Halbwertsbreite des  $^{15}\text{N}$ -Signals ist mit 0,9 kHz (33 ppm) geringer als die in vergleichbaren Keramiken (Tabelle 4.8).

Tabelle 4.8: Isotrope chemische Verschiebungen  $\delta$  von Referenzsubstanzen für die  $^{15}\text{N}$ -MAS-NMR-spektroskopischen Untersuchungen von  $\text{Si}_2\text{N}$  (bezogen auf  $\delta_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 0$  ppm).

Verbindung	Baueinheit	d (Si–N) [pm]	chemische Verschiebung; Halbwertsbreite (FWHM)	Literatur
$\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$	$\text{NSi}_3$	164,4 ... 182,5	44...60 ppm	[136]
$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	$\text{NSi}_3$	171,3 ... 181,7	46...63 ppm	
$\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$	$\text{NSi}_3$	171,8 ... 172,5	47,1 ppm	[137]
$\text{N}(\text{SiH}_3)_3$	$\text{NSi}_3$	173(1) (115 K)	73 ppm	[138]
hpz-ceramics	$\text{NSi}_3$		38 ppm ; $\Delta = 2,0$ kHz (50 ppm)	[139]
$\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$	$\text{NSi}_x\text{B}_y$		53 ppm ; $\Delta = 1,5$ kHz (37 ppm)	[140]

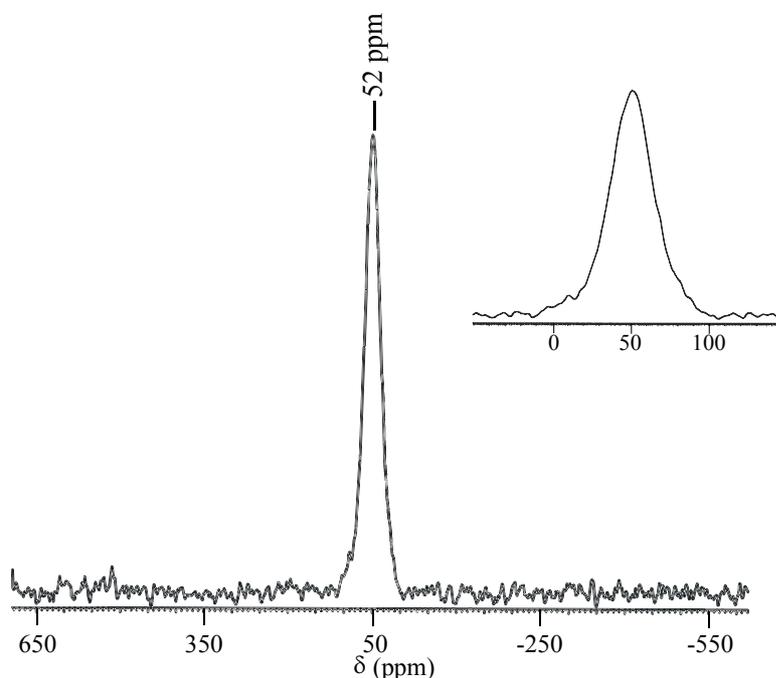


Abbildung 4.33:  $^{15}\text{N}$ -MAS-NMR-Spektrum des Siliciumsubnitrids (extrahiert mit Aceton) mit isotopenmarkiertem  $^{15}\text{N}$  ( $\Delta = 0,9$  kHz; 980 scans). *oben*: Im vergrößerten Ausschnitt aus dem Spektrum ist, anhand der symmetrischen Peakform, nur eine Spezies Stickstoffatome zu erkennen.

Wird ein  $^{15}\text{N}$ -CPMAS-Spektrum ( $^1\text{H}$ -Cross-Polarisation-MAS) einer Probe des Siliciumsubnitrids aufgenommen, tritt ein weiteres scharfes Signal bei  $\sim 5$  ppm (Abbildung 4.34) auf.

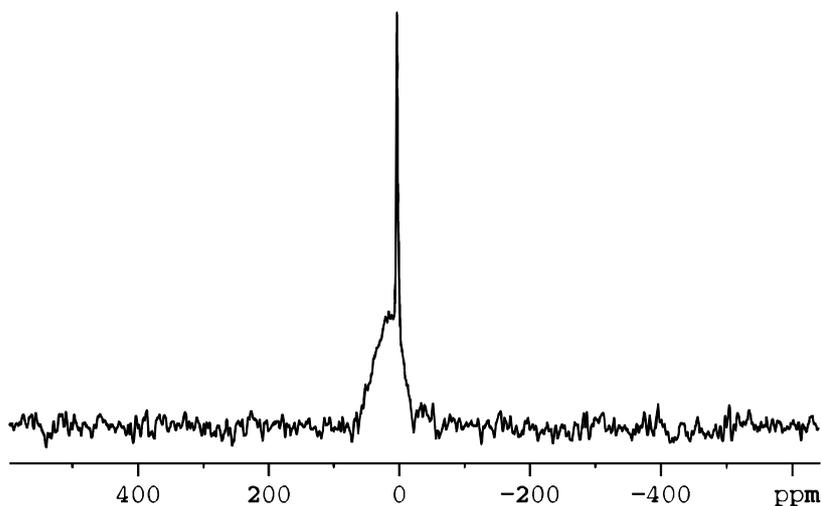


Abbildung 4.34:  $^{15}\text{N}$ -CPMAS-NMR-Spektrum des isotopenmarkierten Siliciumsubnitrids.  
*breites Signal:  $[\text{NSi}_3]$ , schmales Signal:  $\text{Si}_x\text{N-H}$*

Aufgrund des Intensitätsgewinns durch den Polarisationstransfer vom Wasserstoff auf den Stickstoff ist das  $^{15}\text{N}$ -Signal der entsprechenden Stickstoff-Spezies bei dieser Aufnahme höher als das eigentliche Messsignal des  $\text{Si}_2\text{N}$ .

#### 4.4.3 $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie

Zur Charakterisierung des in den Proben des Siliciumsubnitrids enthaltenen Wasserstoffs wurde, in Ergänzung der chemischen Analysen (Kapitel 4.1), eine Methode der zweidimensionalen NMR-Spektroskopie angewendet (HETCOR-Kopplung *{heteronuclear correlation}* [141]). Ein  $^{15}\text{N}$ - $^1\text{H}$ -CPMAS-HETCOR-Spektrum des Siliciumsubnitrids entsprechend Abbildung 4.35 belegt eine direkte Wechselwirkung zwischen dem Wasserstoffsignal bei  $\sim 7$  ppm (vertikale Achse) und dem Stickstoffsignal bei  $\sim 5$  ppm.

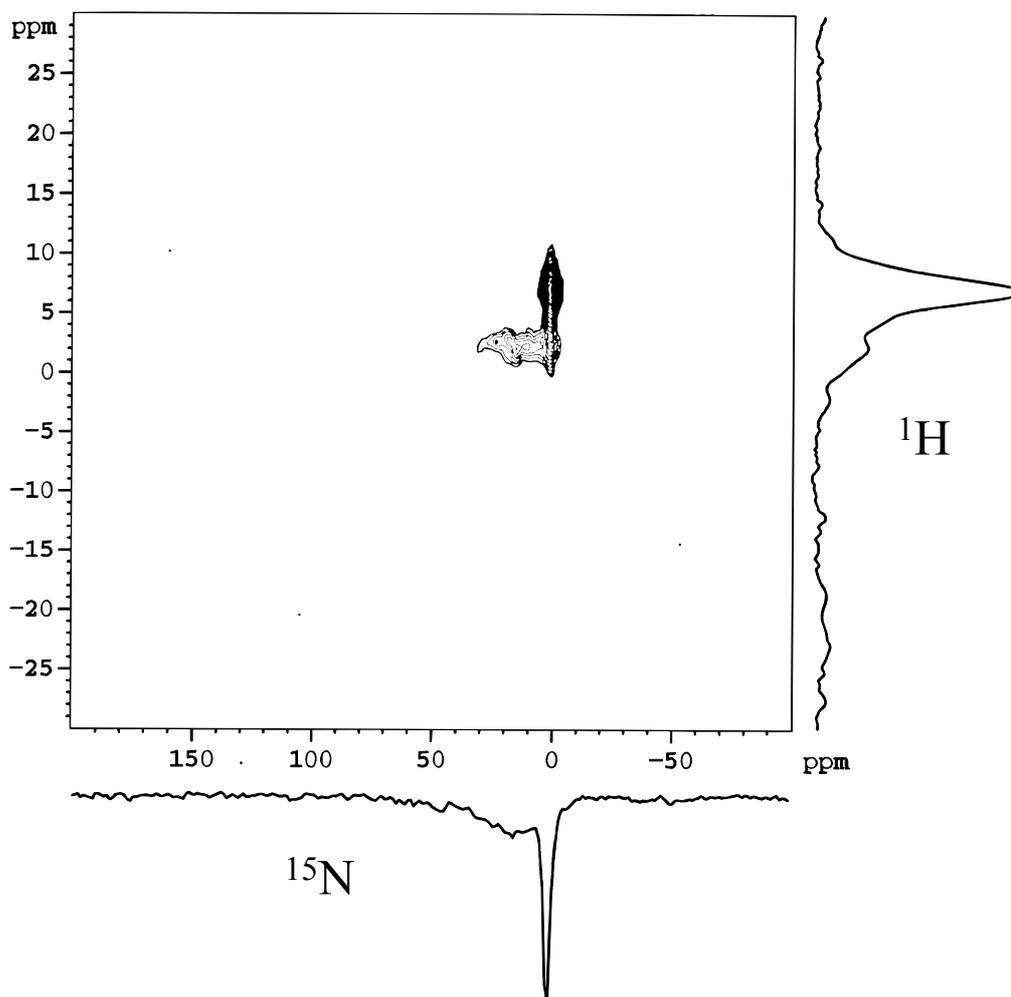


Abbildung 4.35:  $^{15}\text{N}$ - $^1\text{H}$ -CPMAS-HETCOR-Spektrum eines isotonenmarkierten Silicium-subnitrids, Intensität der direkten Wechselwirkungen H–N, vertikale Achse:  $^1\text{H}$ -NMR-Verschiebung ( $\delta_{\text{TMS}} = 0$  ppm), horizontale Achse:  $^{15}\text{N}$ -NMR-Verschiebung ( $\delta_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 0$  ppm).

Ein analoges  $^{29}\text{Si}$ - $^1\text{H}$ -CPMAS-HETCOR-Experiment (Abbildung 4.36) zeigt bezüglich direkter Si–H-Kopplungen keine Effekte. Eine indirekte Si–N–H-Kopplung, jedoch wesentlich schwächer als die N–H-Kopplung in Abbildung 4.35, ist zwischen dem  $^1\text{H}$ -Signal und dem  $^{29}\text{Si}$ -Signal bei -48 ppm zu beobachten. Aufgrund der Sauerstoffverunreinigungen in den isotonenmarkierten NMR-Proben ließen sich an dieser Stelle am Silicium zudem Si–OH-Gruppen als ein schwaches Signal nachweisen.

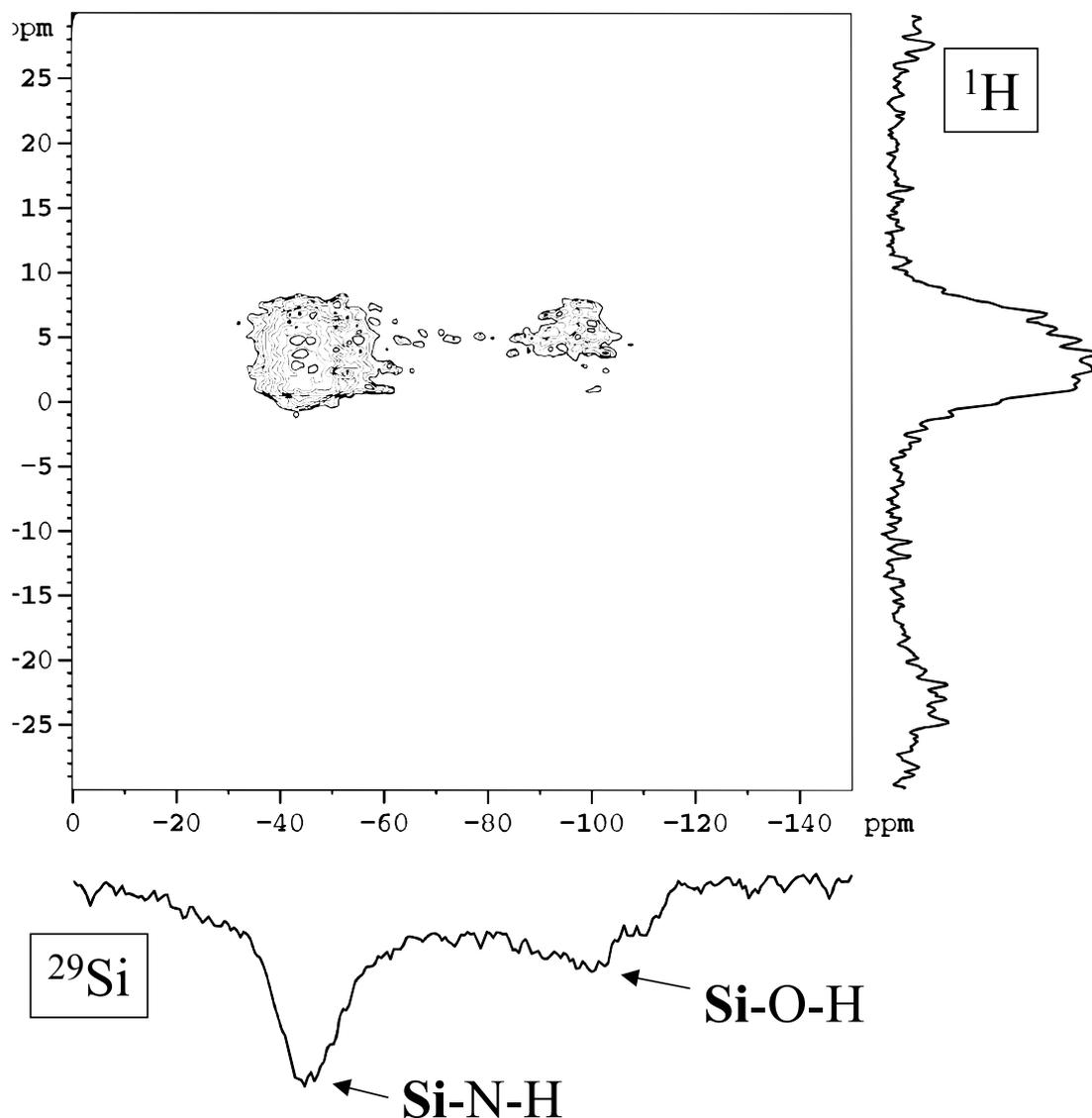


Abbildung 4.36:  $^{29}\text{Si}$ - $^1\text{H}$ -CPMAS-HETCOR-Spektrum eines isotopenmarkierten Silicium-subnitrids, Intensität der Wechselwirkungen H-Si. *vertikale Achse*:  $^1\text{H}$ -NMR-Verschiebung ( $\delta_{\text{TMS}} = 0$  ppm), *horizontale Achse*:  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Verschiebung ( $\delta_{\text{TMS}} = 0$  ppm).

Es konnte mit den  $^{15}\text{N}$ - bzw.  $^{29}\text{Si}$ - $^1\text{H}$ -CPMAS-HETCOR-Experimenten bewiesen werden, dass der im Siliciumsubnitrid noch enthaltene Wasserstoff im Wesentlichen an Stickstoff gebunden ist. Eine Quantifizierung ist nach diesen Messungen jedoch nicht möglich, da die Sauerstoffverunreinigungen in diesen Proben Nebeneffekte (Signale von Si-OH-Gruppen) bewirken.

## 4.5 Rasterelektronenmikroskopie und EDXS

Zur Dokumentation der topotaktischen Reaktion von Calciumdisilicid zum Siliciumsubnitrid anhand der Morphologie der Kristalle bzw. Kristallbruchstücke wurden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen angefertigt. Aufgrund der uneinheitlichen Oberflächenbeschaffenheit sind die EDXS-Analysen der untersuchten Proben nur qualitativ auszuwerten.

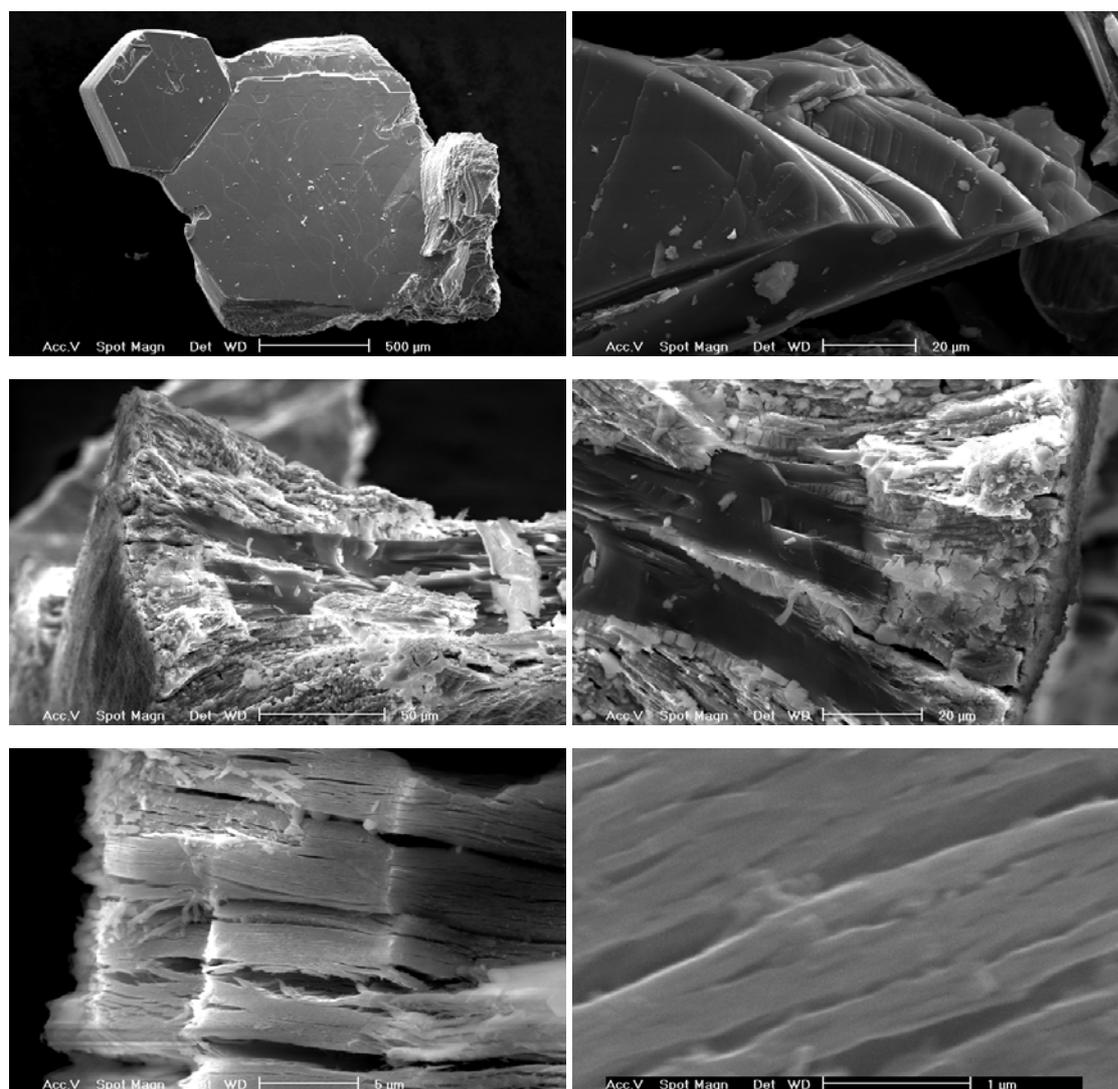


Abbildung 4.37: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen zur Veranschaulichung der topotaktischen Reaktion: *oben*: hexagonaler  $\text{CaSi}_2$ -Kristall und Aufwachsstufen an einem  $\text{CaSi}_2$ -Bruchstück; *Mitte*: Bruchfläche eines partiell reagierten  $\text{CaSi}_2$ -Kristalls nach der chemischen Reaktion von  $\text{CaSi}_2$ -Kristallen mit  $\text{NH}_4\text{Br}$ ; *unten*: aufgefächerte Schichten des Siliciumsubnitrids bei Vergrößerungen von 6400- bzw. 50000fach.

In Abbildung 4.37 oben sind exemplarisch größere Kristalle bzw. Bruchstücke von Calciumdisilicid dargestellt, welche nach den in Kapitel 3.3 bzw. 3.6 beschriebenen Verfahren präpariert und umgesetzt wurden. An den Edukten lassen sich neben dem hexagonalen Habitus Aufwachsstufen beobachten. Nach der chemischen Reaktion ist ein Übergang von Bereichen des ursprünglichen Calciumdisilicids hin zu aufgefächerten Schichten erkennbar. Die dunklen Bereiche in Abbildung 4.37 Mitte lassen sich anhand von EDXS-Messungen als nicht umgesetztes  $\text{CaSi}_2$  identifizieren. An den Rändern der nicht vollständig durchreagierten Kristalle und zwischen den Schichten wachsen Ausblühungen von Calciumbromid (EDXS). Nach der Extraktion (Aceton) des Calciumbromids sind Teilchen mit schichtartiger Morphologie zu beobachten (Abbildung 4.37 unten), bei denen makroskopisch kein  $\text{CaBr}_2$  erkennbar ist. Das Korrespondenzprinzip zwischen Edukt und Produkt im Sinne der topotaktischen Reaktion lässt sich hiermit belegen. Das Aussehen der Schichten des Siliciumsubnitrids bleibt auch bei größeren Vergrößerungen in gewisser Selbstähnlichkeit erhalten. In Abbildung 4.37 unten sind dazu die Siliciumsubnitrid-Schichten bei kleiner (6400-fach) und großer (50000-fach) Vergrößerung abgebildet. Nach EDXS-Analysen sind in diesen Strukturen jedoch immer noch Calcium und Brom nachzuweisen.

Tabelle 4.9: Ergebnisse der EDXS-Analysen an den in Abbildung 4.37 abgebildeten partiell reagierten  $\text{CaSi}_2$ -Kristallen sowie dem Siliciumsubnitrid.

Probe	Ca (Atom-%)	Si (Atom-%)	Br (Atom-%)	Zusammensetzung
nicht reagierte Bereiche	32,4	67,6	---	$\text{CaSi}_{2,08}$
Ausblühungen $\text{CaBr}_2$	28,2	10,1	61,7	$\text{CaBr}_2 \cdot \text{Si}_{0,3}$
extrahierte Agglomerate	Die Gehalte Ca und Br schwanken in den extrahierten Agglomeraten jeweils zwischen 10 mol-% und 25 mol-%.			

Die für die Röntgen-Einkristalluntersuchungen nach Kapitel 3.6 umgesetzten  $\text{CaSi}_2$ -Einkristalle wurden zunächst rasterelektronenmikroskopisch untersucht. Der Habitus

der Edukt-Kristalle bleibt demnach erhalten. Das Nebenprodukt Calciumbromid (EDXS) scheint teilweise ausgeflossen und ist auf der Oberfläche der Kristalle zu erkennen (Abbildung 4.38).

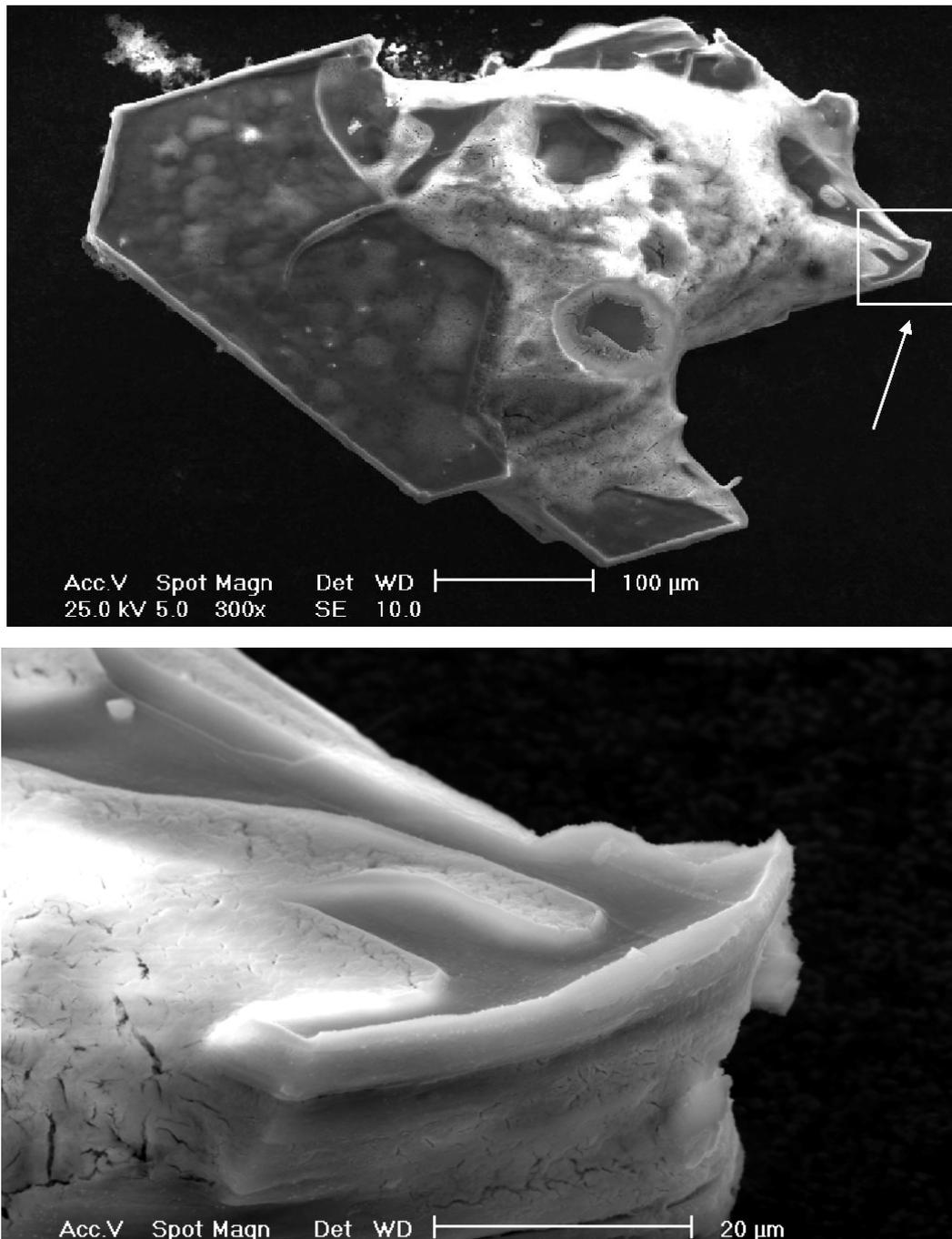


Abbildung 4.38: Rasterelektronenmikroskopische Abbildungen von mit  $\text{NH}_4\text{Br}$  umgesetzten  $\text{CaSi}_2$ -Einkristallen. *oben*: REM-Abbildung eines Kristallverbandes nach der Reaktion (helle "Kruste":  $\text{CaBr}_2$ ); *unten*: Vergrößerung des oben markierten Bereichs mit ausgeflossenem Calciumbromid. Der Habitus der Kristalle bleibt erhalten.

Die Kristalle wurden nach der Reaktion mit einer in Kapitel 3.4 beschriebenen Extraktionsapparatur (Abbildung 3.8) von anhaftendem Calciumbromid befreit. Nach EDXS-Analysen auf der Oberfläche der Kristalle (Abbildung 4.39) sind in Analogie zu den in Abbildung 4.37 abgebildeten Schichtverbänden des Siliciumsubnitrids sowie der Pulverproben immer noch Reste von  $\text{CaBr}_2$  nachzuweisen. Auch auf den Kristalloberflächen unterliegen die Gehalte Ca und Br nach EDXS-Analysen großen Schwankungen, wie in Tabelle 4.9 aufgeführt.

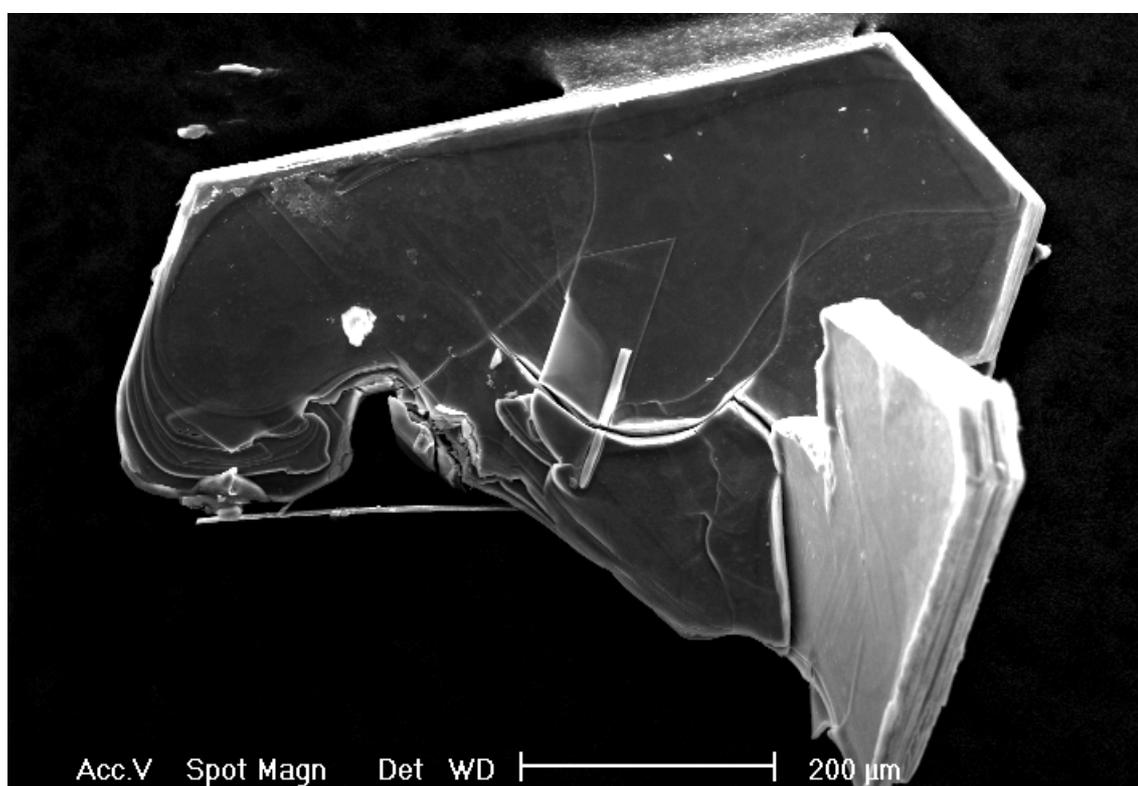


Abbildung 4.39: REM-Abbildung eines Kristalls des Siliciumsubnitrids nach der Extraktion (Aceton).

Die Oberfläche der Kristalle ist von Rissen durchzogen (Abbildung 4.40) und recht uneinheitlich. Diese zu beobachtende Topologie wird wahrscheinlich durch das bei der chemischen Reaktion entstandene Calciumbromid verursacht, welches nicht nur an den Rändern der Kristalle zwischen den Schichten, sondern teilweise auch durch diese Risse austritt.

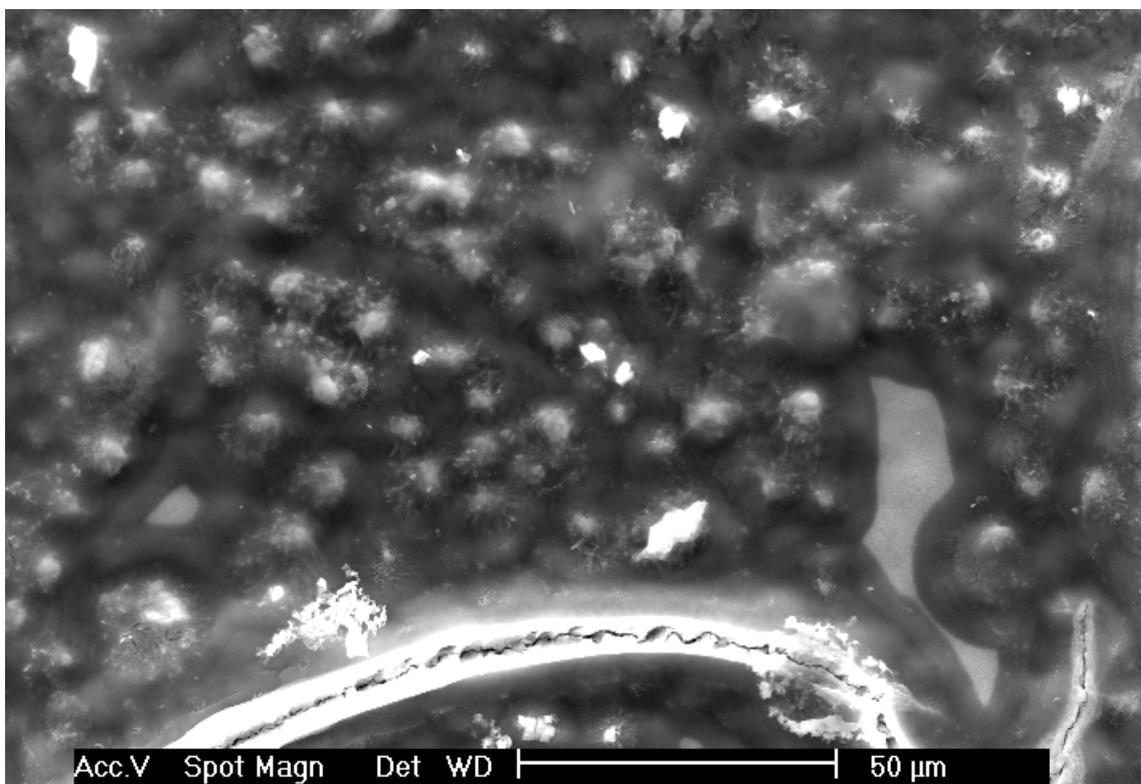
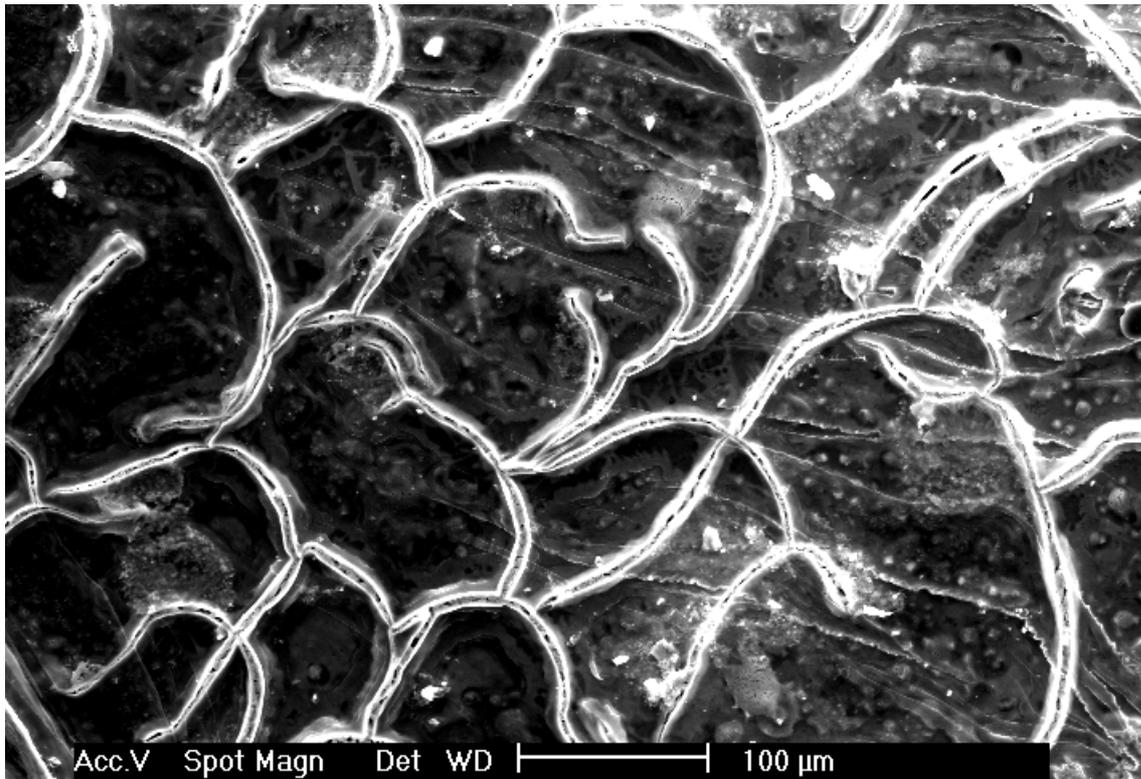


Abbildung 4.40: REM-Abbildungen von der Oberfläche eines Kristalls des Siliciumsubnitrids nach der Extraktion (Aceton) bei unterschiedlichen Vergrößerungen.

### Elementmapping

Anhand eines Elementmappings der schwereren Elemente Silicium, Calcium und Brom auf einem Ausschnitt eines "extrahierten" Kristalls (Abbildung 4.41) sollte überprüft werden, ob die Elemente auf der Oberfläche homogen verteilt sind. Ein gemäß Kapitel 3.6 präparierter Kristall des Siliciumsubnitrids wurde durch Extraktion mit Aceton von Calciumbromid befreit und auf dem Probenträger mit Lackleitsilber fixiert.

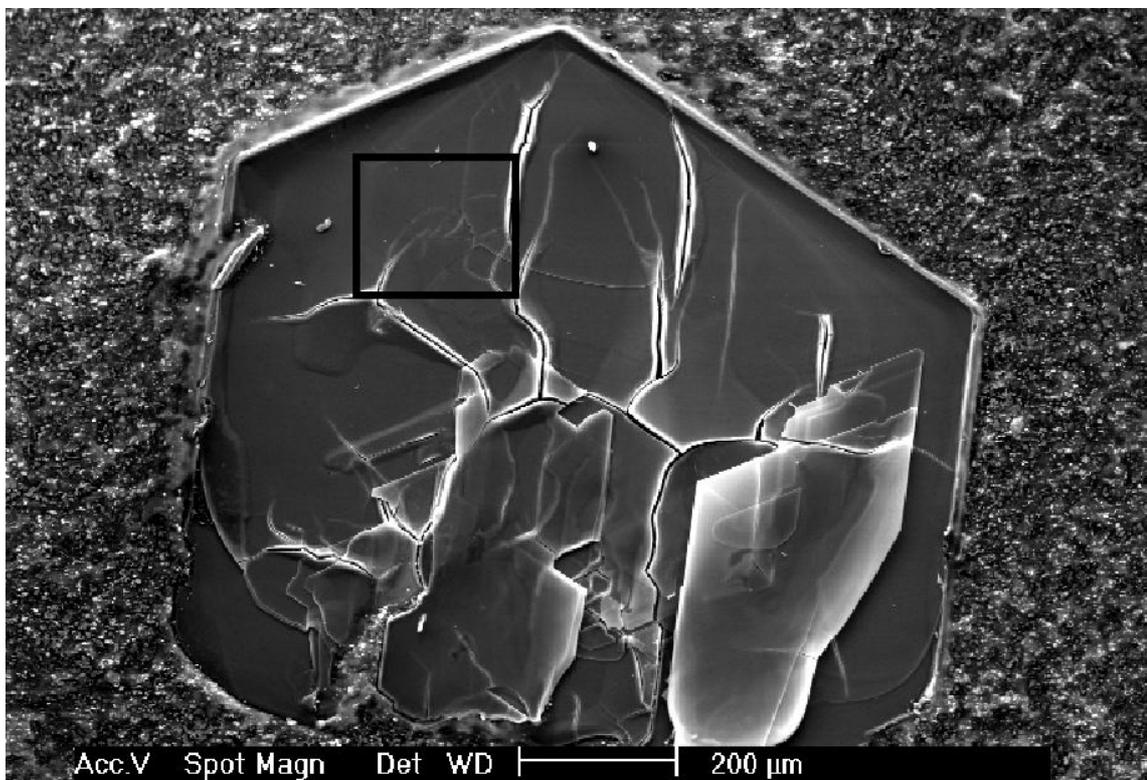


Abbildung 4.41: Sekundärelektronen-Abbildung des Kristalls (eingebettet in Lackleitsilber) für das Elementmapping (Abbildung 4.42). Im unteren Bereich sind einige Schichtverbände abgespalten. Das Elementmapping wurde im schwarz markierten Bereich durchgeführt.

Im ausgewählten Bereich (schwarzes Viereck) des in Abbildung 4.41 gezeigten Kristalls sind bei den Elementen Calcium und Brom an den Kanten/Rissen auf der Kristalloberfläche Unterschiede in der Verteilung der Elementgehalte zu verzeichnen (Abbildung 4.42 C/D). Silicium ist in diesem Bereich weitgehend homogen verteilt (Abbildung 4.42 B).

Nach Abbildung 4.42 C ist der Calciumgehalt an den Kanten gegenüber den homogenen Bereichen der untersuchten Fläche verringert. Im Gegensatz dazu kann eine Erhöhung des Bromgehaltes an diesen Kanten verzeichnet werden (Abbildung 4.42 D).

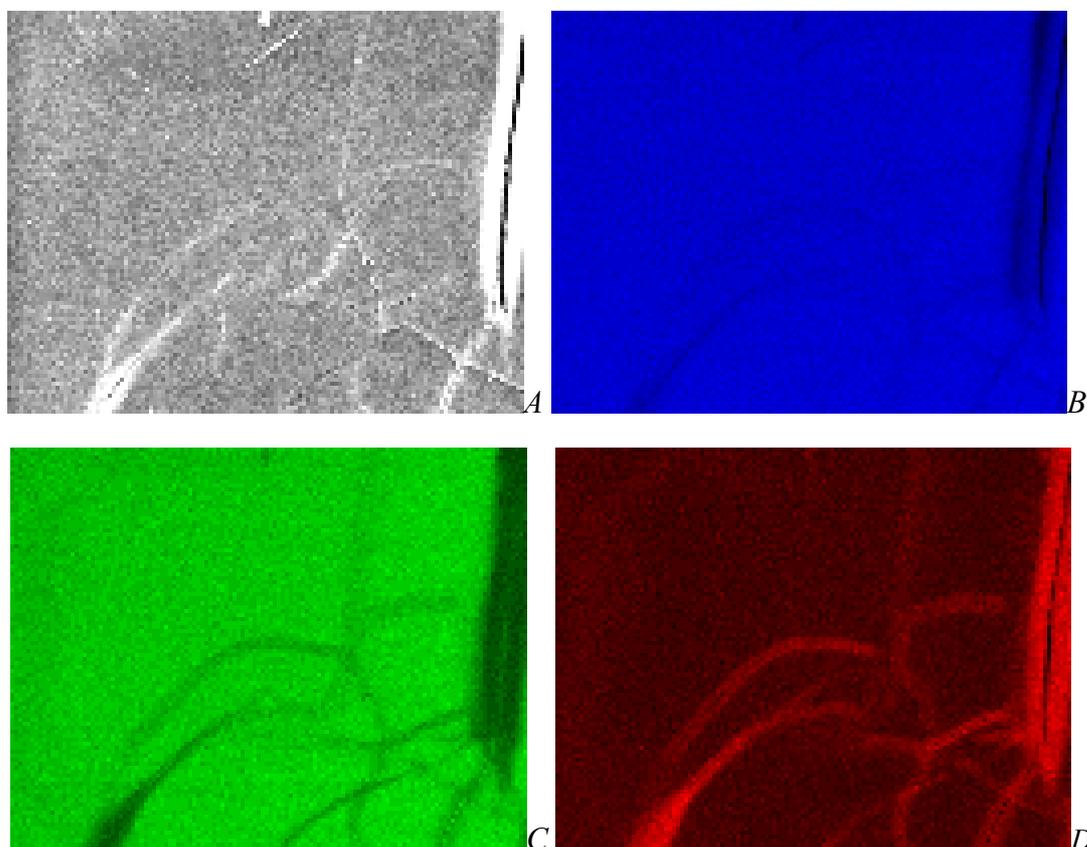


Abbildung 4.42: Rückstreuungselektronen-Abbildung (A) und des Elementmapping vom in Abbildung 4.41 markierten Bereich des Siliciumsubnitrid-Kristalls. Die Farbintensität ist proportional dem Elementgehalt.  
 (B) – Silicium      (C) – Calcium      (D) – Brom

Anhand dieser Ergebnisse kann lässt sich schlussfolgern, dass an den Kanten/Rissen der Kristalle des Siliciumsubnitrids eine Absättigung freier Valenzen mit Brom vorliegt. Dieser Umstand erklärt den in den aufgearbeiteten Proben sowohl nach chemischen Analysen (Kapitel 4.1.2) als auch mittels EDXS nachgewiesenen höheren Brom-Gehalt, welcher nicht Calciumbromid zugeordnet werden kann.

### EDXS-Analysen an Pulverproben

Zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der Reaktionsprodukte und der Phasenreinheit des Calciumdisilicids wurden in Ergänzung zu den chemischen

Analysen EDXS-Analysen angefertigt. Wie schon in Kapitel 3.2.2 erwähnt, entspricht das Ca/Si-Verhältnis der Pulverproben (Präparation im Induktionsofen, Abbildung 3.4) 1 : 2. Ein möglicher Materialkontrast aufgrund von  $\alpha$ -Silicium-Verunreinigungen wurde nicht detektiert. Als Fremdphase durch Reaktion mit dem Tiegelmaterial konnte bei der Darstellung in Ta-Ampullen das Tantalasilicid  $\text{TaSi}_2$  (s. Kapitel 3.2.2) nachgewiesen werden (diese Methode diente zur Kristallzüchtung von  $\text{CaSi}_2$ -Kristallen).

Pulverpresslinge der festen Reaktionsprodukte wurden halbquantitativ (ohne Sauerstoff und Stickstoff) bezüglich der Elementgehalte an Calcium, Silicium und Brom ausgewertet. Für das Rohprodukt wurde das molare Verhältnis Si : Ca : Br zu 2 : 0,93 : 1,97  $\{\cong (\text{Si}_2\text{N})\cdot(\text{CaBr}_2)\}$  bestimmt, welches mit den Ergebnissen der chemischen Analysen (Kapitel 4.1) konsistent ist.

Im Ergebnis der Messungen an extrahierten Proben tritt folgende Unsicherheit auf: Die Werte für Calcium und Brom relativ zueinander ergeben ein molares Verhältnis von Br : Ca  $\cong 2,6$  (Calciumbromid: Br : Ca = 2). Aus mehreren unabhängigen Analysen resultiert ein rechnerisches Verhältnis  $\text{Si}_2\text{N} : \text{CaBr}_2$  von 1 :  $0,09 \pm 0,01$  bezüglich des Verhältnisses Si : Ca. Unter Berücksichtigung der Streuung der Messwerte und des anhand des Elementmappings nachgewiesenen Br-Überschusses an den Teilchengrenzen ist dieses Ergebnis ebenfalls mit denen der chemischen Analysen konsistent.

Rückstreuелеktronen-Aufnahmen der Pulverproben zeigen keinen Materialkontrast; somit konnte nachgewiesen werden, dass mit einer Teilchengröße des Calciumdisilicids von  $\leq 50 \mu\text{m}$  dieses vollständig umgesetzt wird.

## 4.6 Transmissionslektronenmikroskopie

Dünne Filme und Schichtstrukturen, wie sie in einem aus Calciumdisilicid topotaktisch gebildeten Siliciumsubnitrid vorliegen, sind für Untersuchungen mittels Transmissionslektronenmikroskopie prädestiniert, da sie ohne eine aufwändige Probenpräparation – wie das Einbetten der zu untersuchenden Teilchen und anschließende Zielpräparation – durchgeführt werden können. Die extrem dünnen Plättchen des Siliciumsubnitrids

richten sich von selbst annähernd senkrecht zum Elektronenstrahl aus. Im Folgenden vorgestellte Ergebnisse der TEM-Untersuchungen am Siliciumsubnitrid wurden von Proben des Rohprodukts erhalten, da die aufgearbeiteten Reaktionsprodukte durch die Extraktion mit Sauerstoff/Kohlenstoff kontaminiert und dadurch schlechter auszuwerten waren.

Neben Partikeln des Siliciumsubnitrids konnte im Rohprodukt erwartungsgemäß Calciumbromid als zweite Hauptphase nachgewiesen werden. Calciumbromid rekristallisierte teilweise in Form dünner Schichten auf dem Kohlenstoff-Lochfilm sowie an Ecken/Kanten der Plättchen des Siliciumsubnitrids und wurde über EDXS-Messungen und SAD-Untersuchungen nachgewiesen.

Die Agglomerate des Siliciumsubnitrids bestehen aus extrem dünnen Plättchen, an deren Randbereichen der Kohlenstoff-Lochfilm (Probenträger) durch die Schichten/Schichtpakete "durchscheint" (Abbildung 4.43 A bzw. Abbildung 4.44 A).

Quantitative Aussagen über die Schichtdicke der untersuchten Agglomerate des Siliciumsubnitrids sind mit der klassischen Hochauflösungs-Elektronenmikroskopie nicht möglich. Bezüglich struktureller Ordnung innerhalb der Schichtpakete kann das Siliciumsubnitrid prinzipiell in zwei Gruppen unterteilt werden, ohne dass eine scharfe Trennung möglich ist: im Transmissionselektronenmikroskop vollständig amorphe und partiell geordnete Plättchen. Die Hochauflösungsaufnahmen zeigen sowohl Bereiche mit geordneten Domänen (Abbildung 4.45, weiße Kreise) als auch völlig amorphe Ausschnitte (Abbildung 4.46) in den Proben.

Die Ergebnisse von Beugungsuntersuchungen (SAD) der partiell geordneten und amorphen Plättchen sind in Abbildung 4.43 rechts bzw. Abbildung 4.44 rechts dargestellt. Anhand der Beugungsreflexe in Abbildung 4.43 sind die geordneten Bereiche durch ein hexagonales Reflexmuster charakterisiert, welches je nach Ordnungsgrad des untersuchten Bereiches unterschiedlich scharf ausgeprägt ist. In den amorphen Plättchen werden anstatt des hexagonalen Reflexmusters nur noch diffuse Beugungsringe (Abbildung 4.44) beobachtet.

Die Bestimmung der Gitterkonstante des hexagonalen Reflexmusters anhand der Reflexe ① ( $d \cong 0,324(8) \text{ nm}$ ) und ② ( $d \cong 0,190(4) \text{ nm}$ ) impliziert tendenziell eine

leichte Verringerung gegenüber dem Calciumdisilicid ( $d_{\circ} \hat{=} d_{[100]} = 0,334 \text{ nm}$ ,  $d_{\circ} \hat{=} d_{[110]} = 0,193 \text{ nm}$ ).

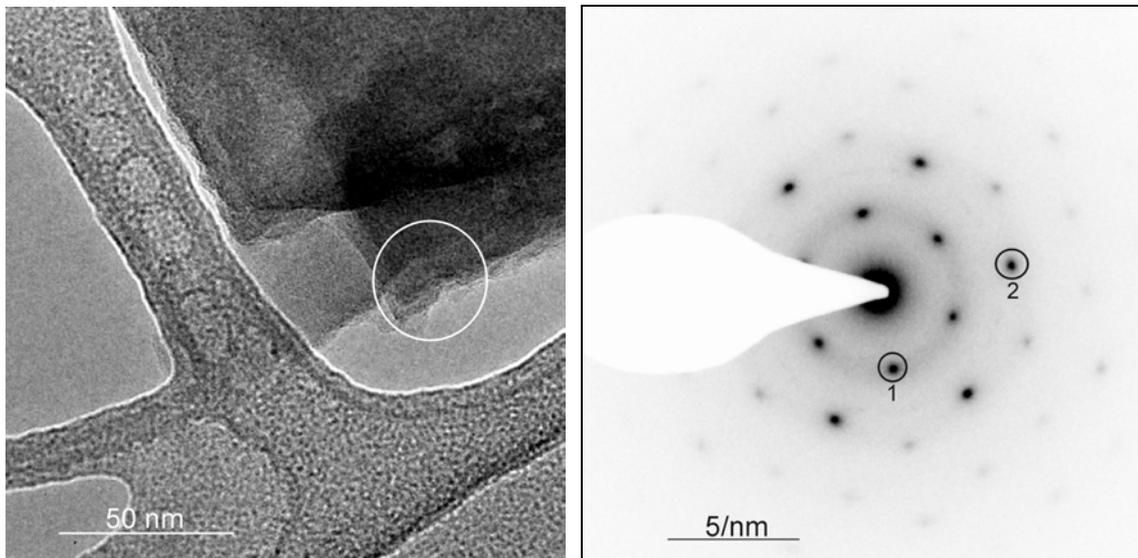


Abbildung 4.43: Ergebnisse der TEM-Untersuchungen eines partiell geordneten Plättchens des Siliciumsubnitrids. *links*: Plättchen auf Kohlenstoff-Lochfilm, *rechts*: Beugungsdiagramm des markierten Bereichs.

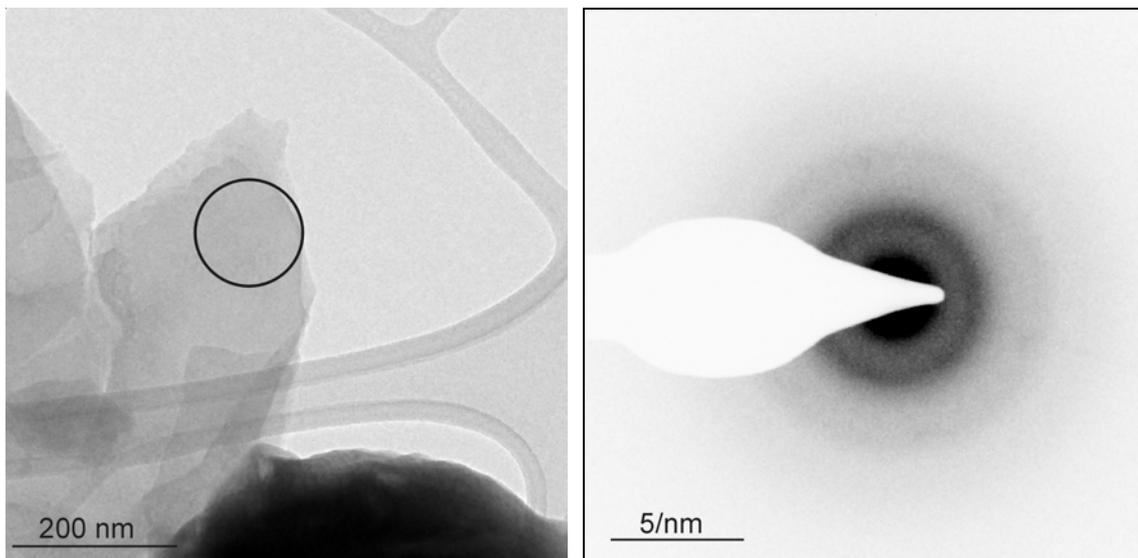


Abbildung 4.44: Ergebnisse der TEM-Untersuchungen eines amorphen Plättchens des Siliciumsubnitrids. *links*: Plättchen auf Kohlenstoff-Lochfilm, *rechts*: diffuse Beugungsringe des markierten Bereichs.

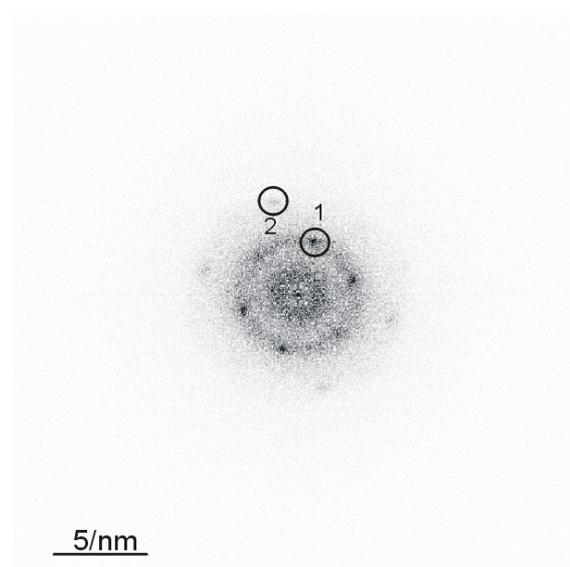
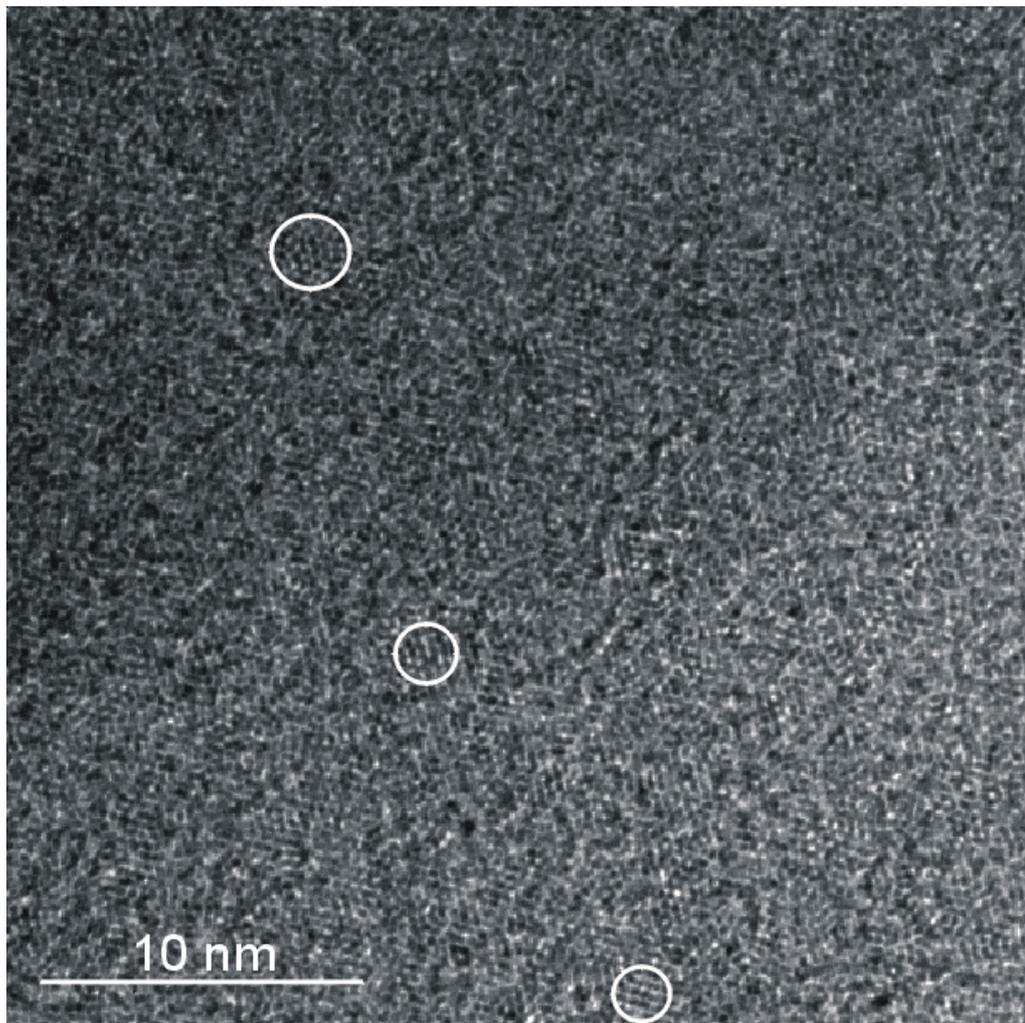


Abbildung 4.45: Ergebnisse der TEM-Untersuchungen eines partiell geordneten Plättchens des Siliciumsubnitrids. HREM-Abbildung mit geordneten Domänen und Fourier-Transformation dieses Bereichs.

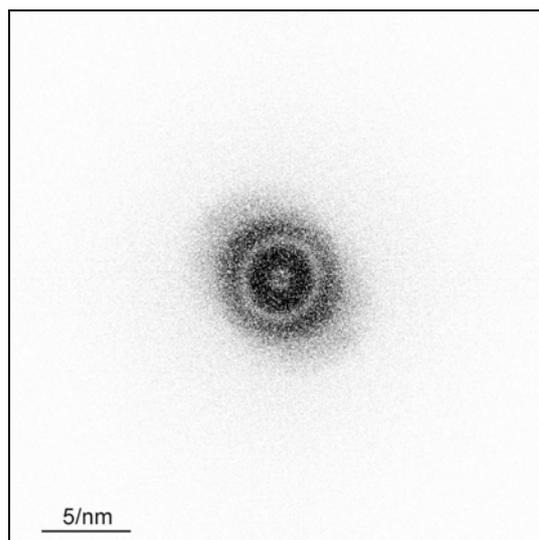
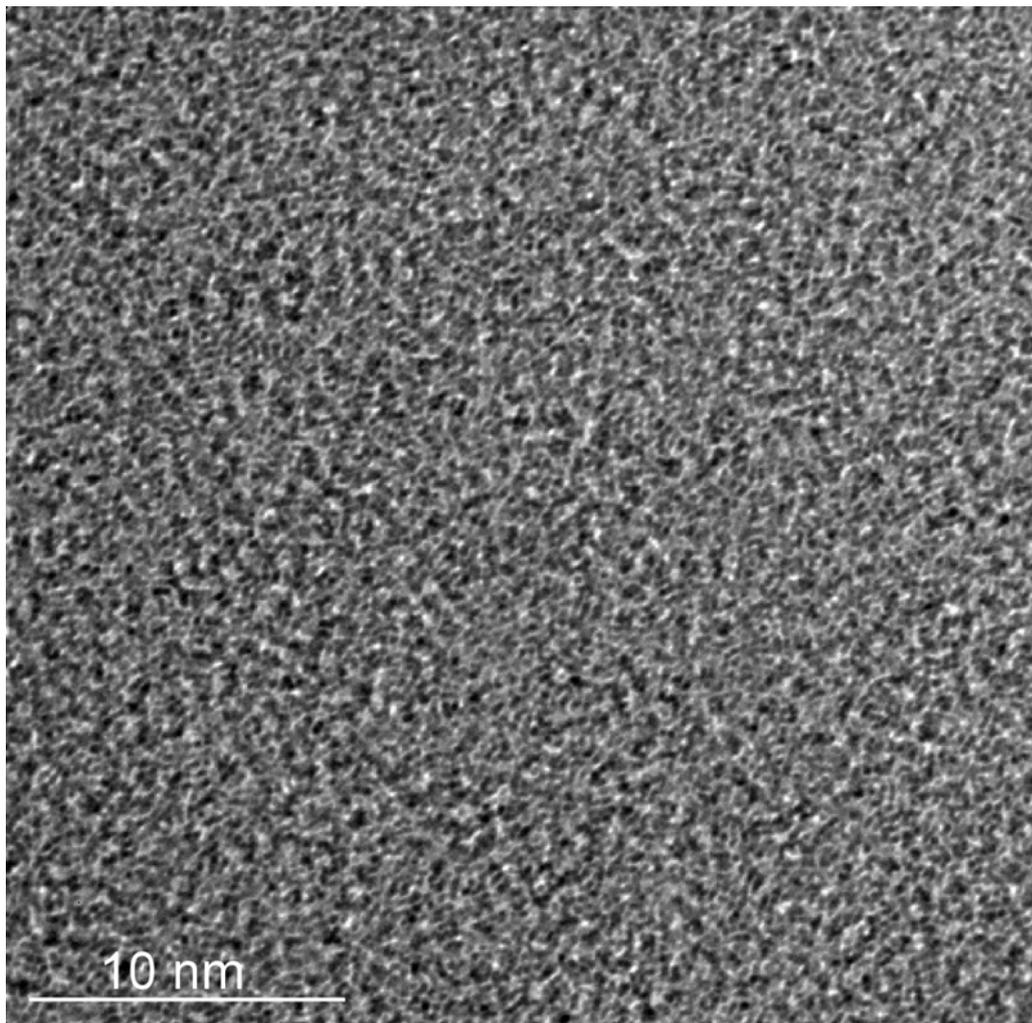


Abbildung 4.46: Ergebnisse der TEM-Untersuchungen eines amorphen Plättchens des Siliciumsubnitrids. HREM-Abbildung und Fourier-Transformation dieses Bereichs.

Aus einem Vergleich dieser Ergebnisse mit berechneten Beugungsdiagrammen von eventuell in den untersuchten Proben (Agglomeraten) enthaltenen Strukturelementen/Verbindungen und Vergleichsmessungen an Calciumdisilicid lassen sich die folgende Aussagen treffen:

- Bei in dieser Projektion identischer Punktgruppe  $p6mm$  von  $\text{CaSi}_2$  ([001] in hexagonaler Aufstellung) und  $\alpha$ -Silicium ([111]) unterscheiden sich die Beugungsdiagramme nach der Geometrie des Beugungsmusters, so dass in den geordneten Bereichen des Siliciumsubnitrids elementares  $\alpha$ -Silicium ausgeschlossen werden kann.
- Calciumbromid könnte aufgrund seines pseudohexagonalen Reflexmusters (Raumgruppe  $Pnm$ ) von den vorliegenden Beugungsdiagrammen unterschieden werden und ist in den untersuchten Agglomeraten demzufolge auszuschließen.
- Geordnete Bereiche (Abbildung 4.43 B) in den untersuchten Proben des Siliciumsubnitrids und experimentelle Beugungsdiagramme von Calciumdisilicid sind vergleichbar. Die inneren Reflexe in Abbildung 4.43 B, Markierung ①, sollten im  $\text{CaSi}_2$  nach den Auslöschungsbedingungen der Raumgruppe nicht auftreten, können jedoch experimentell aufgrund dynamischer Interferenzen stets beobachtet werden.
- Die Beugungsreflexe (SAD, Abbildung 4.43 B ① und ②) der geordneten Bereiche im Siliciumsubnitrid und berechnete Beugungsdiagramme der beiden Modelle für das Siliciumsubnitrid (Kapitel 5.2) stimmen weitgehend überein. Das in Kapitel 5.2 entwickelte Zinkblende-analoge Modell des Siliciumsubnitrids (eine detaillierte Beschreibung erfolgt dort) ist mit der Symmetrie und dem Intensitätsverhältnis der beobachteten Beugungsreflexe etwas besser in Einklang zu bringen, ohne dass eine definitive Zuordnung möglich ist.

EDXS-Untersuchungen an den Agglomeraten des Siliciumsubnitrids lassen keine Aussagen über signifikante Elementverhältnisse in den Proben zu; qualitativ konnten stets alle im System enthaltenen Elemente nachgewiesen werden. Eine Quantifizierung der Element-Gehalte ist aufgrund der komplexen Proben-Detektor-Geometrie in den untersuchten Proben nicht möglich.

Eine Differenzierung zwischen dem Siliciumsubnitrid und auf "nano-Ebene" nicht umgesetzten Bereichen von Calciumdisilicid anhand der Beugungsreflexe ist ebenfalls nicht möglich. Da es sich beim Transmissionselektronenmikroskop lediglich um eine lokale Sonde handelt und keine statistischen Aussagen möglich sind, sollten die Ergebnisse mit den integralen (spektroskopischen) Methoden verglichen werden (siehe auch Kapitel 5). Demzufolge sind die Beugungsreflexe der geordneten Bereiche in den Proben dem Siliciumsubnitrid zuzuordnen. Unter der Annahme, dass das in den extrahierten Proben nach chemischen Analysen noch enthaltene Calcium als "nano"- $\text{CaSi}_2$  vorliegen würde und dieses Calciumdisilicid die Beugungsreflexe in Abbildung 4.43 B hervorruft, wäre ein  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Signal des Calciumdisilicids zu beobachten (Kapitel 4.4).

## 4.7 Röntgenografische Untersuchungen an Pulverproben

Die röntgenografische Charakterisierung der Ausgangsstoffe (speziell Calciumdisilicid) wurde bereits in Kapitel 3.2.2 beschrieben.

### 4.7.1 Untersuchungen an den festen Reaktionsprodukten

Im Röntgen-Pulverdiffraktogramm des festen Reaktionsproduktes (Abbildung 4.47) können die Reflexe ausschließlich Calciumbromid (Raumgruppe  $Pnmm$ ) zugeordnet werden.

Nach der Extraktion des festen Reaktionsproduktes mit Aceton (8 Stunden) bleibt ein weitgehend röntgen-amorpher Feststoff übrig (Abbildung 4.48). Calciumbromid kann röntgenografisch nicht mehr nachgewiesen werden. Im Bereich der drei intensivsten  $\alpha$ -Silicium-Reflexe lassen sich sehr schwache und stark verbreiterte Reflexe beobachten (Signal/Rauschverhältnis  $< 2:1$ ). Beugungsreflexe von aus nicht phasenreinem Calciumdisilicid (Kapitel 3.2) herrührenden  $\alpha$ -Silicium-Verunreinigungen treten als schmale Peaks auf und lassen sich von diesen breiten Reflexen unterscheiden (Abbildung 4.49).

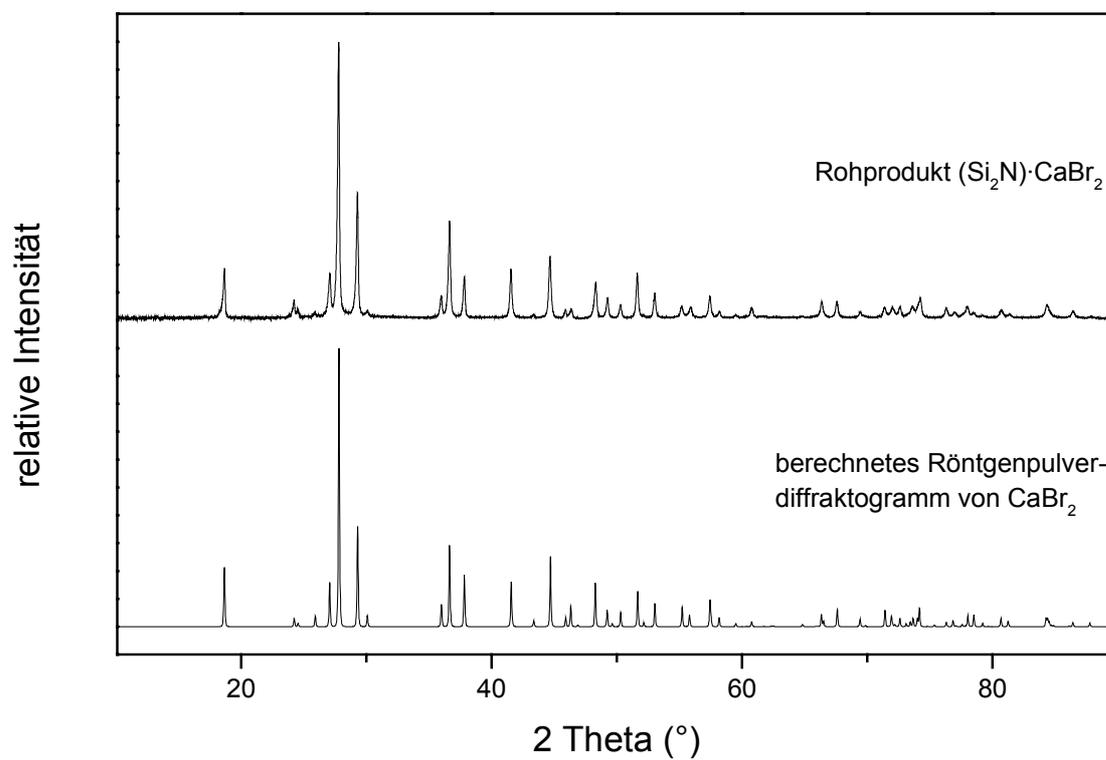


Abbildung 4.47: Röntgen-Pulverdiffraktogramm des festen Reaktionsproduktes;  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung.

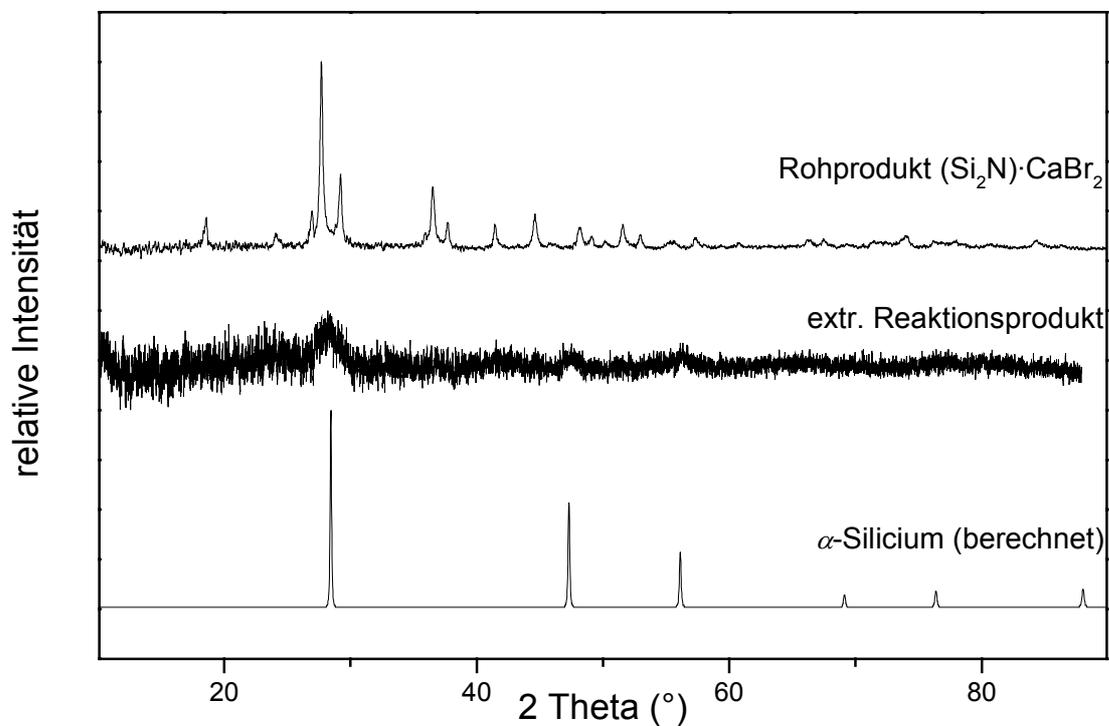


Abbildung 4.48: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von einem mit Aceton extrahierten Siliciumsubnitrid verglichen mit dem Rohprodukt (oben) und  $\alpha$ -Silicium (unten);  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung.

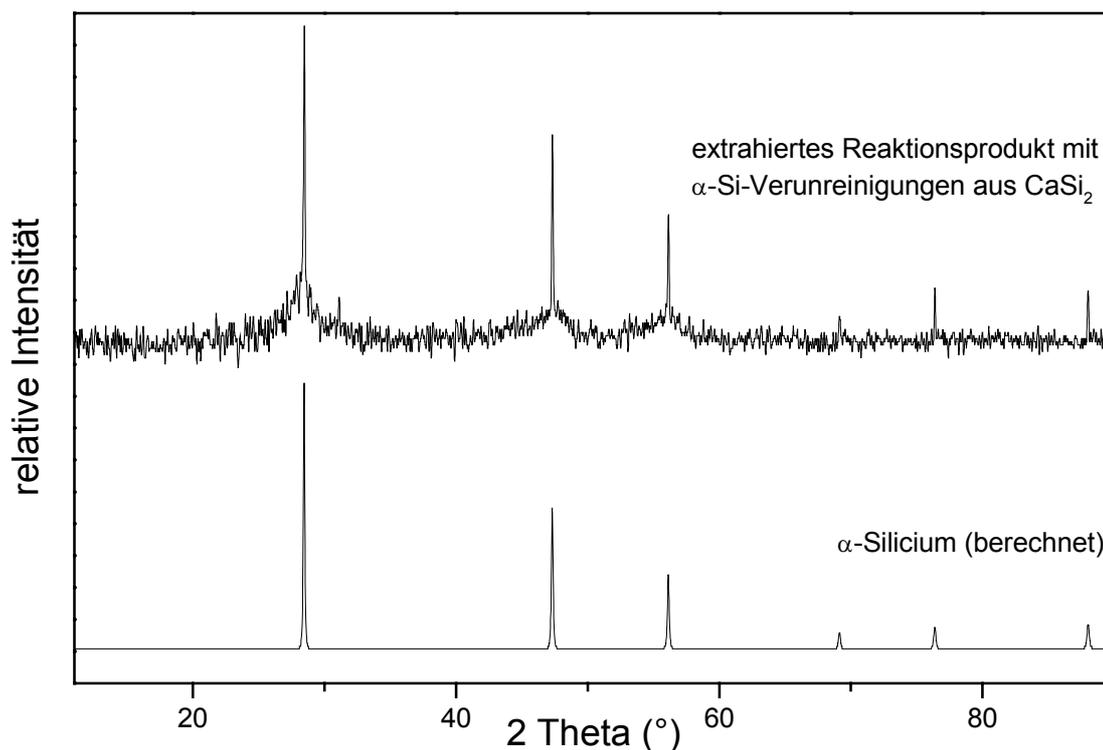


Abbildung 4.49: Röntgen-Pulverdiffraktogramm eines mit Aceton extrahierten Silicium-subnitrids, welches Verunreinigungen an  $\alpha$ -Silicium enthält;  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung.

### Röntgenografische Untersuchungen zum Verlauf der topotaktischen Reaktion

Temperaturabhängige Röntgen-Pulveruntersuchungen wurden durchgeführt, um den Reaktionsverlauf und mögliche Zwischenstufen der topotaktischen Reaktion charakterisieren zu können. Die Messtemperaturen wurden anhand der Ergebnisse der thermoanalytischen Untersuchungen (Kapitel 4.2) der chemischen Reaktion ausgewählt. Das Temperaturprogramm ist in Abbildung 4.50 dargestellt; die Probe wurde jeweils eine Stunde bei der entsprechenden Temperatur (isotherme Segmente) gemessen und innerhalb 30 Minuten auf die nächste Messtemperatur erwärmt.

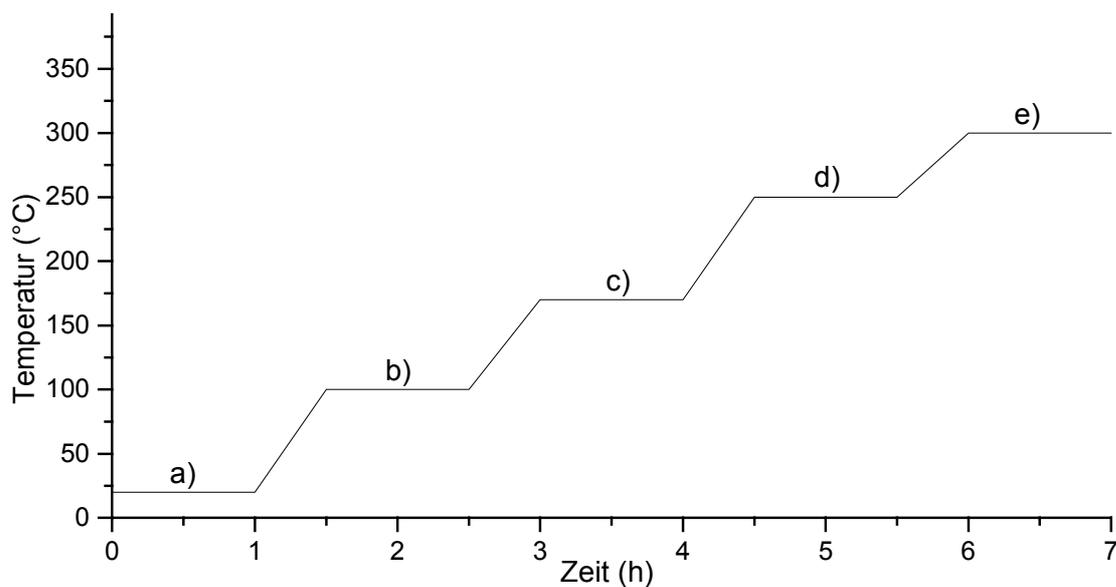


Abbildung 4.50: Temperaturprogramm der *in-situ* Röntgen-Pulveruntersuchungen zur chemischen Reaktion von Ammoniumbromid mit Calciumdisilicid. Die isothermen Segmente a) - e) stellen jeweils eine Messung dar (s. Abbildung 4.51).

Bis zu einer Temperatur von 170°C ist in den Röntgen-Pulverdiffraktogrammen in Abbildung 4.51 a) - c) ausschließlich die in Kapitel 4.2 schon beschriebene Phasenumwandlung des Ammoniumbromids von der kubisch primitiven in die kubisch flächenzentrierte Kristallstruktur zu beobachten. Die Reflexlagen sind aufgrund der Vergrößerung der Gitterkonstanten bei höherer Temperatur zu niedrigeren  $2\theta$ -Werten verschoben. Im folgenden Röntgen-Pulverdiffraktogramm (Abbildung 4.51 d) bei einer Temperatur von 250°C sind die Beugungsreflexe von  $\text{NH}_4\text{Br}$  nicht mehr vorhanden, was auf eine vollständige Reaktion des Ammoniumbromids bis zu dieser Temperatur hindeutet. Neben den Hauptreflexen von  $\text{CaBr}_2$  bei  $26,3^\circ$  und  $35,8^\circ 2\theta$  können weitere Beugungsreflexe beobachtet werden. Eine detaillierte Interpretation eines Röntgen-Pulverdiffraktogramms nach der Reaktionstemperatur  $T = 250^\circ\text{C}$  erfolgt anhand Abbildung 4.52 (es wird eine analog präparierte Probe diskutiert). Ab 300°C (Abbildung 4.51 e) sind ausschließlich Reflexe von Calciumbromid zu erkennen, welche nach Beendigung der Reaktion bei 350°C noch schärfer hervortreten (s. Abbildung 4.47).

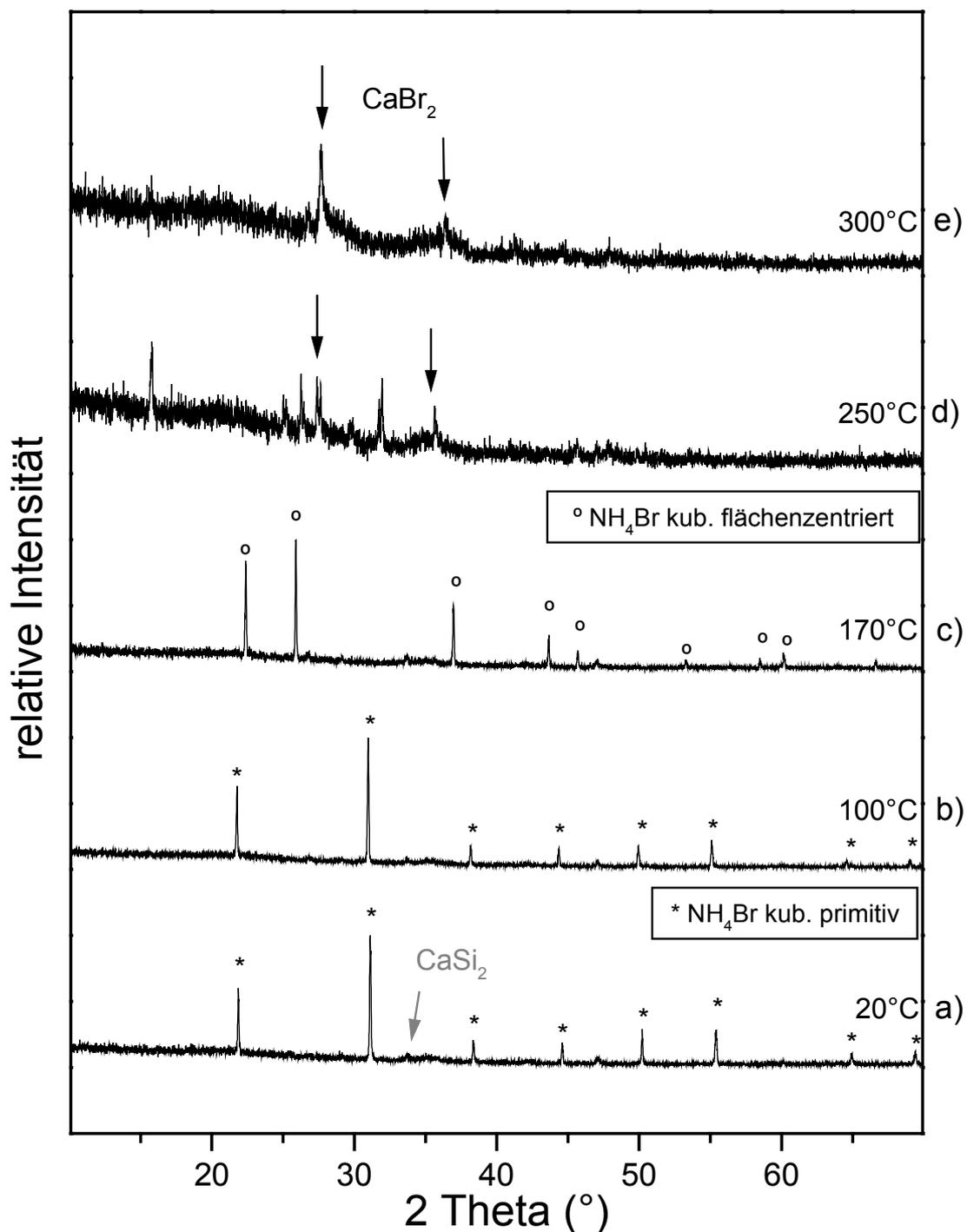


Abbildung 4.51: *In-situ* Röntgen-Pulveruntersuchungen zur chemischen Reaktion von Ammoniumbromid mit Calciumdisilicid im Temperaturbereich von 20° - 300°C ; CuK<sub>α1</sub>-Strahlung (Messung bei der angegebenen Temperatur, t = 1 Std.). Eine detaillierte Diskussion des Röntgen-Pulverdiffraktogramms bei T = 250°C folgt in Abbildung 4.52.

In Übereinstimmung mit der Arbeit von U. Rößler [14] treten im Temperaturbereich von  $250^{\circ}$  -  $300^{\circ}\text{C}$  Beugungsreflexe (Abbildung 4.52 D, Messung bei Raumtemperatur) auf, welche keinem der Edukte direkt zugeordnet werden können. Beugungsreflexe des Calciumbromids können dem berechneten Röntgen-Pulverdiffraktogramm von  $\text{CaBr}_2$  zugeordnet werden. Im  $2\theta$ -Bereich von  $25^{\circ}$  -  $31^{\circ}$  sind zusätzliche Reflexe zu beobachten, welche keiner bekannten Verbindung zuzuordnen sind und auf mögliche Zwischenstufen der topotaktischen Reaktion hinweisen. Zwei weitere Reflexe bei  $2\theta = 15,8^{\circ}$  und  $2\theta = 32,0^{\circ}$  können mit dem Silicium-Teilgerüst des Calciumdisilicids in Verbindung gebracht werden (Abbildung 4.52).

In Abbildung 4.52 A ist zunächst das berechnete Röntgen-Pulverdiffraktogramm von  $\text{CaSi}_2$ -TR6 (vgl. Kapitel 2.1.2) dargestellt. Im folgenden Röntgen-Pulverdiffraktogramm (Abbildung 4.52 B) wurden die Reflexintensitäten – bei gleichen Gitterkonstanten wie im  $\text{CaSi}_2$ -TR6 – ausschließlich mit den Streubeiträgen des Siliciums berechnet. Aufgrund der entgegengesetzten Vorzeichen der Streubeiträge von Calcium und Silicium gewinnt der (006)-Reflex im Vergleich zum  $\text{CaSi}_2$  deutlich an Intensität (Abbildung 4.52 B). Das Röntgen-Pulverdiffraktogramm in Abbildung 4.52 C wurde, ausgehend von den Streubeiträgen des Siliciums aus dem  $\text{CaSi}_2$ -TR6, mit einer  $c$ -Gitterkonstante von 3360 pm berechnet. Anhand des  $2\theta$ -Reflexes bei  $15,8^{\circ}$  (Abbildung 4.52 D) kann, unter der Annahme einer Aufweitung des Silicium-Schichtabstandes entlang  $c$ , bei gleicher Indizierung demzufolge eine  $c$ -Gitterkonstante von 3360 pm für eine Zwischenstufe der topotaktischen Reaktion berechnet werden. Ein weiterer intensiver Reflex bei  $32,0^{\circ} 2\theta$  korreliert mit der Lage des (00 12)-Reflexes des berechneten Röntgen-Pulverdiffraktogramms in Abbildung 4.52 C. Die Intensität dieses Reflexes ist im Gegensatz zum berechneten Röntgen-Pulverdiffraktogramm jedoch verstärkt. Eine strukturelle Charakterisierung einer Zwischenstufe der topotaktischen Reaktion anhand dieser Informationen ist bisher nicht gelungen.

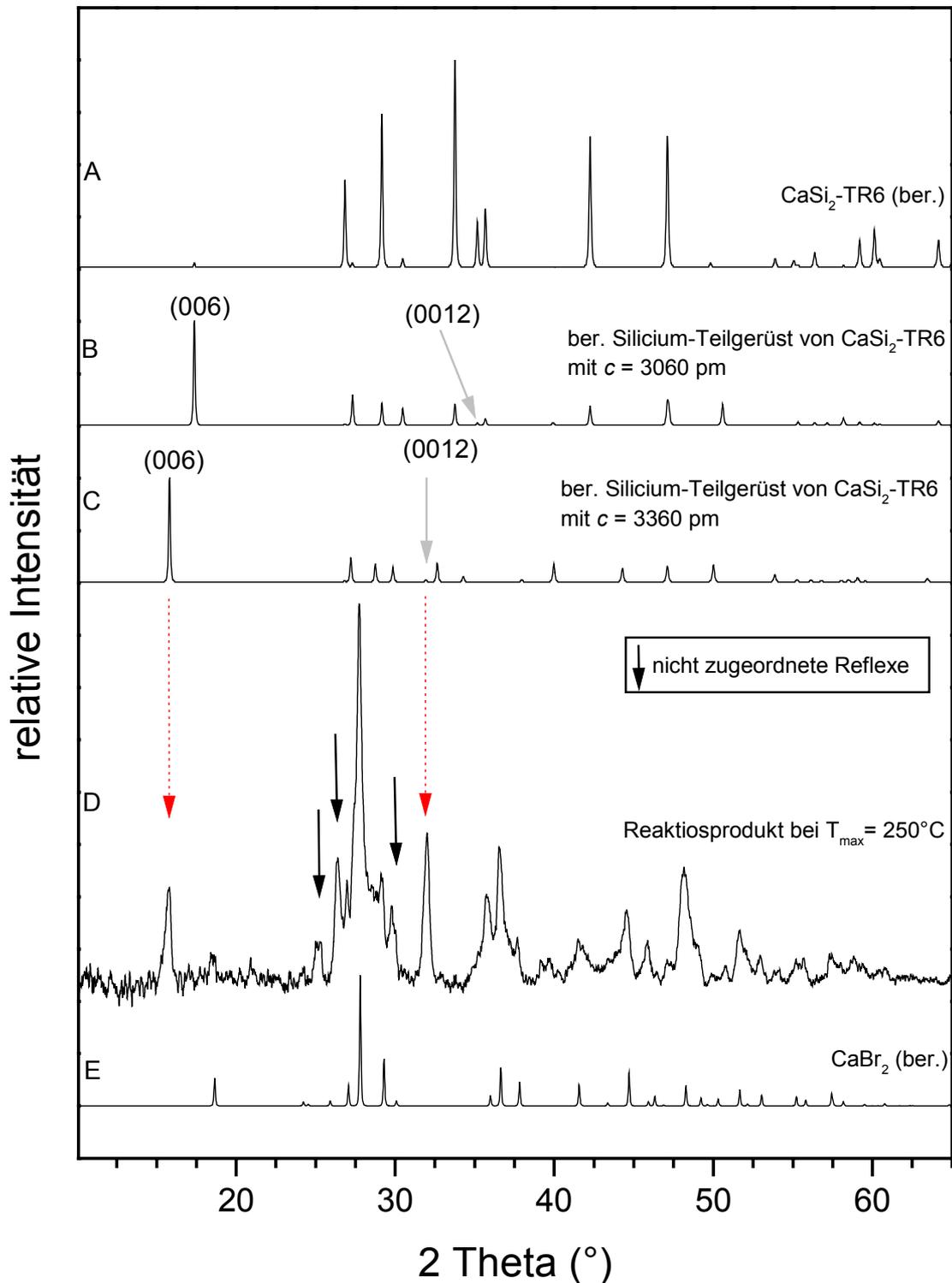


Abbildung 4.52: Röntgen-Pulverdiffraktogramm des Reaktionsproduktes bei  $250^\circ\text{C}$  im Vergleich mit dem Si-Teilgerüst von  $\text{CaSi}_2\text{-TR6}$  (mit  $c = 3360$  pm) und  $\text{CaBr}_2$ ;  $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung (Anmerkungen siehe Text). Die  $a$ -Gitterkonstante beträgt für alle Berechnungen, welche vom  $\text{CaSi}_2$  ausgehen,  $385,5$  pm.

### Untersuchungen zur thermischen Stabilität des Siliciumsubnitrids

Röntgenografisch lässt sich die thermische Umwandlung des Siliciumsubnitrids zu  $\alpha$ -Silicium und  $\alpha$ -/ $\beta$ -Siliciumnitrid (Argon-Atmosphäre, Abbildung 4.53) bzw. ausschließlich  $\alpha$ - und  $\beta$ -Siliciumnitrid (Stickstoff-Atmosphäre, Abbildung 4.54) erst bei einer Temperatur oberhalb von 1300°C nachweisen. Hierzu wurden mit Aceton extrahierte Proben des Siliciumsubnitrids über 5 Tage in einem in Kapitel 3.5 beschriebenen Hochtemperaturofen getempert. Bis zu einer Maximaltemperatur von 1200°C (5 Tage) können röntgenografisch keine thermischen Umwandlungen nachgewiesen werden. Untersuchungen zur Langzeitstabilität des Siliciumsubnitrids sind noch nicht abgeschlossen. Bei einer Temperatur von 800°C konnten nach 4 Wochen röntgenografisch keine Veränderungen festgestellt werden.

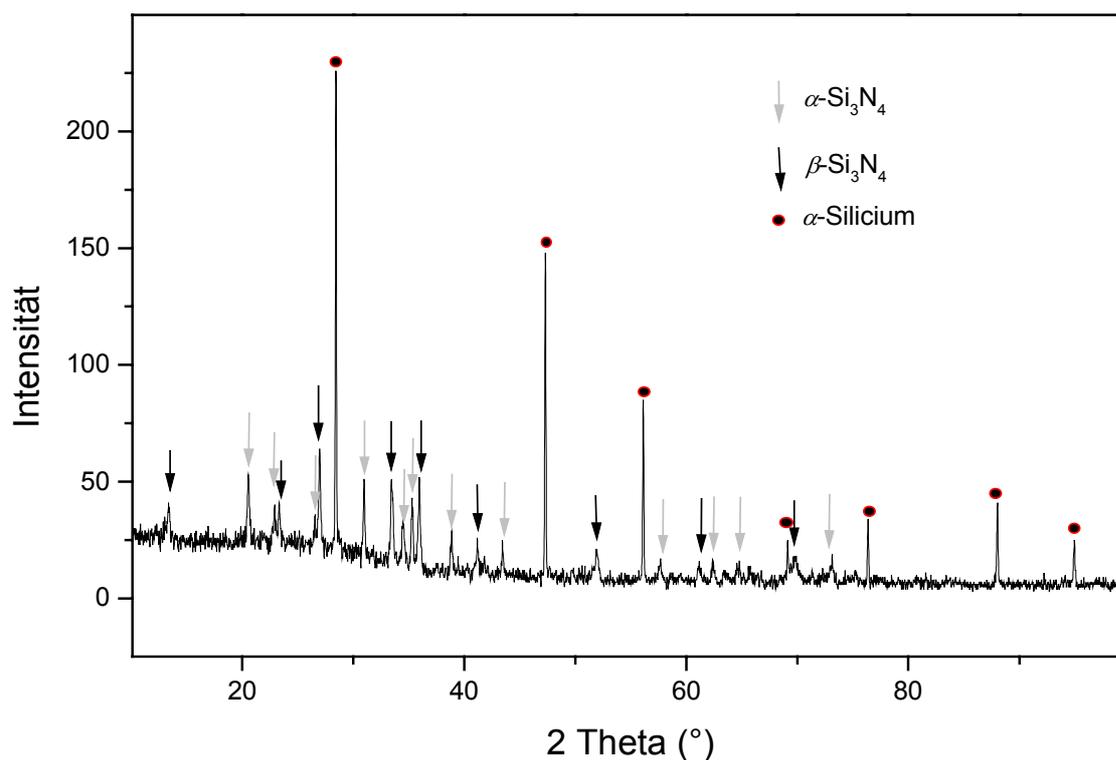


Abbildung 4.53: Röntgen-Pulverdiffraktogramm eines bei 1300°C (5 Tage) unter Argon-Atmosphäre getemperten Siliciumsubnitrids; CuK <sub>$\alpha$ 1</sub>-Strahlung.

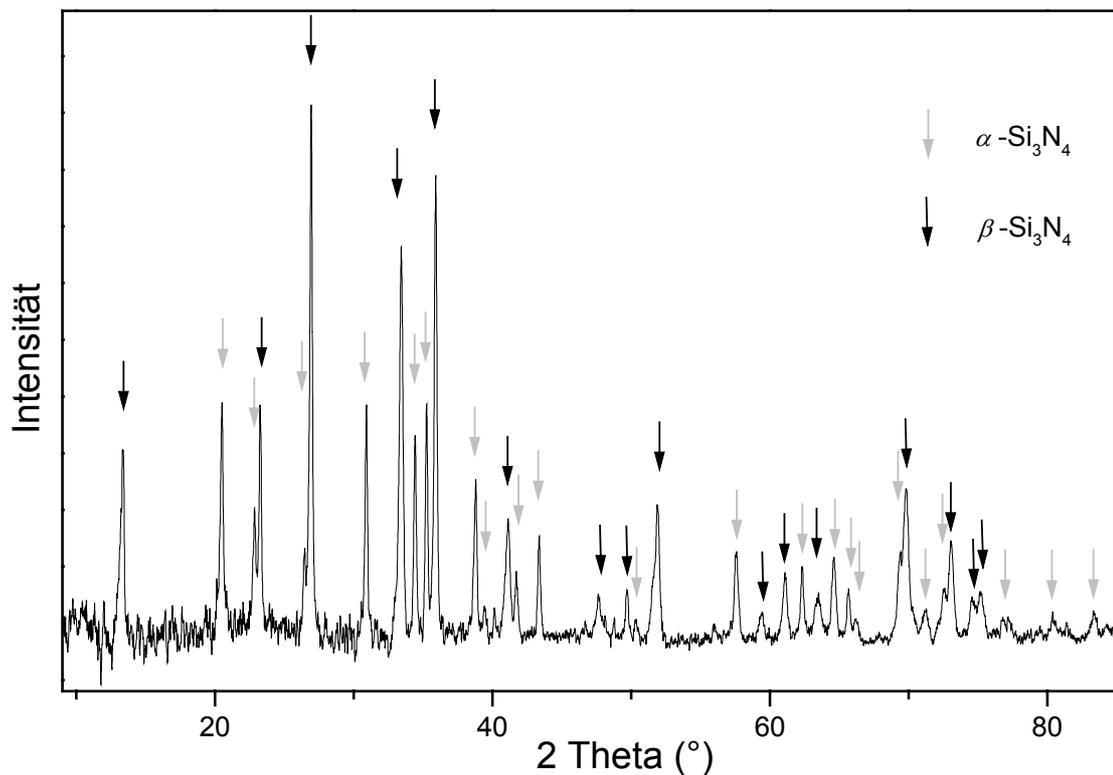


Abbildung 4.54: Röntgen-Pulverdiffraktogramm eines bei 1300°C (5 Tage) unter Stickstoff-Atmosphäre getemperten Siliciumsubnitrids;  $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung.

Neben  $\alpha$ -Silicium entstehen bei der thermischen Zersetzung des Siliciumsubnitrids  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  und  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ . Es ist jedoch zu beachten, dass bei dieser Temperatur keine vollständige Umwandlung von amorphem zu kristallinem  $\text{Si}_3\text{N}_4$  zu erwarten ist [70]. Aus diesem Grund wurde keine quantitative Auswertung des Verhältnisses  $\text{Si}_3\text{N}_4/\alpha\text{-Si}$  vorgenommen.

#### 4.7.2 Untersuchung der Reaktion von $\text{CaSi}_2$ mit Ammoniak

Nach der Behandlung von pulverförmigem Calciumdisilicid im Ammoniak-Strom bei 800°C (1 Woche) wurde ein grau-braunes Pulver erhalten, welches an Luft sofort oxidiert. Im Röntgen-Pulverdiffraktogramm des Reaktionsproduktes (Abbildung 4.55) können 3 Phasen unterschieden werden:  $\alpha$ -Silicium,  $\text{Ca}(\text{NH})$  und nicht umgesetztes  $\text{CaSi}_2$ . Auch nach noch längerer Reaktionszeit wurde keine vollständige Umsetzung des Calciumdisilicids festgestellt. Die Beugungsreflexe, welche elementarem Silicium zugeordnet werden können, sind verglichen mit kristallinem  $\alpha\text{-Si}$  deutlich verbreitert.

Dies deutet bei den gegebenen Reaktionsbedingungen auf die Bildung von nanokristallinem Silicium, verbunden mit Fehlorderungen, hin. Zwei weitere Beugungsreflexe bei  $37,3^\circ$  und  $53,7^\circ 2\theta$  können keiner bekannten Verbindung in diesem System zugeordnet werden.

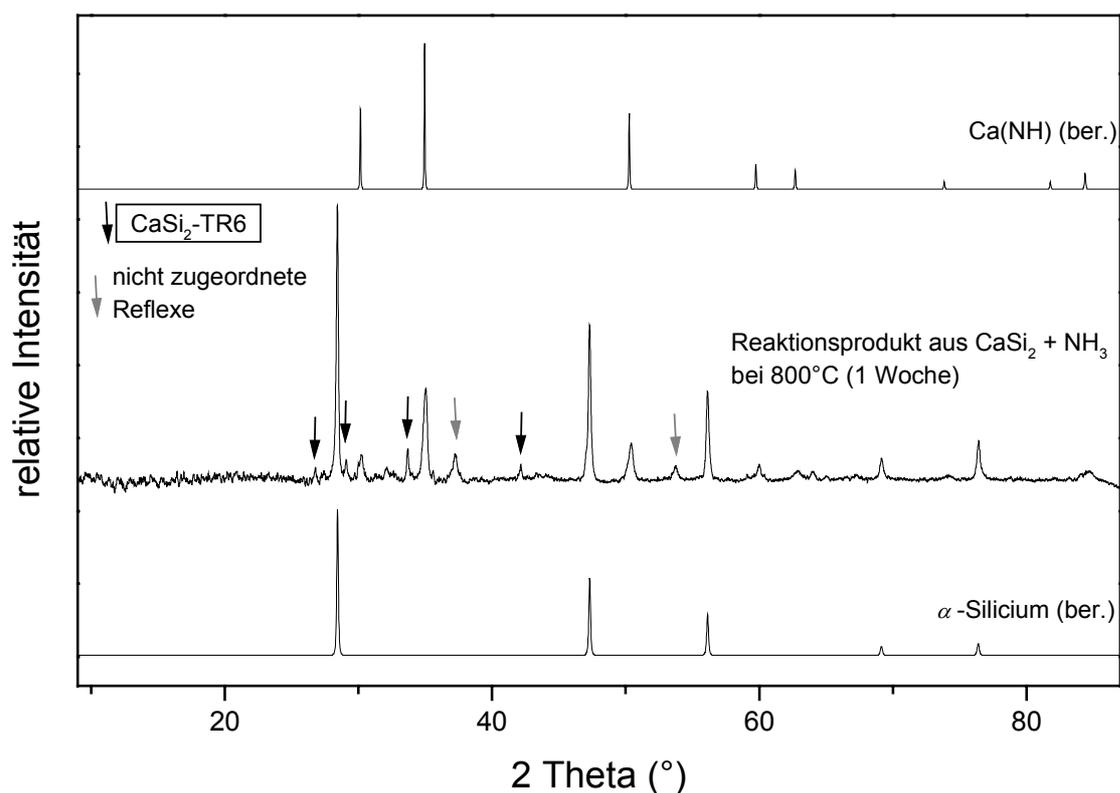


Abbildung 4.55: Röntgen-Pulverdiffraktogramm des Reaktionsproduktes nach der Reaktion von  $\text{CaSi}_2$  mit Ammoniak bei  $800^\circ\text{C}$  (5 Tage);  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung. Zum Vergleich die berechneten Röntgen-Pulverdiffraktogramme von  $\alpha$ -Silicium und  $\text{Ca}(\text{NH})$  [142].

Die chemische Reaktion von Calciumdisilicid mit Ammoniak findet erst bei Temperaturen oberhalb  $800^\circ\text{C}$  statt und führt bevorzugt zur Bildung von  $\alpha$ -Silicium und Calciumimid.

## 4.8 Röntgenografische Untersuchungen an Einkristallen von Reaktionsprodukten

Nach der in Kapitel 3.6 beschriebenen Methode wurden Einkristalle des Siliciumsubnitrids hergestellt. Der Habitus der Edukt-Kristalle bleibt bei dieser Präparationsmethode nach der chemischen Reaktion weitgehend erhalten (siehe Abbildung 4.38 und Abbildung 4.39). An Bruchstellen der braunen, glänzenden Plättchen des Reaktionsproduktes wurde unter dem Lichtmikroskop überprüft, ob die ursprünglichen  $\text{CaSi}_2$ -Kristalle vollständig reagiert waren. Metallisch glänzende Bereiche von Calciumdisilicid konnten bei den untersuchten Kristallen nicht mehr festgestellt werden.

Die Einkristall-Beugungsuntersuchungen wurden sowohl an Kristallen nach der Reaktion (ohne weitere Behandlung) als auch an Kristallen nach der Extraktion mit Aceton (Apparatur gemäß Abbildung 3.8) durchgeführt. Zum Schutz vor Hydrolyse wurden alle ausgewählten Kristalle unter Argon in Markröhrchen ( $\varnothing$  0,3 - 0,5 mm) eingeschmolzen.

Die Reflexmuster der gemessenen Einkristalle (vor und nach Extraktion) weisen keine Unterschiede auf. Weder Beugungsreflexe von Calciumbromid-Kristalliten noch Pulverringe von  $\text{CaBr}_2$  konnten an den untersuchten Kristallen nachgewiesen werden. Demnach sollte die Größe der nach EDXS-Analysen noch enthaltenen  $\text{CaBr}_2$ -Teilchen unterhalb der Kohärenzlänge der Röntgenstrahlen liegen.

Anhand der gemessenen Beugungsintensitäten sind Strukturlösungen bis zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht erfolgreich gewesen. Orientierungsbeziehungen zwischen Edukt ( $\text{CaSi}_2$ -Kristalle) und Reaktionsprodukt können nach den Röntgen-Einkristalluntersuchungen belegt werden, wie Abbildung 4.56 und Abbildung 4.57 zeigen. Durch das Imaging-Plate-Diffraction-System wird der betrachtete Ausschnitt des reziproken Raumes vollständig gemessen und kann verglichen werden. In einer Projektion des reziproken Raumes entlang  $c^*$  (Abbildung 4.56) ist der Erhalt der hexagonalen Symmetrie zu erkennen.

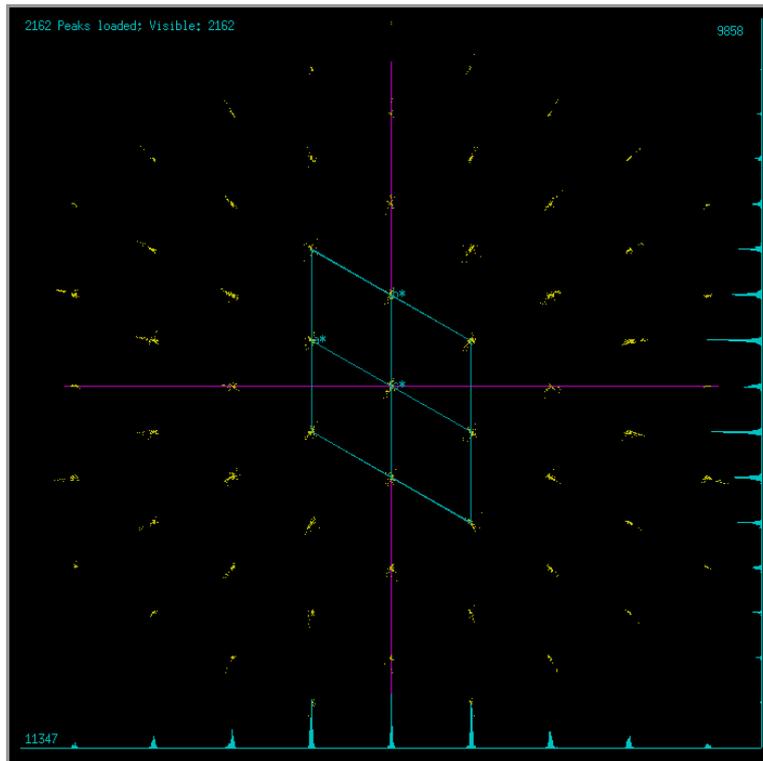


Abbildung 4.56: Projektion des reziproken Raumes eines Kristalls des Siliciumsubnitrids entlang  $c^*$ ,  $a = 380,0(3)$  pm,  $\text{AgK}_\alpha$ -Strahlung.

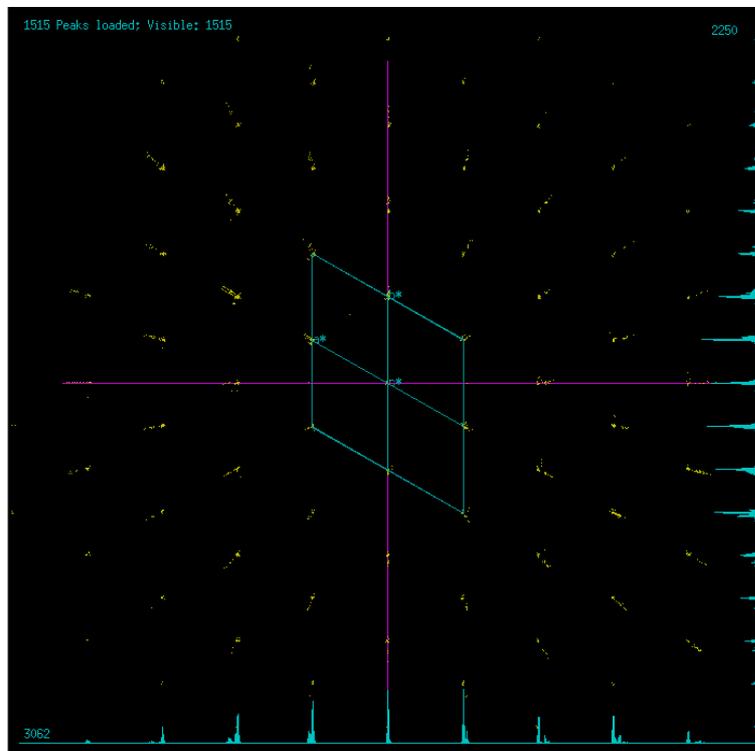


Abbildung 4.57: Projektion des reziproken Raumes eines  $\text{CaSi}_2$ -Kristalls entlang  $c^*$ ,  $a = 385,5(5)$  pm,  $\text{AgK}_\alpha$ -Strahlung.

Die Gitterkonstante  $a$  des Kristalls des Siliciumsubnitrids wurde zu  $380,0(3)$  pm bestimmt. In Übereinstimmung mit dem Ablauf einer topotaktischen Reaktion ausgehend vom Calciumdisilicid ( $a = 385,5(5)$  pm) ist das  ${}^2_{\infty}[\text{Si}]$ -Teilgerüst bei einer Stauchung desselben um 1,3% erhalten geblieben.

Die Projektion des reziproken Raumes eines Siliciumsubnitrid-Kristalls entlang  $b^*$  ist in Abbildung 4.58 zu finden (Blick auf die  $c^*$ -Achse). Nach der Indizierung resultiert für die  $c$ -Achse des Kristalls eine Gitterkonstante von  $315,6(3)$  pm.

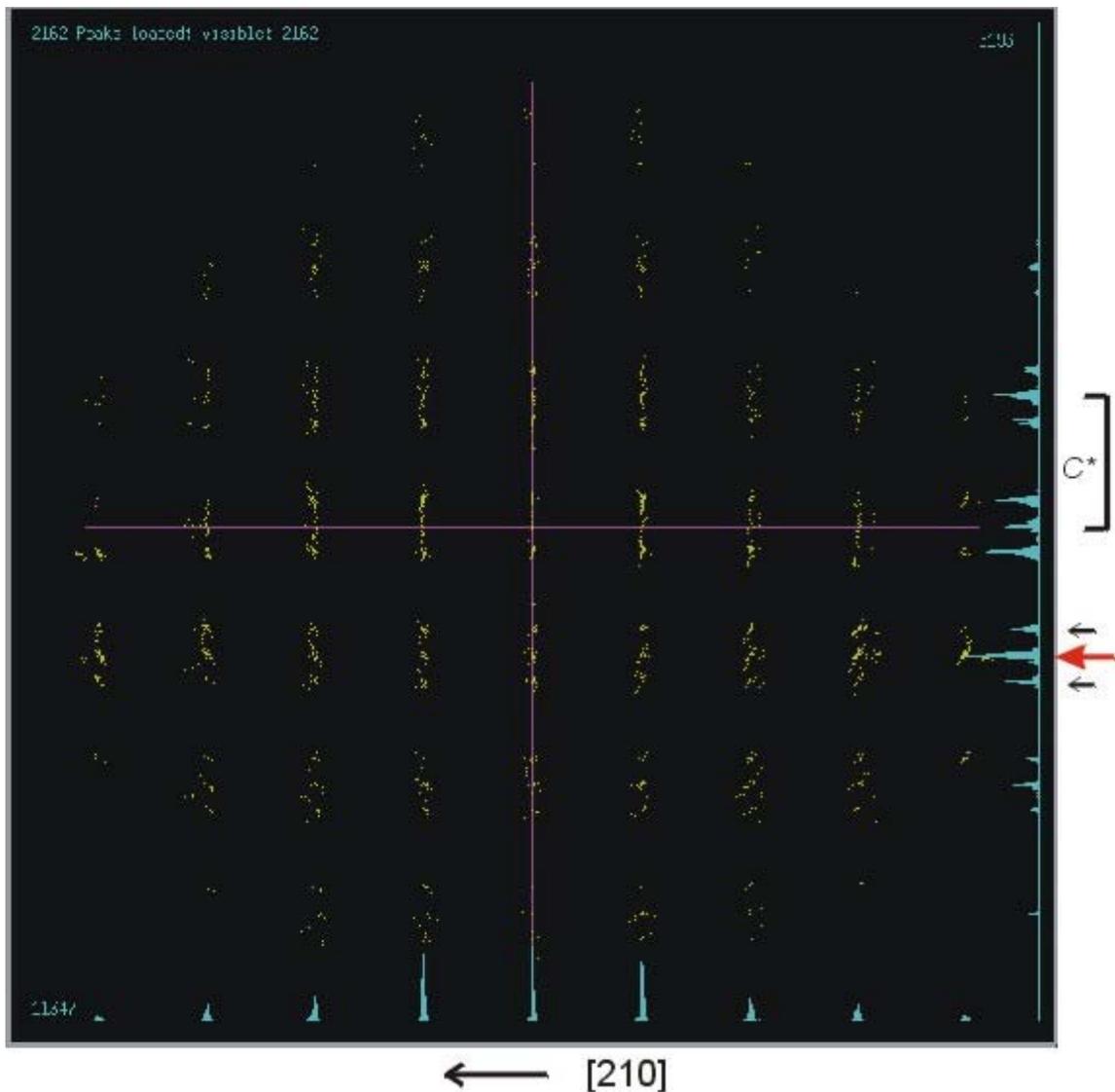


Abbildung 4.58: Projektion des reziproken Raumes eines Kristalls des Siliciumsubnitrids entlang  $b^*$ ,  $\text{AgK}_{\alpha}$ -Strahlung. Auf der rechten Seite der Abbildung ist  $c^*$  mit  $c = 315,6(3)$  pm markiert sowie ein Reflexmaximum (roter Pfeil) mit den zugehörigen Satelliten-Reflexen 1. Ordnung (schwarze Pfeile).

Die summierten Reflexintensitäten entlang  $c^*$  in Abbildung 4.58 rechts deuten auf eine Pseudo-Verfünffachung der  $c$ -Achse, eine Indizierung ist auf diesem Wege jedoch nicht möglich; es wären dann sämtliche  $(hk2)$  und  $(hk3)$ -Reflexe sowie entsprechend höher indizierte Reflexe ausgelöscht. Jedem Reflexmaximum (ausgehend von  $c = 315,6(3)$  pm, roter Pfeil) sind Satellitenreflexe 1. Ordnung (schwarze Pfeile) zuzuordnen. Reflexe höherer Ordnungen sind nicht erkennbar. Die systematische Verschiebung der Satelliten- auf die Hauptreflexe zu (Abbildung 4.59) ist mit der Interpretation einer nicht-kommensurablen Modulation in Übereinstimmung zu bringen.

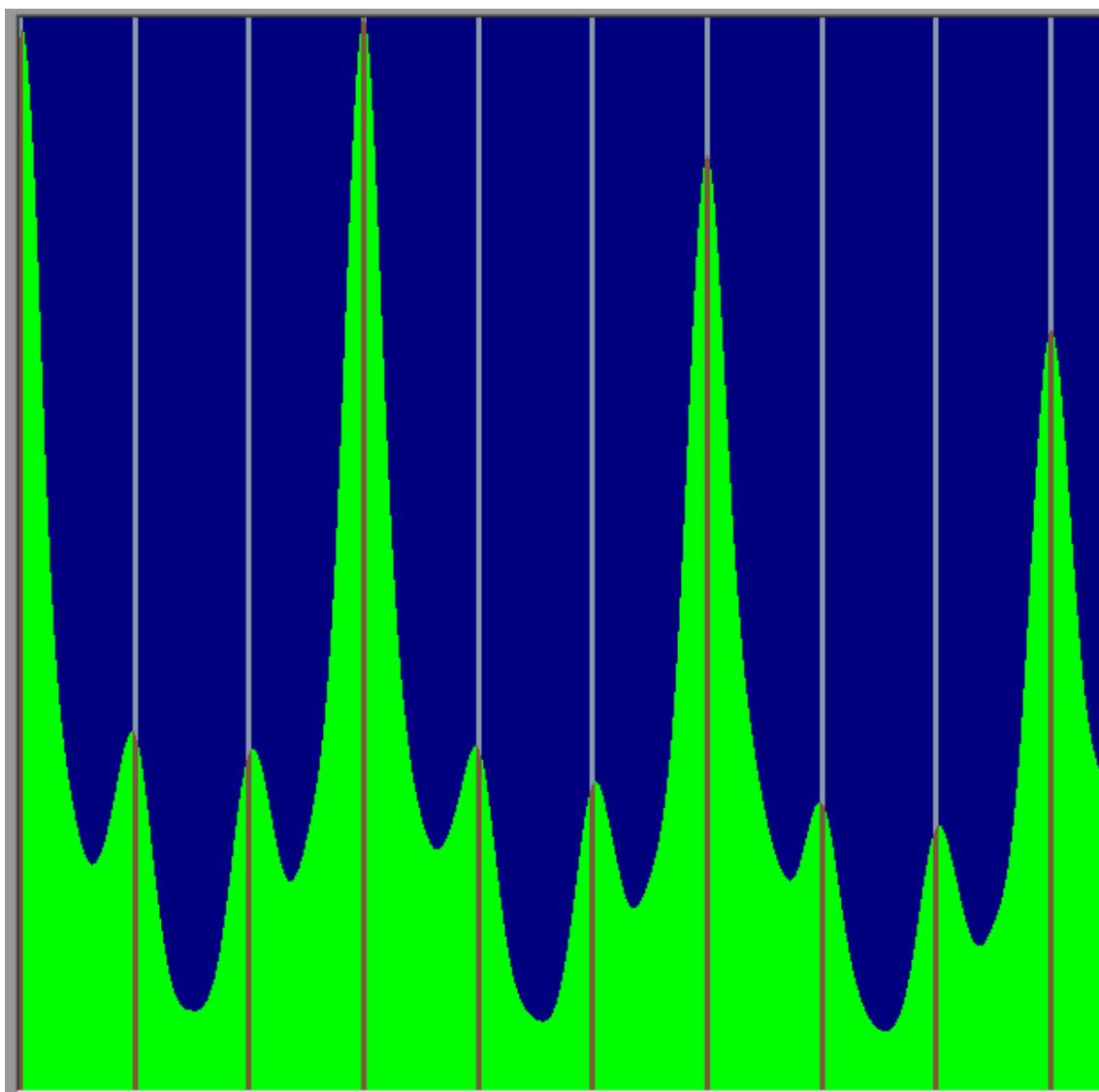


Abbildung 4.59: Grafische Analyse von Netzebenenscharen in einem  $\text{Si}_2\text{N}$ -Kristall. Die Satellitenreflexe sind systematisch zu den Hauptreflexen verschoben

In kristallografischer  $c$ -Richtung des Kristalls muss demnach eine Indizierung mit  $c = 315,6(3)$  pm vorgenommen werden. Versuche zur vollständigen Strukturlösung führten durch die Modulation der Reflexmaxima bzw. durch die Satelliten-Reflexe 1. Ordnung bisher zu keinem Erfolg. Die weitgehende Erhaltung einer zweidimensionalen periodischen Struktur während der topotaktischen Reaktion kann jedoch belegt werden.

Röntgen-Einkristalluntersuchungen an mit Ammoniak umgesetzten  $\text{CaSi}_2$ -Einkristallen (siehe Kapitel 3.7) führten zu keinen auswertbaren Ergebnissen. Die gemessenen Beugungsintensitäten (Abbildung 4.60) lassen keine Indizierung des Kristalls zu. Ein Ordnungsprinzip in  $c$ -Richtung, vergleichbar dem Siliciumsubnitrid, kann in diesem Fall nicht gefunden werden.

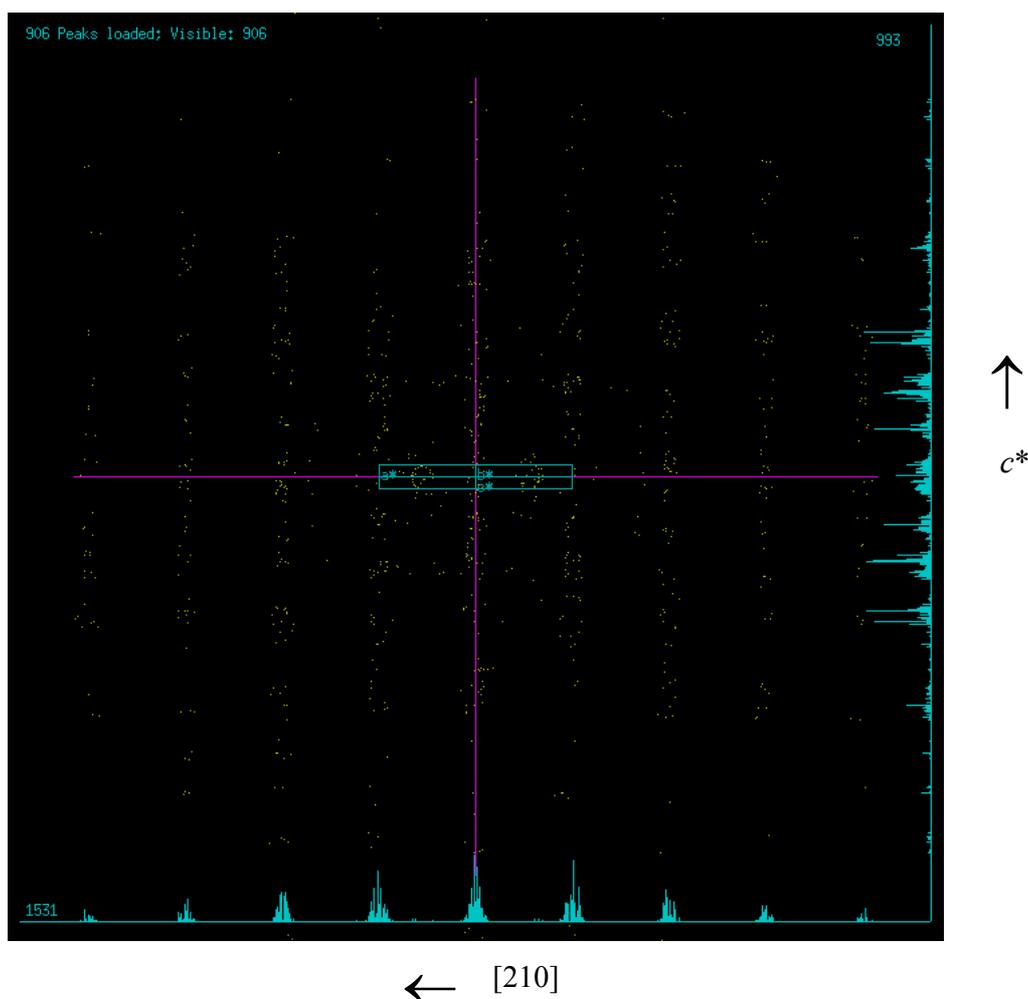
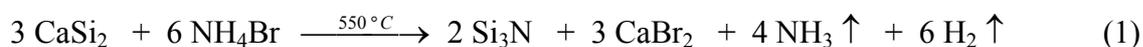


Abbildung 4.60: Projektion des reziproken Raumes eines Kristalls von  $\text{CaSi}_2$  nach der Reaktion mit Ammoniak entlang  $b^*$ ,  $\text{AgK}_\alpha$ -Strahlung.

## 5 Diskussion

### 5.1 Interpretation der analytischen Ergebnisse

Nach der von Hengge [13] vorgeschlagenen Reaktionsgleichung (1) entsteht bei der Umsetzung von  $\text{CaSi}_2$  mit  $\text{NH}_4\text{Br}$  im molaren Verhältnis 1 : 2 bei einer Temperatur von  $550^\circ\text{C}$  neben den gasförmigen Reaktionsprodukten Ammoniak und Wasserstoff ein festes braunes Reaktionsprodukt der chemischen Zusammensetzung  $(\text{Si}_6\text{N}_2) \cdot 3\text{CaBr}_2$ .



Eine schichtförmige Morphologie und eine perfekte Spaltbarkeit des Siliciumsubnitrids sind charakteristisch. Thermoanalytische Untersuchungen belegen, dass die chemische Reaktion schon bei einer Temperatur von etwa  $165^\circ\text{C}$  beginnt und nach einer Maximaltemperatur von  $350^\circ\text{C}$  abgeschlossen ist, wobei qualitativ 2 Stufen unterschieden werden können. Der Startpunkt der Reaktion liegt im Temperaturbereich der Phasenumwandlung des Ammoniumbromids von einer kubisch primitiven zu einer kubisch flächenzentrierten Kristallstruktur. Die chemische Reaktion findet unterhalb des Zersetzungsbereiches von  $\text{NH}_4\text{Br}$  statt, demzufolge stellt die untersuchte topotaktische Reaktion auf jeden Fall eine Festkörperreaktion von Calciumdisilicid und Ammoniumbromid dar. Hengge [13] vermutete, dass erst die Zersetzungsprodukte des Ammoniumbromids,  $\text{NH}_3$  und  $\text{HBr}$ , zur Reaktion führen.

Die Verwendung der gemäß Kapitel 3.2 hergestellten und strukturell charakterisierten Ausgangsstoffe sowie die vollständigen chemischen Analysen ermöglichten die Aufstellung einer im Vergleich zu den früheren Arbeiten [13][14] veränderten Reaktionsgleichung (2).



Somit ist das Siliciumsubnitrid mit der Summenformel  $\text{Si}_2\text{N}$  zu beschreiben. Entscheidend für die neuen Ergebnisse bei der Untersuchung der chemischen Reaktion und der Struktur des Siliciumsubnitrids waren vor allem die Präparation der hochreinen Ausgangsstoffe Calciumdisilicid und Ammoniumbromid mit möglichst geringem

Sauerstoffgehalt sowie die Umsetzung und Handhabung der Proben unter Luftausschluss. Kommerziell erhältliche Ausgangsstoffe enthalten nicht zu vernachlässigende Anteile Sauerstoff (Tabelle 3.5), welche in der entsprechenden Spezifikation nicht angegeben werden. Durch die Optimierung der Synthese des Calciumdisilicids in einem Induktionsofen konnte dieses nach chemischen Analysen frei von Sauerstoff und phasenrein in der TR6-Modifikation dargestellt werden. Da Verunreinigungen, speziell durch  $\alpha$ -Silicium, die Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen stören bzw. verfälschen können, wurden für die  $^{29}\text{Si}$ -NMR- und die Raman-Spektroskopie spezielle Proben von Calciumdisilicid präpariert. Durch röntgenografisch nachweisbare geringe Mengen CaSi konnte die Bildung von  $\alpha$ -Silicium ausgeschlossen werden. Einkristalle von  $\text{CaSi}_2$ -TR6 mit einer Kantenlänge bis zu 0,5 mm wurden aus der Synthese in Tantalampullen erhalten.

Der Sauerstoffgehalt im Ammoniumbromid konnte über Sublimation im geschlossenen System unter Vakuum und anschließendes Ausfrieren des Wassers auf  $\leq 1$  Masse-% gesenkt werden.

Im festen Reaktionsprodukt resultiert bei sorgfältiger Präparation unter Inertgas (Argon oder Stickstoff) ein maximaler Sauerstoffgehalt von  $\leq 0,2\%$ . Unter der Annahme, dass der im Reaktionsprodukt enthaltene Sauerstoff im wesentlichen an Silicium gebunden ist, sind folgende in Tabelle 5.1 dargestellten Auswirkungen auf die rechnerische chemische Zusammensetzung des Siliciumsubnitrids (bzw. der Elemente Silicium und Stickstoff) zu diskutieren.

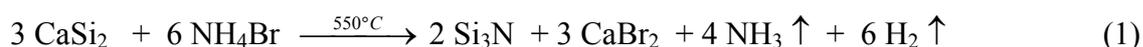
Der Sauerstoff-Gehalt in den Proben wirkt sich entscheidend auf das molare Verhältnis Silicium zu Stickstoff aus. Bei konstanten Analysenwerten der Elemente Silicium, Calcium und Brom in Sauerstoff-haltigen und Sauerstoff-freien Proben verändert sich das Si : N-Verhältnis von 3 : 1 zu 2 : 1.

Durch Wasserstoffanalysen konnte quantitativ nachgewiesen werden, dass unter den von Hengge [13] angegebenen Reaktionsbedingungen ( $t = 30$  min,  $T_{\text{max}} = 550^\circ\text{C}$ ) ein nicht zu vernachlässigender Rest Wasserstoff ( $\sim 900$  ppm) in den Proben zurückbleibt. Nach der der Reaktion zum  $\text{Si}_2\text{N}$  zugrundeliegenden Gleichung (2) entsteht 25% mehr  $\text{H}_2$  als von Hengge gemessen und nach Gleichung (1) angegeben.

Eine Unterscheidung zwischen den Sauerstoff-haltigen und Sauerstoff-freien Reaktionsprodukten anhand einer Massenbilanz nach der chemischen Reaktion ist im Rahmen der Messgenauigkeit nicht möglich.

Tabelle 5.1: Vergleich und Diskussion der analytischen Ergebnisse der Reaktionsprodukte nach den Reaktionsgleichungen (1) und (2).

<b>3 CaSi<sub>2</sub> + 6 NH<sub>4</sub>Br</b>		
konstantes molares Verhältnis 1 : 2		
kommerzielle Edukte, Gleichung(1)		selbst synthetisierte Edukte (diese Arbeit), Gleichung(2)
<b>2 Si<sub>3</sub>NO<sub>0,4</sub></b>	Gehalt Si konstant, O → N	<b>3 Si<sub>2</sub>N</b>
<b>3 CaBr<sub>2</sub></b>	Gehalt Ca und Br konstant	<b>3 CaBr<sub>2</sub></b>
92,3%	festes Reaktionsprodukt bezüglich Einwaage	92,5%
<b>4 NH<sub>3</sub> + 6 H<sub>2</sub></b>	~900 ppm H in den Proben (T = 500°C)	<b>3 NH<sub>3</sub> + 7½ H<sub>2</sub></b>



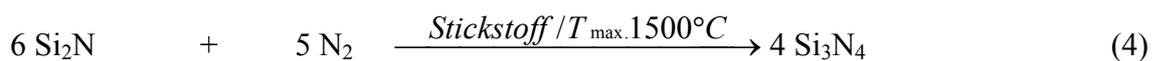
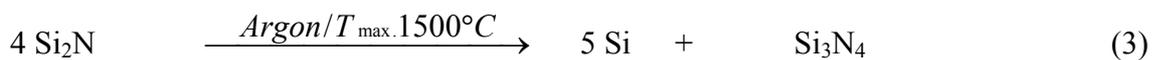
Die beschriebenen Ergebnisse wurden erst mit den modernen Methoden der chemischen Analytik erreicht, da speziell die Analysen der Elemente Wasserstoff und Sauerstoff in Verbindungen früher nur indirekt durchgeführt werden konnten.

Als problematisch erweist sich die Abtrennung des Calciumbromids vom Siliciumsubnitrid, da die festen Reaktionsprodukte als mikroskopisch miteinander verwachsenens Produkt anfallen. Die unterschiedlichen Verfahren zur Aufarbeitung des festen Reaktionsproduktes, eine Extraktion mit Aceton oder Ethanol sowie thermische Sublimation, führen nach den Ergebnissen chemischer Analysen jeweils zu einem signifikanten Restgehalt von ~10 mol-% CaBr<sub>2</sub>. Durch eine Extraktion des Rohprodukts

mit Aceton unter Inertgasatmosphäre konnte nach chemischen Analysen die Kontamination der Proben mit Sauerstoff (3,4% Masse)/Kohlenstoff (0,3% Masse) am geringsten gehalten werden. Das molare Verhältnis Silicium zu Stickstoff bleibt auch nach der Extraktion konstant 2 : 1. Das auf diese Weise gewonnene Siliciumsubnitrid  $\text{Si}_2\text{N}$  ist weitgehend röntgenamorph, im Bereich der intensivsten  $\alpha$ -Silicium-Reflexe können schwache und stark verbreiterte Reflexe beobachtet werden. Anhand eines Elementmappings auf einem mit Aceton extrahierten Kristall des Siliciumsubnitrids konnte an Kanten/Rissen auf der Oberfläche ein höherer Bromgehalt nachgewiesen werden. Dieses Ergebnis kann mit der Absättigung freier Valenzen an den Teilchengrenzen in Verbindung gebracht werden.

Zur qualitativen und quantitativen Bestimmung des in den Proben des Siliciumsubnitrids enthaltenen Wasserstoffs fanden verschiedene Methoden Anwendung. Die qualitative Charakterisierung des im Siliciumsubnitrid enthaltenen Wasserstoffs führt sowohl im Rohprodukt als auch im extrahierten Reaktionsprodukt zu gleichen Ergebnissen. Mittels eines  $^{15}\text{N}$ - $^1\text{H}$ -CPMAS-HETCOR-Experiments konnte der in den Proben enthaltene Wasserstoff qualitativ als N–H-gebunden charakterisiert werden. Ein analoges  $^{29}\text{Si}$ - $^1\text{H}$ -CPMAS-HETCOR-Experiment zeigte nur sehr schwache Wechselwirkungen einer direkten Si–H-Kopplung. In Übereinstimmung mit den NMR-Experimenten lassen sich über die IR-Spektroskopie keine Si–H-Schwingungen nachweisen. N–H-Schwingungen können durch eine IR-Bande bei  $\sim 3350\text{ cm}^{-1}$  charakterisiert werden. Mittels chemischer Analysen konnte der Wasserstoff-Gehalt im Siliciumsubnitrid quantifiziert werden. Bezüglich des Siliciumsubnitrids wurde im Rohprodukt und auch im extrahierten Reaktionsprodukt (Aceton) ein  $\text{Si}_2\text{N} : \text{H}$ -Verhältnis von 1 : 0,07(1) bestimmt. Dieser Wasserstoff ist sowohl im Rohprodukt als auch im mit Aceton extrahierten Reaktionsprodukt mit vergleichbarer Bindungsstärke nachzuweisen. Auch wenn diese Wasserstoff-Spezies nicht strukturbestimmend sind, so kann aufgrund der festen Bindung an das Siliciumsubnitrid von einer strukturstabilisierenden Wirkung ausgegangen werden. So ist eine Absättigung freier Valenzen an den Korngrenzen oder an Versetzungen der nano-Teilchen des Siliciumsubnitrids mit Wasserstoff denkbar.

Untersuchungen zur thermischen Stabilität des Siliciumsubnitrids zeigen, dass im Temperaturbereich von 1200 - 1300°C unter Argon-Atmosphäre der eutektische Punkt im Phasendiagramm Si/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> erreicht wird und das metastabile Siliciumsubnitrid zu  $\alpha$ -Silicium und Siliciumnitrid in der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Modifikation disproportioniert (Reaktionsgleichung 3). Anhand thermoanalytischer Untersuchungen können zu diesem Prozess keine genaueren Aussagen getroffen werden, da mit der Phasenumwandlung des Si<sub>2</sub>N die Sublimation des noch in den Proben enthaltenen Calciumbromids einhergeht. Unter Stickstoff-Atmosphäre findet in diesem Temperaturbereich (1200 - 1300°C) zusätzlich noch die Reaktion mit N<sub>2</sub> zu Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (Reaktionsgleichung 4) statt. Das Siliciumsubnitrid ist an Luft bis 600°C beständig, bei 800°C setzt die vollständige Oxidation zu  $\alpha$ -Cristobalit ein.



Vergleichbar mit elementarem Silicium ist das Siliciumsubnitrid in wässrigen Laugen löslich, jedoch gegen HF beständig (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ist löslich in HF) und in HF/HNO<sub>3</sub> löslich.

Die Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen (IR/Raman und NMR) können zur Beschreibung einzelner struktureller Baueinheiten des Siliciumsubnitrids herangezogen werden. Aus einem Vergleich der FT-IR-Spektren (Bereich niedrigerer Wellenzahlen/Gerüstschwingungen) von Si<sub>2</sub>N und Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> lässt sich schlussfolgern, dass in beiden Verbindungen die gleichen IR-aktiven Gruppierungen vorliegen. In N(Si<sub>3</sub>)-Baueinheiten ist der Stickstoff jeweils trigonal-pyramidal oder trigonal-planar durch 3 Siliciumatome umgeben. Die Banden der N–Si-Schwingungsmoden gemäß Abbildung 4.16 sind im  $\alpha$ -/ $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> abhängig von der Kristallinität etwas feiner strukturiert [116]. Daraus folgt, dass die Struktur der im Siliciumsubnitrid vorliegenden Si–N-Gruppierungen Verteilungseffekten unterlegen ist und keiner exakten Geometrie zugeordnet werden kann. Des Weiteren ist nach den IR-spektroskopischen Untersuchungen das Vorliegen von Si–H-Bindungen auszuschließen. Im Raman-Spektrum eines mit Aceton extrahierten Siliciumsubnitrids ist eine schwache und gegenüber  $\alpha$ -Silicium verbreiterte Linie im Bereich der Si–Si-Schwingung erkennbar.

Dies deutet auf den Erhalt des Silicium-Gerüsts aus dem  $\text{CaSi}_2$  im Sinne der topotaktischen Reaktion hin.

Zur Identifizierung der lokalen Umgebung der Atome im  $\text{Si}_2\text{N}$  wurden  $^{15}\text{N}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -Festkörper-NMR-Spektren aufgenommen. Nach diesen Untersuchungen ist dem Stickstoff entsprechend der  $^{15}\text{N}$ -NMR-Verschiebung eine trigonal-pyramidale oder trigonal-planare  $\text{N}(\text{Si}_3)$ -Umgebung analog dem  $\alpha/\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  und dem  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  zuzuordnen.  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektren belegen, dass im Siliciumsubnitrid zwei unterschiedliche Silicium-Spezies vorliegenden, welche beide tetraedrisch koordiniert sind. Dieses Ergebnis widerlegt eindeutig das Hengge'sche Strukturmodell (Abbildung 2.14) mit nur einer Spezies von Siliciumatomen. Zur qualitativen Charakterisierung der Silicium-Umgebungen im Siliciumsubnitrid wurden mit vollständig isotopenmarkierten Proben REDOR-NMR-Experimente durchgeführt. Als strukturbestimmende Baueinheiten für das  $\text{Si}_2\text{N}$  konnten eine  $[\text{Si}(\text{Si}_4)]$ - und eine  $[\text{Si}(\text{Si},\text{N}_3)]$ -Umgebung bestimmt werden. Nach den Ergebnissen der  $^{29}\text{Si}\{-^{15}\text{N}\}$ -REDOR-NMR-Experimente sind eine  $[\text{Si}(\text{N}_4)]$ -Umgebung wie im Siliciumnitrid und eine  $[\text{Si}(\text{N}_3,\text{O})]$ -Umgebung wie im  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  auszuschließen.

Die Ergebnisse der  $^{15}\text{N}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektroskopie sind mit den Resultaten der schwingungsspektroskopischen Untersuchungen konsistent. Es lassen sich die folgenden in Abbildung 5.1 dargestellten Baueinheiten für das Siliciumsubnitrid zusammenfassen (ohne exakte Festlegung der Geometrie):

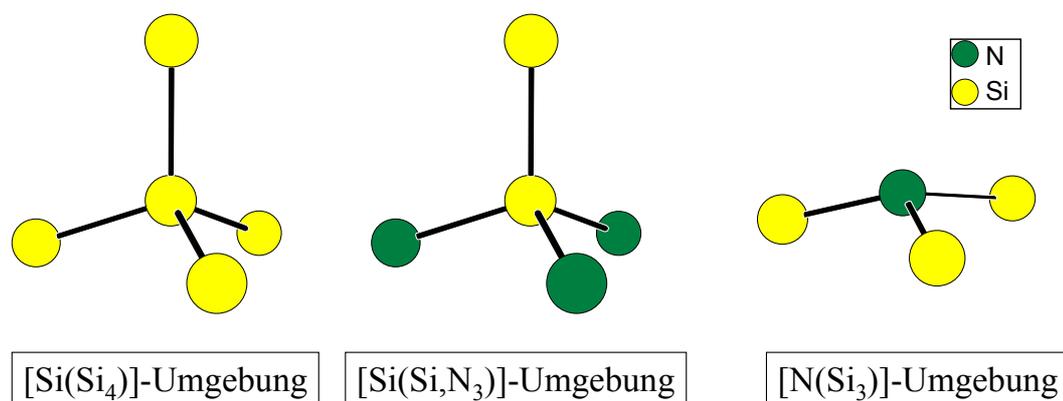


Abbildung 5.1: Baueinheiten des  $\text{Si}_2\text{N}$  nach spektroskopischen Untersuchungen.

Aussagen zum Mechanismus der topotaktischen Reaktion von Calciumdisilicid mit Ammoniumbromid zum Siliciumsubnitrid  $\text{Si}_2\text{N}$  sind nach den vorliegenden

Untersuchungen nur begrenzt möglich. Die kinetisch kontrollierte Reaktion führt auch bei großem Überschuss von  $\text{NH}_4\text{Br}$  nicht zum thermodynamisch stabilen  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ;  $\text{Si}_2\text{N}$  stellt nach den bisherigen Ergebnissen eine neue metastabile Verbindung im binären System Si–N dar. Anhand von temperaturabhängigen röntgenografischen Messungen kann für einen ersten Schritt der Reaktion der Erhalt und die Aufweitung des Abstandes der  ${}^2[\text{Si}]$ -Schichten des Calciumdisilicids belegt werden. Bei einer Indizierung der neu auftretenden Reflexe vergrößert sich, unter der Annahme einer konstanten  $a$ -Achse gemäß dem Silicium-Teilgerüst des Calciumdisilicids ( $a = 385,5 \text{ pm}$ ), die  $c$ -Gitterkonstante für diese Zwischenstufe der Reaktion auf  $3360 \text{ pm}$  ( $c = 3060 \text{ pm}$ ). Bei einer Maximaltemperatur von  $250^\circ\text{C}$  ist Ammoniumbromid vollständig umgesetzt. Oberhalb einer Temperatur von  $300^\circ\text{C}$  lassen sich die Beugungsreflexe im Röntgenpulverdiffraktogramm ausschließlich mit Calciumbromid indizieren; eine dreidimensionale Ordnung der Silicium-Schichten bzw. Struktur des Siliciumsubnitrids ist röntgenografisch nicht mehr nachzuweisen.

## 5.2 Strukturmodelle des Siliciumsubnitrids

Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen und Informationen aus Röntgen-Einkristallbeugungsexperimenten belegen im Sinne der topotaktischen Reaktion den Erhalt des  ${}^2[\text{Si}]$ -Gerüsts aus dem Calciumdisilicid. Das hexagonale Muster der Beugungsreflexe bleibt bei einer geringen Stauchung der Si-Sechsringschichten erhalten. Aus der Summe dieser Informationen und den Ergebnissen der chemischen Analysen (Zusammensetzung des Siliciumsubnitrids ist  $\text{Si}_2\text{N}$ ) sowie der spektroskopischen Methoden (Abbildung 5.1) lassen sich die in Abbildung 5.2 und Abbildung 5.3 dargestellten Strukturmodelle für das Siliciumsubnitrid entwickeln.

Beiden Modellen ist eine  ${}^2[\text{Si}]$ -Schicht entsprechend dem Calciumdisilicid gemeinsam, diese Siliciumatome werden im Folgenden als Si1 bezeichnet. An diese Schichten sind nach oben und unten weitere Siliciumatome (im Folgenden als Si2 bezeichnet) axial gebunden, so dass der innere Bereich des Schichtpaketes (Si1) einen ladungsneutralen Ausschnitt aus der Kristallstruktur der Elementmodifikation  $\alpha$ -Silicium (tetraedrische

[Si(Si<sub>4</sub>)]-Koordination, Si<sup>0</sup>) darstellt. Die freien Valenzen der terminalen Siliciumatome (Si2) sind über eine trigonal koordinierte Nitrid-Spezies ([N(Si<sub>3</sub>)]) abgesättigt und erreichen somit eine [Si(Si,N<sub>3</sub>)]-Umgebung. Die Ladungsverteilung der äusseren Bereiche der Schichtpakete ist demnach mit der ionischen Formulierung (Si<sup>3+</sup>N<sup>3-</sup>) zu beschreiben; insgesamt resultiert für das Siliciumsubnitrid die gemischtvalente Summenformel (Si<sup>0</sup>Si<sup>3+</sup>N<sup>3-</sup>).

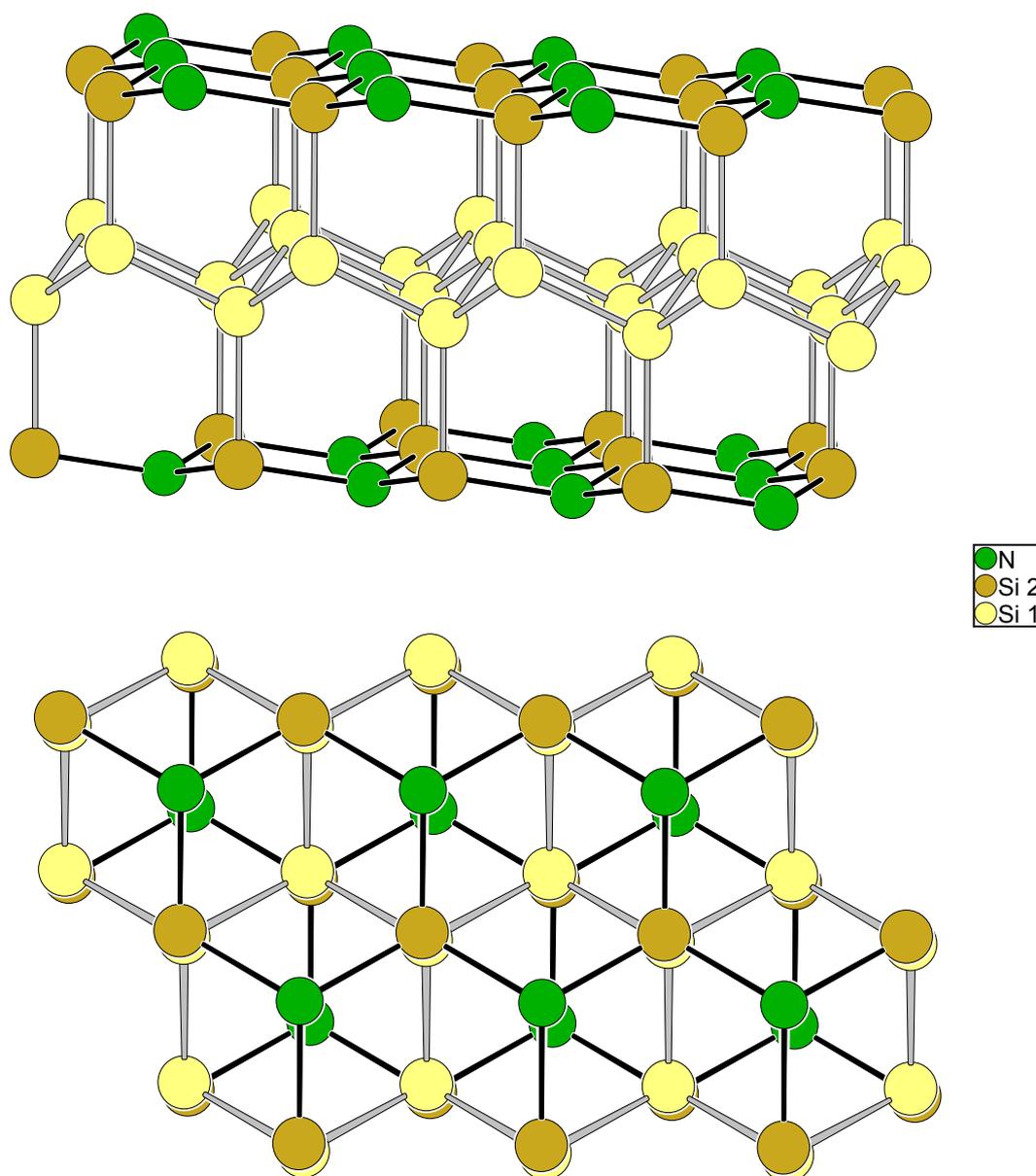


Abbildung 5.2: Zinkblende-analoges Strukturmodell für das Siliciumsubnitrid Si<sub>2</sub>N.  
*oben*: Aufbau der ladungsneutralen Schichtpakete; *unten*: Projektion senkrecht zur Schicht, die Stickstoffatome sind über den Mitten der Silicium(Si1)-Sechsringe angeordnet.

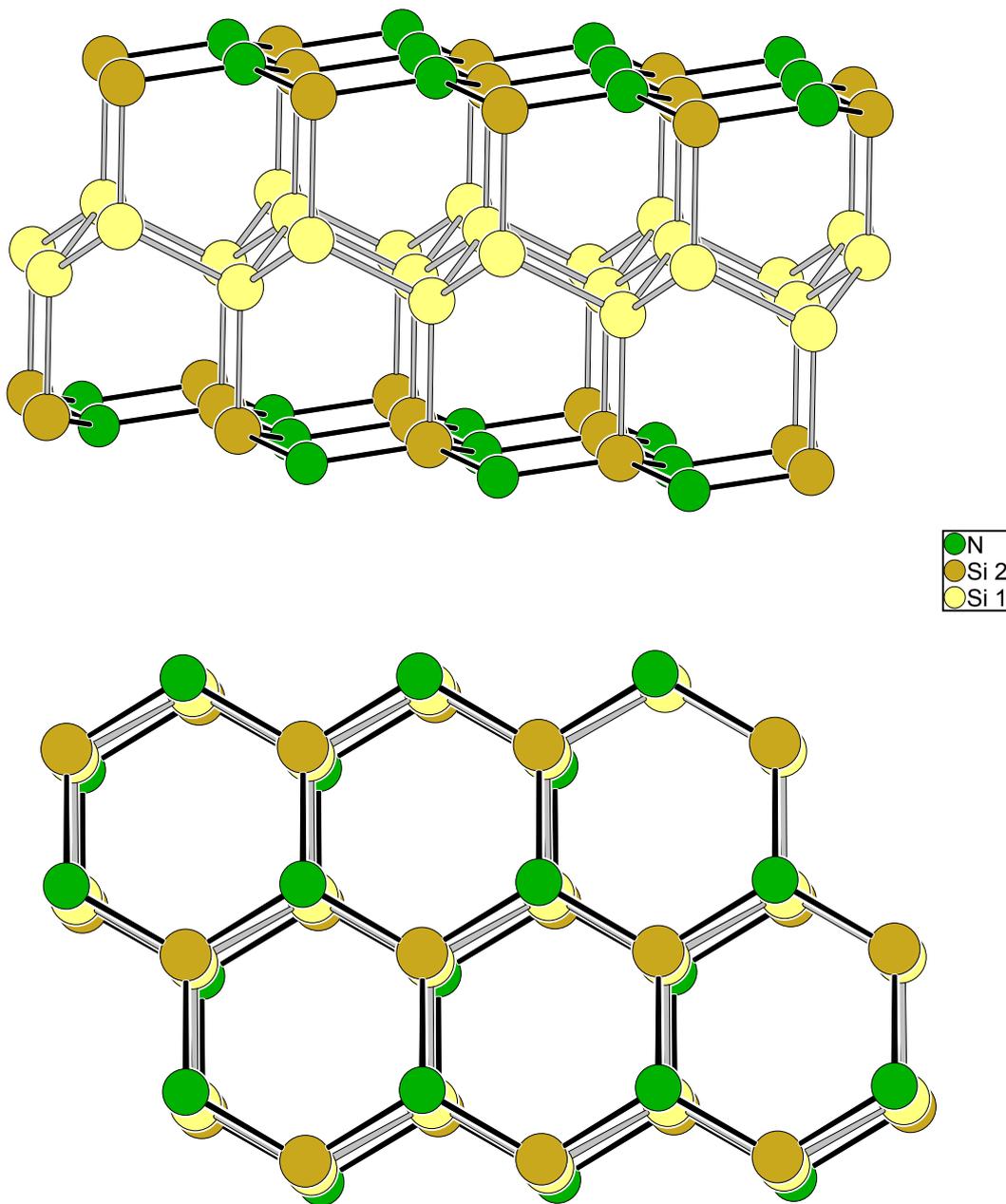


Abbildung 5.3: Wurtzit-analoges Strukturmodell für das Siliciumsubnitrid  $\text{Si}_2\text{N}$ .  
*oben*: Aufbau der ladungsneutralen Schichtpakete; *unten*: Projektion senkrecht zur Schicht, die Stickstoffatome sind ober- bzw. unterhalb der Si1-Atome der Silicium-Sechsringe angeordnet.

Die isolierten  ${}^2_\infty[\text{SiN-Si-SiN}]$ -Schichtpakete ( $\cong \text{Si}_2\text{N}$ ) sind elektrisch neutral, ohne dass eine Orientierung/ Wechselwirkung senkrecht zu den Schichten vorgegeben ist.

Prinzipiell kann für die Verknüpfung der zentralen  $\text{Si}_6$ -Ring-Schichten mit den begrenzenden  $\text{Si}_3\text{N}_3$ -Ring-Schichten zwischen zwei Möglichkeiten unterschieden werden: je nach Position der Stickstoffatome stellen die vorgestellten Strukturmodelle des Siliciumsubnitrids zweidimensionale isolierte Ausschnitte aus den natürlich vorkommenden Modifikationen des Zinksulfids, der Zinkblende und dem Wurtzit, dar. Dem entsprechend liegen in der Zinkblende-analogen Modifikation alle Sechsringe ( $[\text{Si}_6]$ -,  $[\text{Si}_5\text{N}]$ - und  $[\text{Si}_3\text{N}_3]$ -Ringe) in Sessel-Konformation vor, während in der Wurtzit-analogen Modifikation sowohl Sessel- (horizontale  $[\text{Si}_6]$ - und  $[\text{Si}_3\text{N}_3]$ -Ringe) als auch Wanne-Konformation (vertikale rote  $[\text{Si}_5\text{N}]$ -Ringe in Abbildung 5.4) vorliegen. Die Stickstoffatome sind somit entweder zentral über den Silicium-Sechsringen oder gegenüber den Siliciumatomen der  ${}^2[\text{Si}]$ -Schicht angeordnet (Abbildung 5.2 bzw. Abbildung 5.3 unten). Die zweidimensionalen  $[\text{Si}]$ - bzw.  $[\text{SiN}]$ -Schichten sind entsprechend einer ABCA- (Abbildung 5.2) oder ABAB-Stapelfolge (Abbildung 5.3) relativ zueinander verschoben.

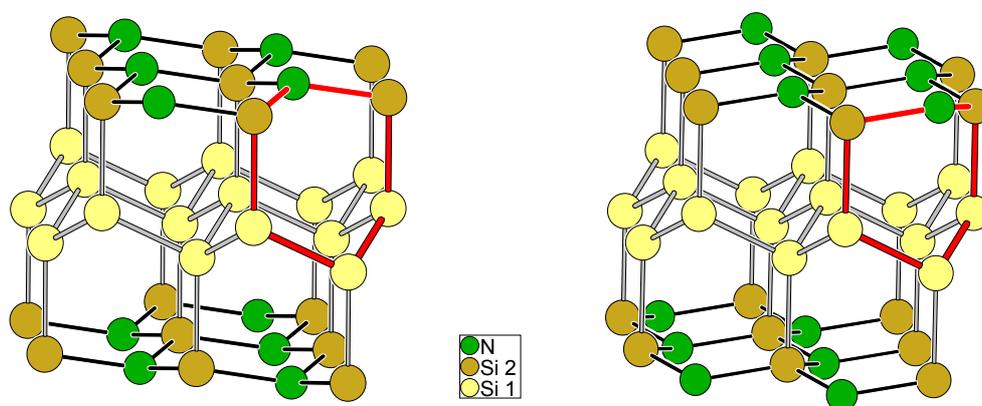


Abbildung 5.4: Vergleich der möglichen Schichtvarianten von  $\text{Si}_2\text{N}$ : Bei gleichem Siliciumgerüst ist ausschließlich die Stickstoffposition verändert.  
*links*: Zinkblende-analoges Modell; *rechts*: Wurtzit-analoges Modell. Rot hervorgehoben ist die Sessel-/Wanne-Konformation der  $[\text{Si}_5\text{N}]$ -Ringe.

Die chemische Umgebung der einzelnen Atome ist in beiden Modellen identisch, gemäß der Struktur resultiert jeweils die Summenformel  $(\text{Si}^0\text{Si}^{3+}\text{N}^{3-}) \cong \text{Si}_2\text{N}$ , wodurch jedem Atom eine definierte Oxidationsstufe zuzuordnen ist. Von einer analogen, technisch bedeutsamen, Sauerstoffverbindung, dem Siliciumsuboxid  $\text{SiO}$ , ist keine Struktur mit einer solchen eindeutigen Ladungsverteilung bekannt [143].

Beide Strukturmodelle können nach ihrer Symmetrie in der selben Raumgruppe (Tabelle 5.2) beschrieben werden.

Tabelle 5.2: Strukturelle Beschreibung der beiden Modelle des Si<sub>2</sub>N. Bei identischem Siliciumgerüst ist ausschließlich die Stickstoff-Position verändert.

Si <sub>2</sub> N-Modell	Raumgruppe	Si1	Si2	N
<b>Zinkblende</b>	$P\bar{3}m1$ , No. 164	$\frac{1}{3} \ \frac{2}{3} \ z \ (2d)$	$\frac{1}{3} \ \frac{2}{3} \ z \ (2d)$	$0 \ 0 \ z \ (2c)$
<b>Wurtzit</b>				$\frac{1}{3} \ \frac{2}{3} \ z \ (2d)$

Bei variabler *c*-Gitterkonstante und variabler *z*-Position der speziellen Atomlagen kann der Schichtabstand variiert werden, so dass die Schichtpakete zueinander keine Wechselwirkungen erfahren. Die Beschreibung der Symmetrie der Modelle des Siliciumsubnitrids als isolierte Schichten kann auch mit einer entsprechenden Schichtgruppe ( $P(\bar{3})m1$ , No. 72 [144]<sup>\*</sup>) erfolgen.

Anhand der im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Daten ist eine Unterscheidung der vorgestellten Modelle des Siliciumsubnitrids nicht möglich. Vermutlich können die beiden Strukturmodelle ohne Bevorzugung realisiert werden

### 5.3 Quantenchemische Strukturoptimierung des Siliciumsubnitrids

Nichtrelativistische DFT (Dichtefunktionaltheorie)-Rechnungen mit GGA-Näherung (BLYP) wurden am Siliciumsubnitrid Si<sub>2</sub>N mit dem Programmsystem *ADF2000* [P8][145] durchgeführt. Die MOs wurden in Slater-Funktionen entwickelt. Für die Atomsorten Si, H und N wurden sogenannte "All-Elektronen Basis-Sätze" mit diffusen Anteilen und Polarisationsfunktionen (Standard-Basis-Satz V) verwendet.

Die Berechnungen erfolgten an dem in Abbildung 5.5 dargestellten Cluster mit 104 Atomen (Si<sub>48</sub>N<sub>14</sub>H<sub>42</sub>).

---

<sup>\*</sup> Eine verbindliche Systematisierung im Rahmen der *INT. TABLES FOR CRYSTALLOGRAPHY* soll noch in diesem Jahr erscheinen.

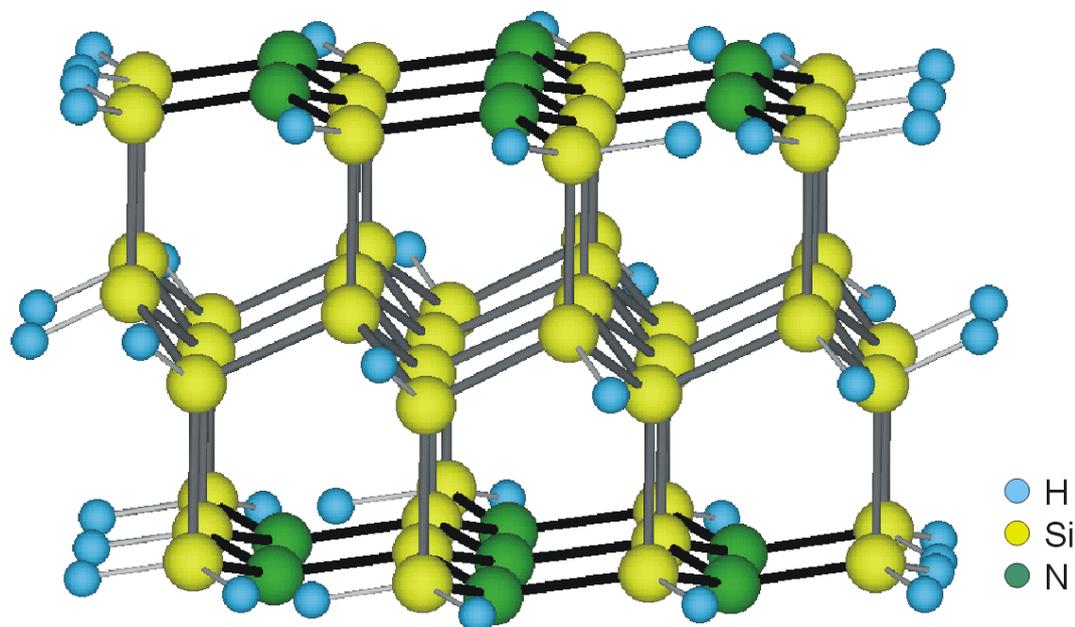


Abbildung 5.5: Zur Quantenchemischen Strukturoptimierung des Silicium-subnitrids verwendeter Cluster mit 104 Atomen ( $\text{Si}_{48}\text{N}_{14}\text{H}_{42}$ ).

Zur Absättigung terminaler Bindungen der Siliciumatome wurden an diesem Ausschnitt aus dem Modell des Siliciumsubnitrids Wasserstoffatome eingeführt. Feste Parameter waren bei dieser Rechnung neben der Symmetrie  $D_{3d}$  gleiche x,y-Koordinaten der axial verbundenen Siliciumatome.

Der in Abbildung 5.6 dargestellte Ausschnitt ( $\text{Si}_{48}\text{N}_{14}$ ) aus dem in Kapitel 5.2 vorgestellten Zinkblende-analogen Strukturmodell des Siliciumsubnitrids wurde für die Rechnungen derart gewählt, dass für die inneren Atome (in Abbildung 5.6 mit roten Bindungen verknüpft) selbst übernächste Nachbarn keine Rand-(Wasserstoff-)atome darstellen.

Als Ergebnis der Berechnungen wurden die in Abbildung 5.7 und Tabelle 5.3 aufgeführten Bindungsabstände und -winkel (der mit roten Bindungen verknüpften Atome in Abbildung 5.6) ermittelt. Die Bindungsparameter der weiter außen liegenden und terminalen Atome (graue Bindungen in Abbildung 5.6) weichen durch die angefügten Wasserstoffatome geringfügig ab.

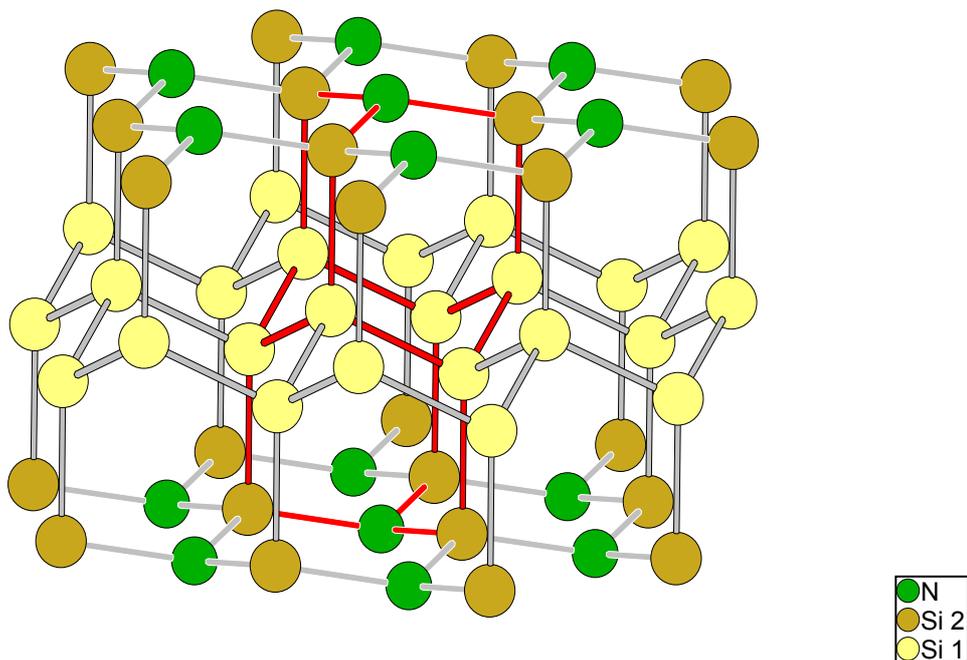


Abbildung 5.6: Zur Strukturoptimierung ausgewählter Ausschnitt aus dem "kubischen" Strukturmodell für  $\text{Si}_2\text{N}$  (siehe Kapitel 5.2). Die freien Bindungen an den terminalen Silicium-Atomen wurden mit Wasserstoffatomen besetzt ( $\rightarrow \text{Si}_{48}\text{N}_{14}\text{H}_{42}$ , diese wurden zur besseren Übersichtlichkeit nicht mit dargestellt).

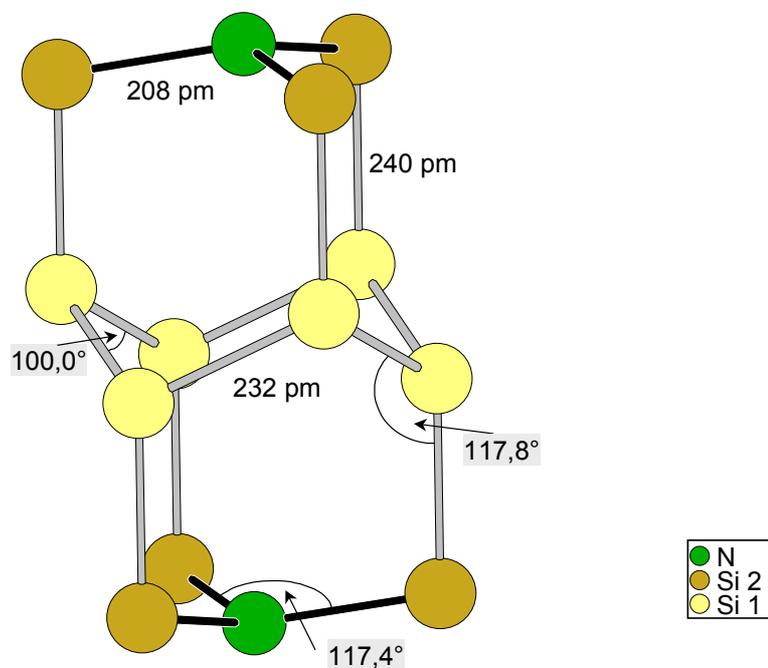


Abbildung 5.7: Strukturoptimierte Bindungsabstände und -winkel im Zinkblende-analoges Strukturmodell von  $\text{Si}_2\text{N}$ .

Innerhalb der zweidimensionalen Silicium-Schicht (Si 1) ist der Bindungsabstand (232 pm) und -winkel ( $100^\circ$ ) gegenüber dem Calciumdisilicid verringert (Tabelle 5.3), was auf eine Stauchung dieser Schichten hindeutet. Für die axiale Si–Si-Bindung ergibt sich eine typische Bindungslänge von 240 pm, der Bindungswinkel Si(2)-Si(1)-Si(1) beträgt  $117,8^\circ$  (vgl. auch Abbildung 5.8).

Eine Stauchung der Schichten innerhalb der Ebene führt zu einer Verkürzung des Si–N-Abstandes, die Winkelspannung am Si1 (Abweichung von einer ideal tetraedrischen Umgebung gemäß dem  $\alpha$ -Si) wird jedoch erhöht. In den anionischen Si-Teilgerüsten der in Tabelle 5.3 aufgeführten Erdalkalimetall-Disilicide liegen im Vergleich zum neutralen  $\alpha$ -Silicium jedoch größere Bindungsabstände und ähnliche Bindungswinkel vor. Aus dem Ergebnis der Rechnungen am  $\text{Si}_2\text{N}$  (Abbildung 5.7) resultiert ein Siliciumgerüst (gewellte Si1-Schichten), welches verglichen mit den bekannten Verbindungen leicht verkürzte Si–Si-Bindungsabstände und verringerte Bindungswinkel aufweist. Dieses Ergebnis ist mit dem formal elektropositiveren Siliciumgerüst ( $\text{Si}^0/\text{Si}^{3+}$ ) im  $\text{Si}_2\text{N}$  in Einklang zu bringen.

Der Si–N-Bindungsabstand ist mit 208 pm im Vergleich zu typischen kovalenten Si–N-Abständen von 170 - 180 pm länger. In Abhängigkeit von der lateralen Ausdehnung der Schichten und der Auslenkung der Stickstoffatome von einer annähernd planaren hin zu einer trigonal-pyramidalen Anordnung der  $[\text{NSi}_3]$ -Baueinheit ist dieser Bindungsabstand aber recht flexibel. Im Ergebnis der hier vorgestellten Rechnung ist der Stickstoff um 33 pm aus der Ebene ausgelenkt.

Für die Dicke der einzelnen Schichtpakete des Siliciumsubnitrids resultiert nach der quantenchemischen Strukturoptimierung (Abstand der Stickstoffatome im Zinkblende-analogen Modell, Abbildung 5.7) ein Wert von 657 pm. Die vorhandenen Strukturinformationen (TEM und Röntgen-Einkristalluntersuchungen,  $a = 380$  pm) deuten auf eine geringere Stauchung und damit geringere Dicke der  $\infty[\text{Si}]$ -Schichten gegenüber der Rechnung ( $a = 355,5$  pm) hin. Nach den aus der Rechnung erhaltenen Gitterparametern (s. Tabelle 5.3) resultiert Abstand von 1210 pm zwischen den Schichtpaketen.

Tabelle 5.3: Bindungsparameter von Silicium-Sechsring-Gerüsten aus bekannten Verbindungen im Vergleich mit dem berechneten Modell des Siliciumsubnitrids.

Verbindung	Si-Teilstruktur: 6-Ring-Schichten			
	Formal- ladung Si	Raumgruppe und Gitterkonstanten [pm]	$\sphericalangle$ Si-Si-Si ( $^{\circ}$ )	Si-Si-Abstand [pm]
<b>CaSi<sub>2</sub></b> TR 6 [54] TR 3 [46]	Si <sup>1-</sup>	$R\bar{3}m$ $a = 385,5(5)$ ; $c = 3060(10)$ $a = 382,9(1)$ ; $c = 1590,4(3)$	103,8 104,8	245 242
<b>(Sr<sub>0,5</sub>Ca<sub>0,5</sub>)Si<sub>2</sub></b> [47]	Si <sup>1-</sup>	$P\bar{3}m1$ $a = 391,0(10)$ ; $c = 515,0(10)$	111,6	236
<b>(Sr<sub>0,35</sub>Ca<sub>0,65</sub>)Si<sub>2</sub></b> [48]	Si <sup>1-</sup>	$P\bar{3}m1$ $a = 389,1(5)$ ; $c = 504,8(5)$	109,2	239
<b>BaSi<sub>2</sub></b> [49]	Si <sup>1-</sup>	$P\bar{3}m1$ $a = 404,7(3)$ ; $c = 533,0(5)$	111,6	245
<b><math>\alpha</math>-Si</b> [57]	Si <sup>0</sup>	$Fd\bar{3}m$ $a = 543,1(1)$	109,5	235
<b>Si<sub>2</sub>N</b> (berechnet für Zinkblende-ana- loges Modell)*	Si <sup>0</sup> /Si <sup>3+</sup>	$P\bar{3}m1$ $a = 355,5$ ; $c = 1860$	100,0	232

\* Zur Berechnung der Bindungsparameter mit der angegebenen Raumgruppe/Gitterkonstanten werden folgende z-Positionen der Atome zu Grunde gelegt:  $z_{\text{Si}^0} = 0,5291$ ,  $z_{\text{Si}^{3+}} = 0,6581$ ,  $z_{\text{N}} = 0,6765$ .

Abschließend ist festzustellen, dass die in diesem Kapitel vorgestellten Strukturmodelle für das Siliciumsubnitrid  $\text{Si}_2\text{N}$  aufgrund der Bindungsverhältnisse keine unendlich ausgedehnte zweidimensionale Ordnung erlauben. Durch den Kompromiss zwischen Winkelspannung am Si1 und Bindungsabstand Si2–N liegt ein extrem gespanntes System vor, welches durch Versetzungen und Wasserstoffgruppen stabilisiert ist und somit eine ausgeprägte Mosaikstruktur aufweist.

Weitere Rechnungen am Wurtzit-analogen Strukturmodell des Siliciumsubnitrids sowie der Freigabe der x,y-Koordinaten der axial verbundenen Siliciumatom im Zinkblende-analogen Modell werden folgen.

#### 5.4 Strukturelle Beziehungen des Siliciumsubnitrids

Bei einer Betrachtung der Modelle des Siliciumsubnitrids ist erkennbar, dass einzelne Baueinheiten aus strukturell charakterisierten Si- bzw. Si–N-Verbindungen bekannt sind. Die Umgebung der inneren Siliciumatome Si1 ist sowohl chemisch als auch geometrisch mit den Si-Atomen im  $\alpha$ -Silicium [56] vergleichbar (Abbildung 5.8); betrachtet werden die Ergebnisse der quantenchemischen Strukturoptimierung des Siliciumsubnitrids.

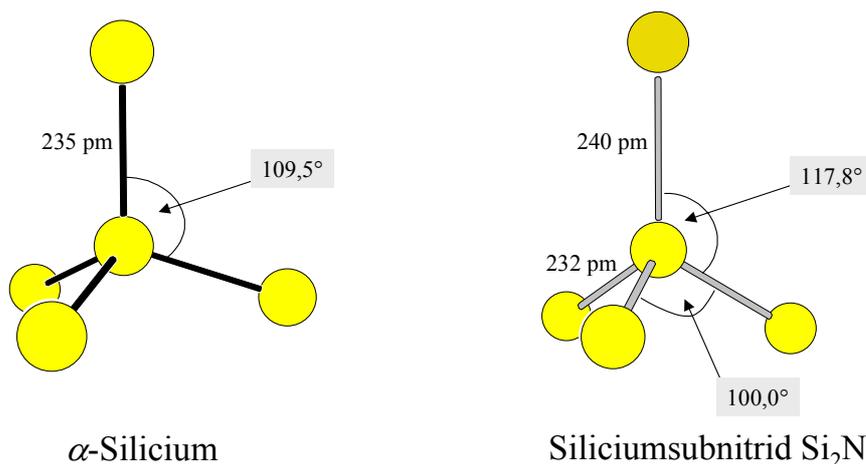


Abbildung 5.8: Bindungsparameter der Si–Si-Bindungen im  $\alpha$ -Silicium [56] und im Siliciumsubnitrid nach quantenchemischer Strukturoptimierung des Zinkblende-analogen Modells.

Die Bindungswinkel am Si1 liegen ähnlich dem Tetraederwinkel ( $109,5^\circ$ ) zwischen  $102^\circ$  und  $116^\circ$ . Die Si–Si-Bindungsabstände im  $\text{Si}_2\text{N}$  entsprechen mit 229 und 240 pm im Mittel ( $\cong 233,5$  pm) der Si–Si-Bindungslänge im  $\alpha$ -Silicium (235 pm).

Das Strukturfragment der  ${}^2_6[\text{SiN}]$ -Sechsring-Schichten oder kondensierter  $[\text{Si}_3\text{N}_3]$ -Sechsringe wird in der Natur häufig beobachtet. So sind im  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  (Raumgruppe  $Cmc2_1$ , [113]) die in Abbildung 5.9 dargestellten  ${}^2_6[\text{SiN}]$ -Schichten über Sauerstoff-Brücken zwischen Siliciumatomen zweier benachbarter SiN-Schichten miteinander verknüpft. Die Si–N-Bindungsabstände im  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  liegen im Bereich von 171,8 - 172,4 pm, Si–N–Si-Bindungswinkel bei  $117^\circ$  -  $124^\circ$ .

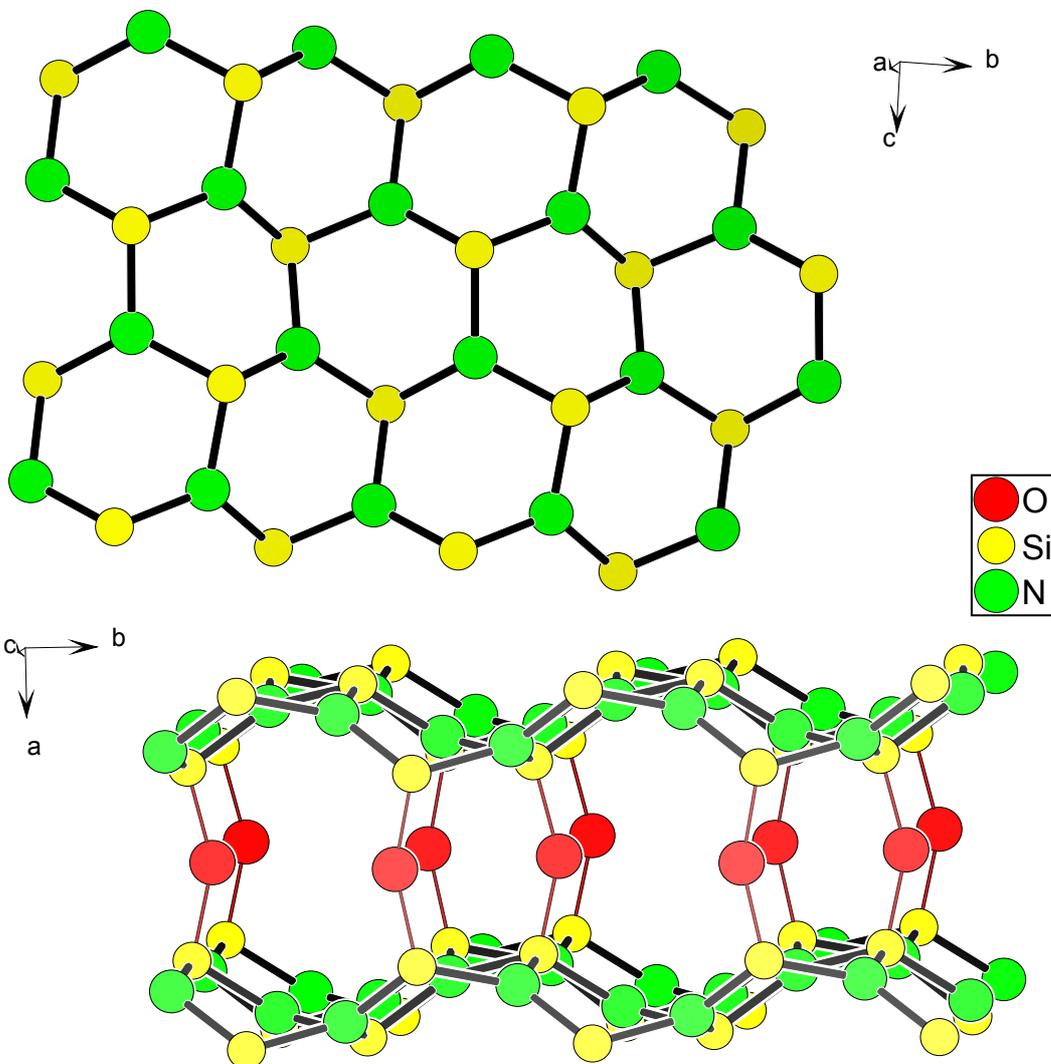


Abbildung 5.9: Ausschnitte aus der Kristallstruktur von  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  [113]. *oben*: Blick auf die  ${}^2_6[\text{SiN}]$ -Sechsring-Schichten, *unten*: Verbrückung der Schichten mit Sauerstoff.

Kondensierte  $[\text{Si}_3\text{N}_3]$ -Sechsringe werden auch in dem in Kapitel 2.3.1 beschriebenen  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  beobachtet. Aus den annähernd planaren  $[\text{Si}_3\text{N}_3]$ -Ringen (Abbildung 5.10 rechts) steht ein Stickstoffatom aus der Ebene heraus, so dass die  $[\text{Si}_3\text{N}_3]$ -Sechsringe zusammen eine Kanalstruktur ausbilden. Diese Kanäle sind in der Kristallstruktur von  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  über weitere Stickstoffatome miteinander verknüpft und bilden so ein 3-dimensionales Netzwerk. Die Si–N-Bindungsabstände im  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  liegen im Bereich von 171,3 - 181,7 pm.

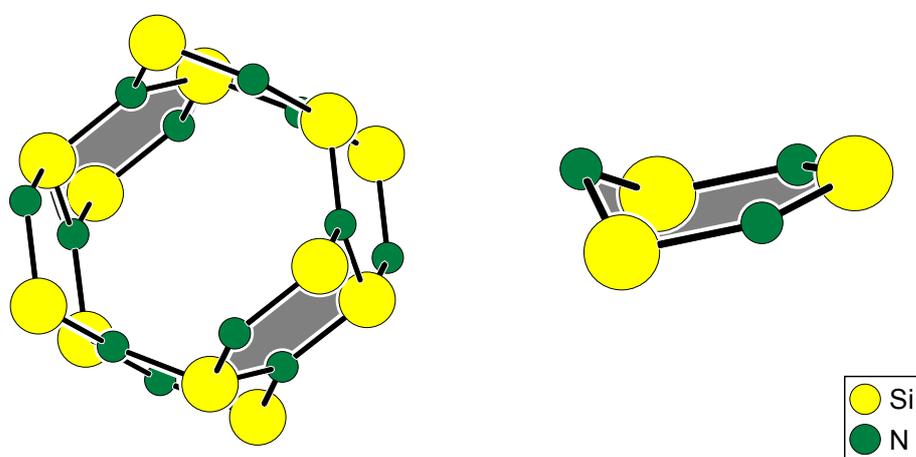


Abbildung 5.10: Ausschnitt eines Kanals aus kondensierten  $[\text{Si}_3\text{N}_3]$ -Sechsringen (links) in der Kristallstruktur von  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  (siehe auch Abbildung 2.17, [72]). Die Kanäle ( $\varnothing$  15 nm) sind aus kondensierten  $[\text{Si}_3\text{N}_3]$ -Sechsringen aufgebaut.

Ein Vergleich von Si–N-Bindungslängen in Abhängigkeit von unterschiedlichen Bindungspartnern am Silicium ist in Tabelle 5.4 vorgestellt. Tendenziell ist demnach für das Siliciumsubnitrid –aufgrund der geringeren Elektronegativität des Siliciums gegenüber Stickstoff bzw. Sauerstoff– ein im Vergleich mit  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{Si}_3\text{N}_4$  größerer Si–N-Abstand zu erwarten.

Tabelle 5.4: Zusammenhang zwischen Bindungspartner **X** am Silicium und Bindungslängen Si–N im  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ,  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  und  $\text{Si}_2\text{N}$ .

Verbindung	$\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ [113]	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ [72]	$\text{Si}_2\text{N}$ (ber.)
Silicium-Umgebung $[\text{Si}(\text{N}_3, \mathbf{X})]$	$[\text{Si}(\text{N}_3, \mathbf{O})]$	$[\text{Si}(\text{N}_3, \mathbf{N})]$	$[\text{Si}(\text{N}_3, \mathbf{Si})]$
Elektronegativität von <b>X</b> in $[\text{Si}(\text{N}_3, \mathbf{X})]$ nach Allred-Rochow [152]	3,50	3,07	1,74
maximaler Si–N-Abstand [pm]	172,4	181,7	209

Aus der Chemie des Kohlenstoffs ist bisher kein Analogon zum Siliciumsubnitrid bekannt. Eine turbostatische Verbindung mit elektrisch neutralen Schichten wie das  $\text{Si}_2\text{N}$  wird aber mit dem Graphitfluorid ( $\text{CF}_x$ ) gebildet, welches sich durch chemische Resistenz und interessante Materialeigenschaften auszeichnet [153].

Anders als beim Siliciumsuboxid  $\text{SiO}$  ("bulk"-Material ist schwarz) liegt im Siliciumsubnitrid  $\text{Si}_2\text{N}$  eine partiell (2-dimensional) geordnete Struktur vor, eine Zuordnung der Elektronen bezüglich Oxidationsstufen der Atome ist hier möglich. Diese Eigenschaft wird durch die braune Farbe der Verbindung bestätigt.

Aussagen über den, nach der Aufarbeitung der Proben im Siliciumsubnitrid noch enthaltenen, Restgehalt Calciumbromid können nach den vorliegenden Ergebnissen nicht getroffen werden. In Anlehnung an eine kürzlich vorgestellte Arbeit [154] über ein Doppelsalz  $\text{Ba}_4\text{Si}_3\text{Br}_2$  aus Bariumbromid und Bariumsilicid, welches bis  $817^\circ\text{C}$  stabil ist, ist auch in diesem Fall ein recht stabiles "mikroskopisches Doppelsalz" aus  $\text{Si}_2\text{N}$  und  $\text{CaBr}_2$  vorstellbar. Das Herauslösen des Calciumbromids würde somit wesentlich erschwert werden.

## 5.5 Materialeigenschaften des Siliciumsubnitrids

### 5.5.1 UV/VIS-NIR-Spektroskopie und Bestimmung der Bandlücke

Die UV/VIS-NIR-Spektren (aus diffuser Reflexion) von  $\text{Si}_2\text{N}$  wurden bei Raumtemperatur im Bereich von 200 - 2000 nm aufgenommen (Abbildung 5.11). Die Absorption beginnt bei etwa 1100 nm und erreicht das Maximum bei 449 nm. Dieses Absorptionsmaximum ist mit der braunen Farbe der Verbindung konsistent.

Zur Bestimmung der optischen Bandlücke werden in der Literatur verschiedene Methoden beschrieben, welche bei einer scharfen Absorptionskante zu gleichen Ergebnissen führen [146][147]. Bei der vorliegenden Problemstellung mit einem allmählichen Übergang in die Sättigung der Absorption unterscheiden sich die Resultate jedoch.

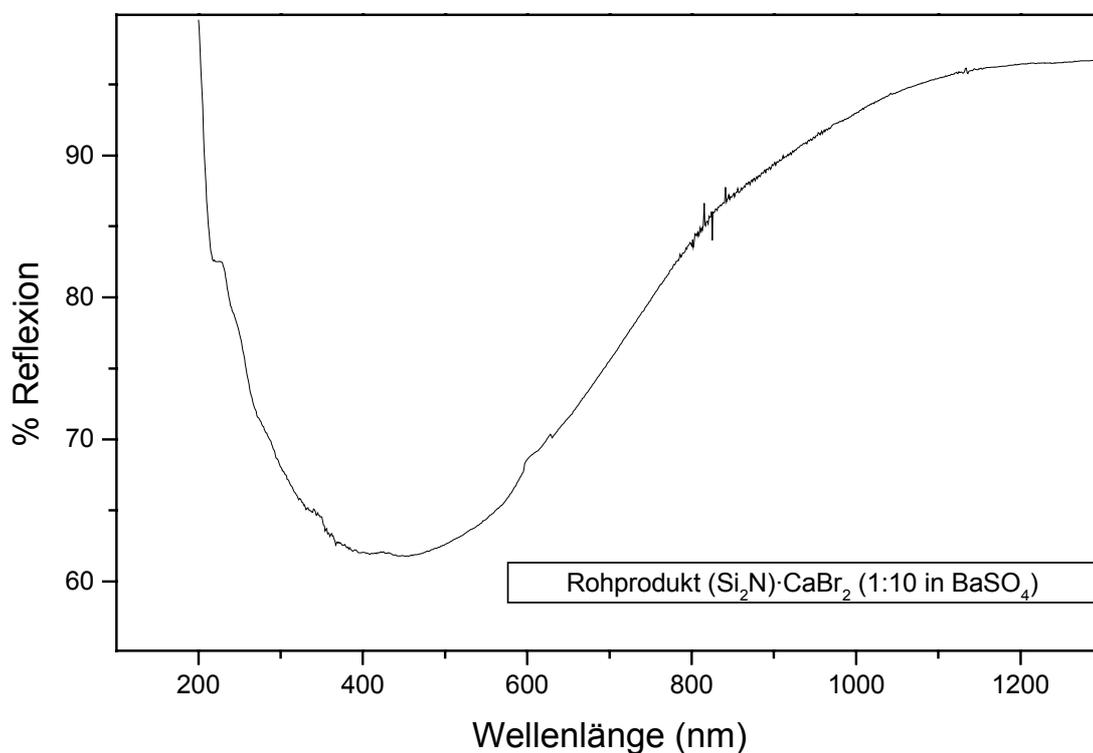


Abbildung 5.11: UV/VIS-NIR-Spektrum des Rohprodukts  $(\text{Si}_2\text{N})\cdot\text{CaBr}_2$  aus diffuser Reflexion.

Für die Auswertung der UV/VIS-NIR-Spektren wurden beide Methoden verwendet und die Ergebnisse verglichen. Die Angabe der niedrigsten optischen Bandkante kann somit

nur mit einem großen Fehler bzw. als Bereich angegeben werden. Zur mathematischen Auswertung des UV/VIS-NIR-Spektrums wurde die Messkurve mit dem Programm *ORIGIN* [P9] über eine FFT-Funktion (*Fast-Fourier-Transformation*) geglättet und ausgewertet (Abbildung 5.12).

Der *Wendepunkt* der Kurve zwischen Absorptionsmaximum und Sättigung nach [147] wurde über die 2. Ableitung der Messkurve zu 744 nm bestimmt.

Zur Bestimmung des *onset* nach [146] wurde im Bereich von 450 bis 800 nm eine lineare Regression durchgeführt. Der *onset* als Schnittpunkt der Regressionsgerade mit einer Parallelen zur Abszisse im Sättigungsbereich der Absorption ergibt sich zu 969 nm.

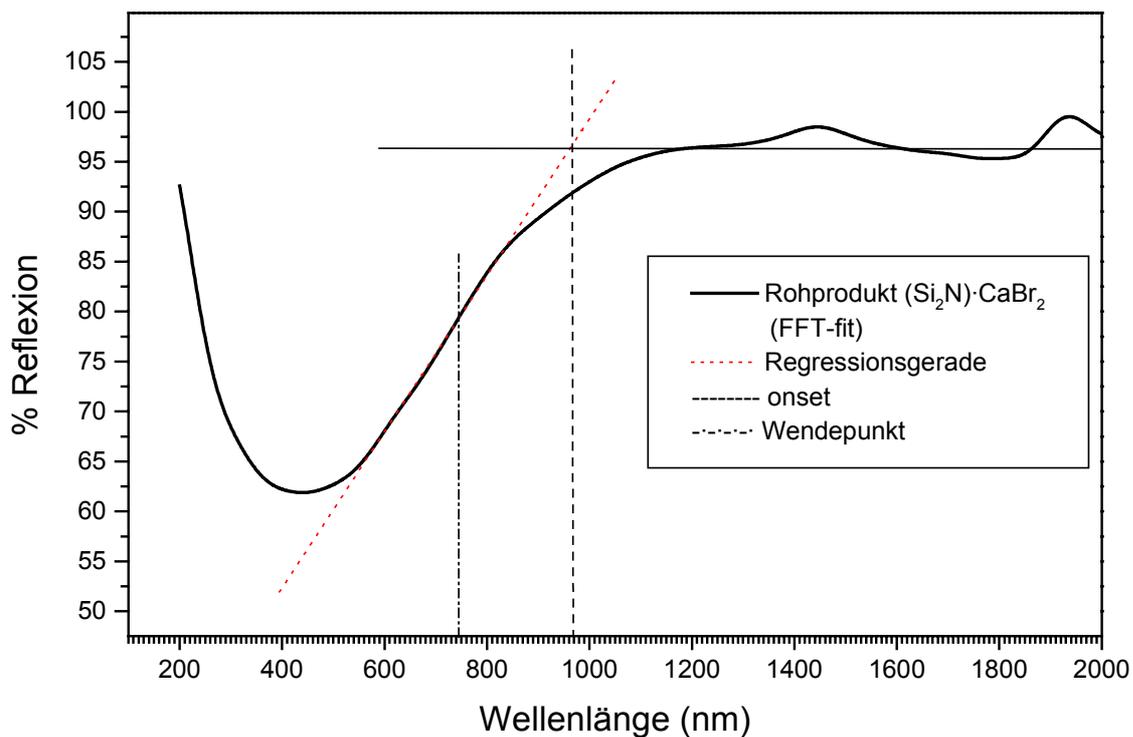


Abbildung 5.12: UV/VIS-NIR-Spektrum (geglättet) von  $\text{Si}_2\text{N}$  mit Darstellung der Methoden zur Bestimmung der optischen Bandlücke. Die Oszillationen im Wellenlängenbereich  $>1200$  nm sind auf niederenergetische Elektronenübergänge zurückzuführen.

Aus diesen Werten kann die optische Bandlücke gemäß

$$E = \frac{h \cdot c}{\lambda}$$

E = Energie; h = Planck'sches Wirkungsquantum; c = Lichtgeschwindigkeit;  $\lambda$  = Wellenlänge

berechnet werden. Nach der *onset*-Methode berechnet sich ein Wert von 1,30 eV, anhand des Wendepunktes wird eine Bandlücke von 1,66 eV erhalten. Die optische Bandlücke für das Siliciumsubnitrid kann als Mittelwert beider Methoden mit  $1,48 \pm 0,18$  eV angegeben werden und liegt somit im Bereich typischer Halbleiter (Tabelle 5.5).

Tabelle 5.5: Energie der Bandlücke  $E_g$  (eV) des Siliciumnitrids im Vergleich mit typischen Halbleitern und Siliciumnitrid.

Si [110]	GaAs [110]	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (Film)[111]
1,1	1,4	4,6 (Isolator)

Rohprodukt und extrahiertes Reaktionsprodukt (Aceton) zeigen keine Unterschiede in den UV/VIS-NIR-Spektren. CaBr<sub>2</sub> im Rohprodukt führt zu einer "Verdünnung" der Probe, auch wenn hierzu keine quantitativen Messungen durchgeführt worden sind (Abbildung 5.13). Das Absorptionsmaximum beider Proben liegt bei der gleichen Wellenlänge.

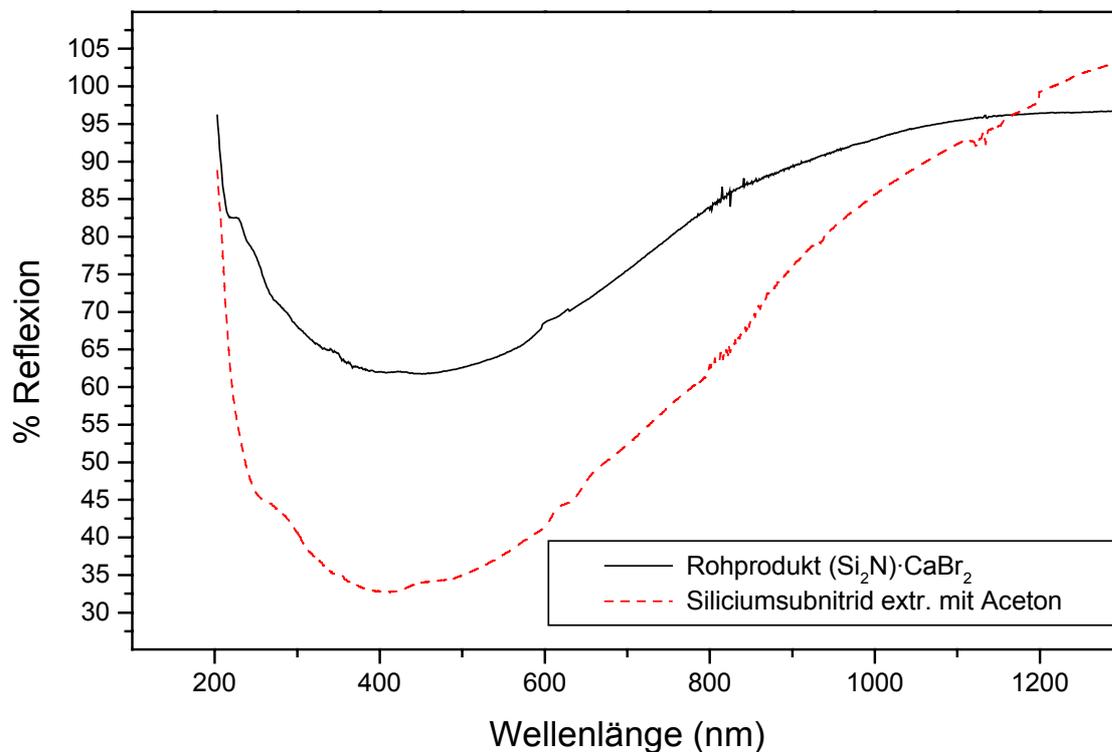


Abbildung 5.13: UV/VIS-NIR-Spektren von  $\text{Si}_2\text{N}$  (Rohprodukt/extrahiert mit Aceton) aus diffuser Reflexion.

### 5.5.2 Bestimmung der dielektrischen Materialeigenschaften

An einem Pulverpressling eines mit Aceton extrahierten Reaktionsproduktes wurden Messungen der dielektrischen Materialeigenschaften an der Universität Augsburg von Priv.-Doz. Dr. P. Lunkenheimer durchgeführt.

Die Untersuchungen fanden unter dynamischem Vakuum statt, da in der Probenkammer während der Messdauer (bis zu 1 Tag) kein konstantes Vakuum erzielt werden konnte.

Frequenzabhängige Messungen zeigen im Bereich von  $1,3$  bis  $10^6$  Hz (Abbildung 5.14) eine typische Signatur von Hüpfleitung lokalisierter Ladungsträger. Dieses Phänomen der elektrischen Leitfähigkeit beruht auf der Anregung von Ladungsträgern vornehmlich in lokalisierten Bandzuständen [148].

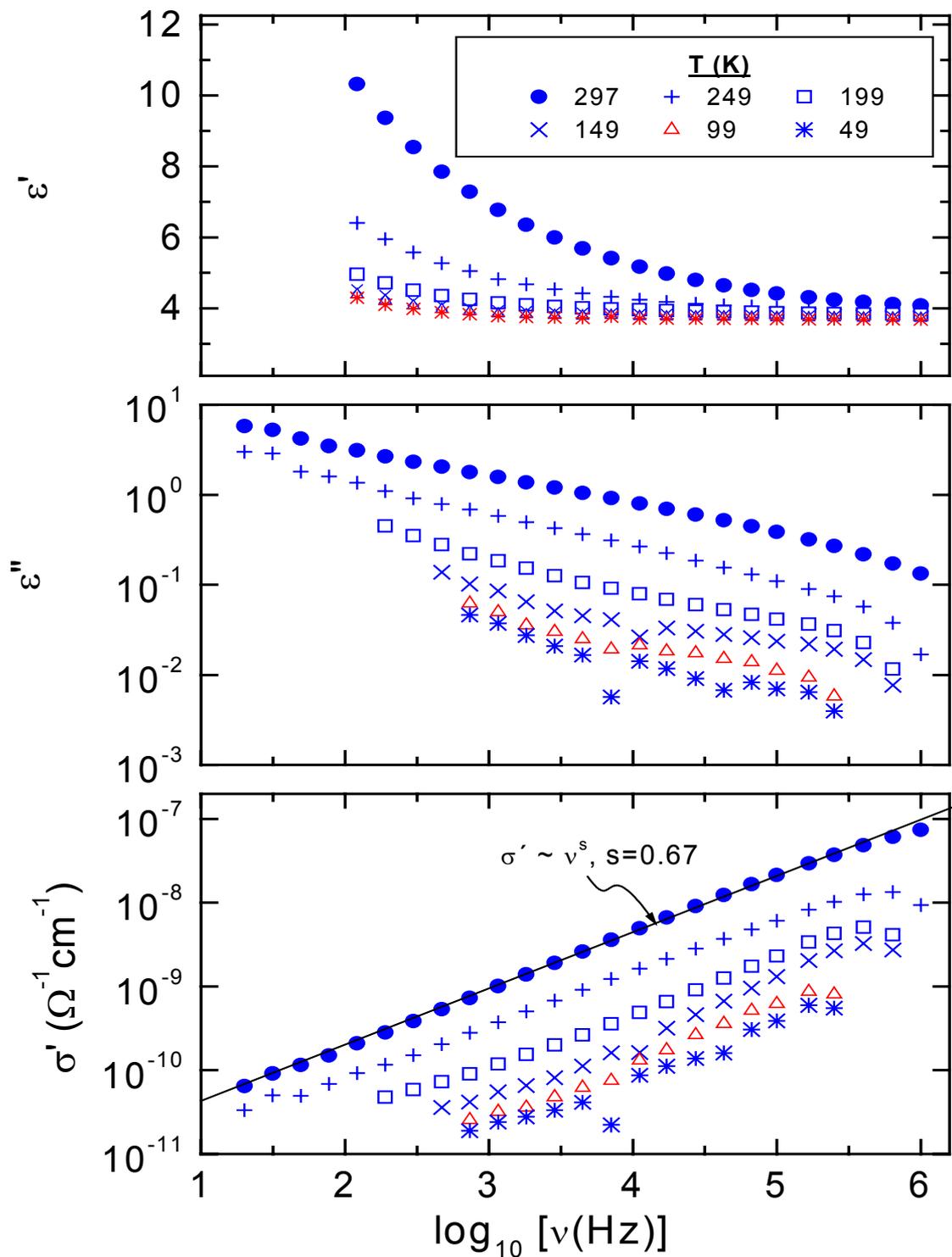


Abbildung 5.14: Frequenzabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  ( $\epsilon'$ -Realteil;  $\epsilon''$ - Imaginärteil) und der Leitfähigkeit  $\sigma'$  des extrahierten (Aceton) Siliciumsubnitrids bei Temperaturen im Bereich von 49 bis 297 K. Die Ausgleichsgerade (schwarze Linie) stellt das Potenzgesetz in der Leitfähigkeit ( $\sigma' \sim \nu^s$ ) dar.

Der auch als "Universal dielectric response" (UDR) [149] bezeichnete Effekt ist ein typisches Merkmal für amorphe Halbleiter. Zum einen ist der UDR aus dem bei höheren Frequenzen gegen einen Wert von  $\epsilon' = 4,4$  (bei Raumtemperatur) konvergierenden Realteil der dielektrischen Konstante  $\epsilon'$  zu erkennen, zum anderen ist das Potenzgesetz in der Leitfähigkeit ( $\sigma' \sim \nu^s$ ) charakteristisch. Der stark frequenzabhängige Leitfähigkeitsbeitrag in  $\epsilon'$  wird hier kleiner als der von Polarisationsprozessen herrührende Beitrag.

Der Absolutwert der dielektrischen Konstante  $\epsilon = 4,4$  ist mit typischen Si-basierenden Materialien der Halbleitertechnik vergleichbar (Tabelle 5.6).

Tabelle 5.6: Dielektrische Konstanten  $\epsilon$  verglichen mit  $\text{Si}_2\text{N}$  (Messungen bei Raumtemperatur und der angegebenen Frequenz).

Verbindung	$\text{Si}_2\text{N}$	GaAs [110]	Si [148]	$\text{Si}_3\text{N}_4$ (film) [150]	$\text{SiO}_2$ (techn.) [151]
$\epsilon$ (Messfrequenz in Hz)	$4,4 (10^6)$	$13,1 (10^{12})$	$12 (10^7)$	$4,2 (10^3)$	$\sim 4 (10^{11})$

### Temperaturabhängigkeit der dielektrischen Konstante und der Leitfähigkeit

Temperaturabhängige Messungen der dielektrischen Materialeigenschaften wurden im Bereich von 50 - 300 K bei vier unterschiedlichen Frequenzen durchgeführt. Die Probe wurde zunächst auf  $T < 50$  K abgekühlt und Messwerte in Schritten von 1 - 1,5 K aufgenommen.

In der Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit (Abbildung 5.15) ist, neben dem generellen Anstieg mit der Temperatur (typisch halbleitende Charakteristik), eine Schulter (Pfeile in Abbildung 5.15 unten) zwischen 200 und 300 K angedeutet, welche sich mit steigender Frequenz zu höherer Temperatur verschiebt. Dieser Effekt könnte durch einen Relaxationsprozess verursacht sein, zum Beispiel durch die Reorientierung von Dipolen im elektrischen Feld.

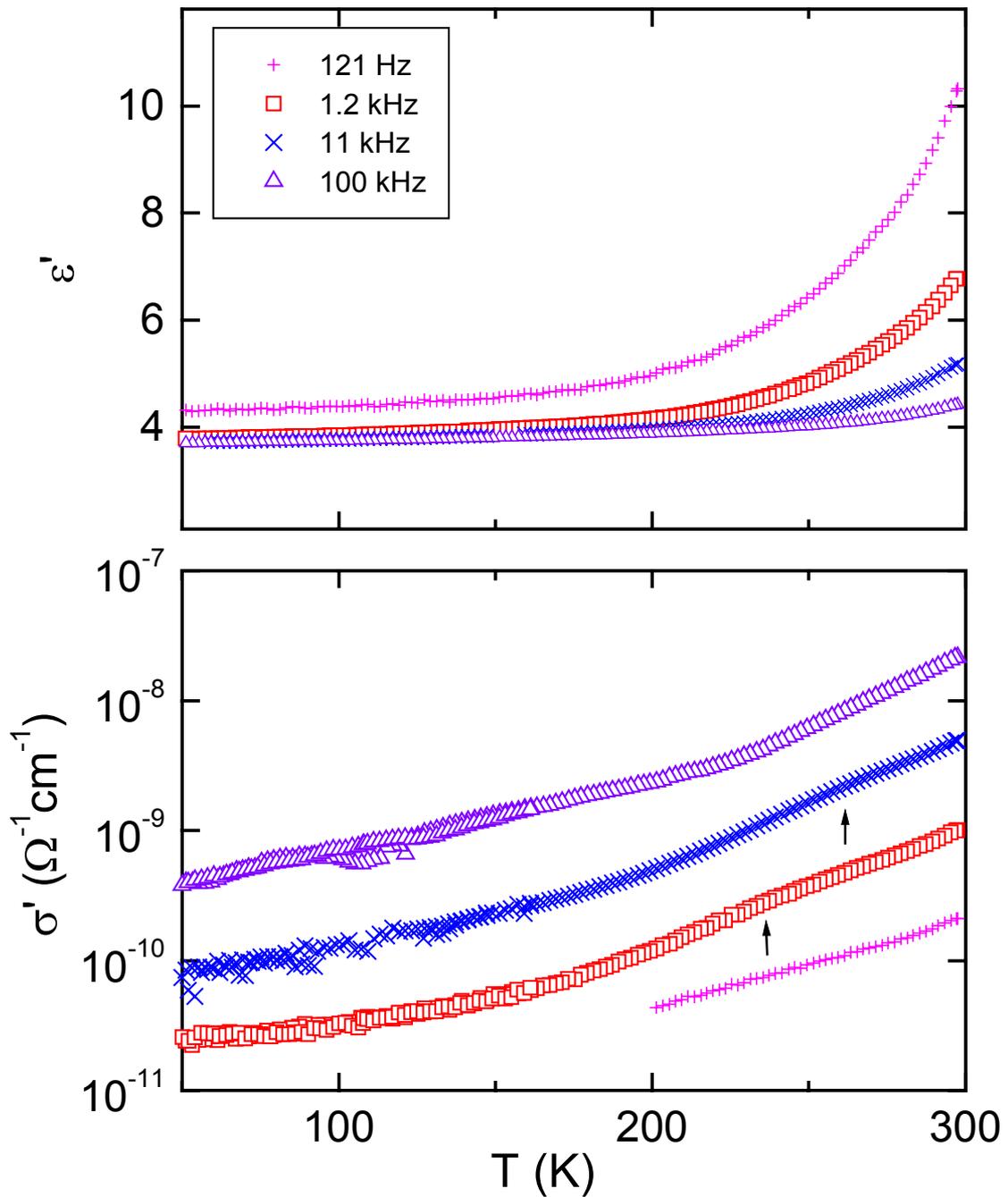


Abbildung 5.15: Temperaturabhängigkeit der dielektrischen dielektrische Konstante  $\epsilon$  (oben) und der elektrischen Leitfähigkeit  $\sigma$  (unten) bei Frequenzen von 121 Hz bis 100 kHz. Die Messungen bei 1,2 und 11 kHz weisen im höheren Temperaturbereich eine schwache Schulter ( $\uparrow$ ) auf, welche durch Relaxationsprozesse, z. B. durch die Ausrichtung von Dipolen im elektrischen Feld, hervorgerufen werden.

### 5.5.3 Messung der magnetischen Suszeptibilität

Bei Messungen der magnetischen Suszeptibilität von  $\text{Si}_2\text{N}$  (mit Aceton extrahiert) konnte ein temperaturunabhängiger Diamagnetismus von etwa  $-25 \cdot 10^{-6}$  emu/mol bestimmt werden. Dieser Wert wurde nach Korrektur von para- und ferromagnetischen Verunreinigungen erhalten. Vergleichbare Werte sind von typischen Halbleitern wie Silicium ( $-3,9 \cdot 10^{-6}$  emu/mol) [110] und Galliumarsenid ( $-16,2 \cdot 10^{-6}$  emu/mol) [110] bekannt. In Übereinstimmung mit den Untersuchungen der dielektrischen Materialeigenschaften (Kapitel 5.5.2) und der Bestimmung der optischen Bandlücke (Kapitel 5.5.3) bestätigen die Messungen der magnetischen Suszeptibilität die halbleitenden Eigenschaften des Siliciumsubnitrids.

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit ist es gelungen, ein Siliciumsubnitrid chemisch und strukturell zu charakterisieren. Im Gegensatz zu früheren Arbeiten [13][14] auf diesem Gebiet resultiert die Summenformel  $\text{Si}_2\text{N}$  für das Subnitrid. Die braune, metastabile Verbindung ist über eine topotaktische Reaktion aus Calciumdisilicid und Ammoniumbromid im molaren Verhältnis 1 : 2 zugänglich (Reaktionsgleichung 2).



Charakteristisch für das Siliciumsubnitrid sind eine schichtartige Morphologie und perfekte Spaltbarkeit parallel zu den Schichten. Die festen Reaktionsprodukte fallen als mikroskopisch miteinander verwachsenes Gemisch an.

Der entscheidende Schritt bei der Untersuchung der chemischen Reaktion und Struktur des Siliciumsubnitrids lag in der Optimierung der Synthese und Reinheit der Ausgangsstoffe. Calciumdisilicid wurde im Induktionsofen phasenrein in der TR6-Modifikation erhalten; der Wasser-Gehalt im Ammoniumbromid konnte durch thermische Sublimation im geschlossenen System und Ausfrieren des Wassers auf Werte unter 1 Masse-% gesenkt werden. Bei sorgfältiger Präparation unter Inertgas lässt sich ein Siliciumsubnitrid der chemischen Zusammensetzung  $\text{Si}_2\text{N}$  gewinnen. Thermoanalytische und röntgenografische Untersuchungen belegen, dass die topotaktische Reaktion im Temperaturbereich  $165^\circ - 350^\circ\text{C}$  abläuft.

Beim Einsatz pulverförmiger Eduktmischungen wird das Siliciumsubnitrid als röntgenamorphes Pulver im mikroskopischen Gemisch mit kristallinem  $\text{CaBr}_2$  erhalten, das als Nebenprodukt bei der chemischen Reaktion entsteht. Die Abtrennung des Calciumbromids gelingt nur unvollständig: Thermische Sublimation sowie Extraktion mit Aceton oder Ethanol führen jeweils zu Produkten mit einem Restgehalt von etwa 10 mol-%  $\text{CaBr}_2$ . Der Wasserstoff-Gehalt der aufgearbeiteten Proben ist gering und kann als nicht strukturbestimmend angesehen werden.

Mit spektroskopischen Methoden ( $^{29}\text{Si}$ - und  $^{15}\text{N}$ -NMR, IR und Raman) konnten die Baueinheiten im Siliciumsubnitrid identifiziert werden. Stickstoff liegt im Siliciumsubnitrid in Form einer trigonalen  $[\text{N}(\text{Si})_3]$ -Koordination vor. Über REDOR-NMR-

Experimente wurde belegt, dass das Subnitrid zwei unterschiedliche Siliciumspezies, eine  $[\text{Si}(\text{Si}_4)]$ - und eine  $[\text{Si}(\text{Si}_3\text{N}_3)]$ -Umgebung, enthält.

Elektronenmikroskopische Untersuchungen (REM, TEM) sind mit der Bildung des Siliciumsubnitrids über eine topotaktische Reaktion im Sinne des Erhalts schichtartiger Strukturverbände aus dem Calciumdisilicid vereinbar. Im Transmissionselektronenmikroskop werden extrem dünne Schichten beobachtet. Beugungsexperimente (SAD) an partiell geordneten Bereichen zeigen den Erhalt eines hexagonalen Reflexmusters.

Die topotaktische Reaktion (1) wurde auch mit  $\text{CaSi}_2$ -Einkristallen durchgeführt, deren Oberflächen durch Aufsublimation mit Ammoniumbromid belegt waren. Die Untersuchung von Edukt und Produkt mit Röntgen-Einkristallbeugungsmethoden deutet auf weitgehende Erhaltung einer periodischen Struktur während der topotaktischen Reaktion hin. Aufgrund einer nichtkommensurablen Modulation in kristallografischer  $c$ -Richtung, senkrecht zu den  ${}^2_{\infty}[\text{Si}^-]$ -Schichten, ist eine Strukturlösung bisher allerdings ohne Erfolg geblieben. Eine enge Strukturkorrelation ist jedoch evident.

Die Summe der experimentellen Ergebnisse führt zu dem in Abbildung 6.1 dargestellten Strukturmodell für das Siliciumsubnitrid. Danach liegen ladungsneutrale Schichten vor, die einen zentralen, kovalent gebundenen Verband aus  $\text{Si}_6$ -Ringen in Sesselkonformation enthalten. Jedes Siliciumatom aus den Sechsring-Schichten vervollständigt seine Tetraeder-Koordination durch kovalente Bindung zu einem weiteren Si-Atom. Damit entsprechen die zentralen Bereiche der "dreilagigen" Schichtpakete des Siliciumsubnitrids ladungsneutralen Ausschnitten aus der Kristallstruktur der Elementmodifikation ( $\alpha$ -Silicium, tetraedrische Koordination  $\text{Si}(\text{Si})_4$ ,  $\text{Si}^0$ ). Die freien Valenzen der die Schichtpakete begrenzenden Si-Positionen werden durch dreibindige Nitrid-Spezies abgesättigt, so dass die Ladungsverteilung der äusseren Bereiche der Schichtpakete mit der ionischen Formulierung  $(\text{Si}^{3+}\text{N}^{3-})$  zu beschreiben ist. Insgesamt resultiert für die Schichtpakete des Siliciumsubnitrids die gemischtvalente Summenformel  $(\text{Si}^0\text{Si}^{3+}\text{N}^{3-})$ . Die perfekte Spaltbarkeit des Subnitrids parallel zu den Schichtpaketen (bzw. der "perfekte" Zerfall des Siliciumsubnitrids zu mikroskopisch dünnen Schichtpaketen) ist konsistent mit ausserordentlich schwachen Wechselwirkungen zwischen den Schichtpaketen.

Hinsichtlich der Verknüpfung der zentralen  $\text{Si}_6$ -Ring-Schichten mit den begrenzenden  $\text{Si}_3\text{N}_3$ -Ring-Schichten bestehen grundsätzlich zwei Möglichkeiten, die in den Motiven Zinkblende (Sechsringe ausschließlich in Sesselkonformation) und Wurtzit (Sechsring in Sessel- und Wannen-Konformation) ihre Entsprechung finden. Möglicherweise können beide Anordnungen ohne Bevorzugung realisiert werden.

Das in Abbildung 6.1 dargestellte Strukturmodell entspricht der Sechsring-Verknüpfung im Zinkblende-Typ und wurde mit quantenchemischen Rechnungen optimiert. Danach ergeben sich Si-Si-Bindungslängen von 232 pm (Si1-Si1) und 240 pm (Si1-Si2) sowie ein Si2-N-Abstand von 208 pm. Die Bindungswinkel an Si(1) betragen  $100,0^\circ$  {Si(1)-Si(1)-Si(1)} bzw.  $117,8^\circ$  {Si(2)-Si(1)-Si(1)}. Die ladungsneutralen Schichtpakete weisen eine "Dicke" von 657 pm auf.

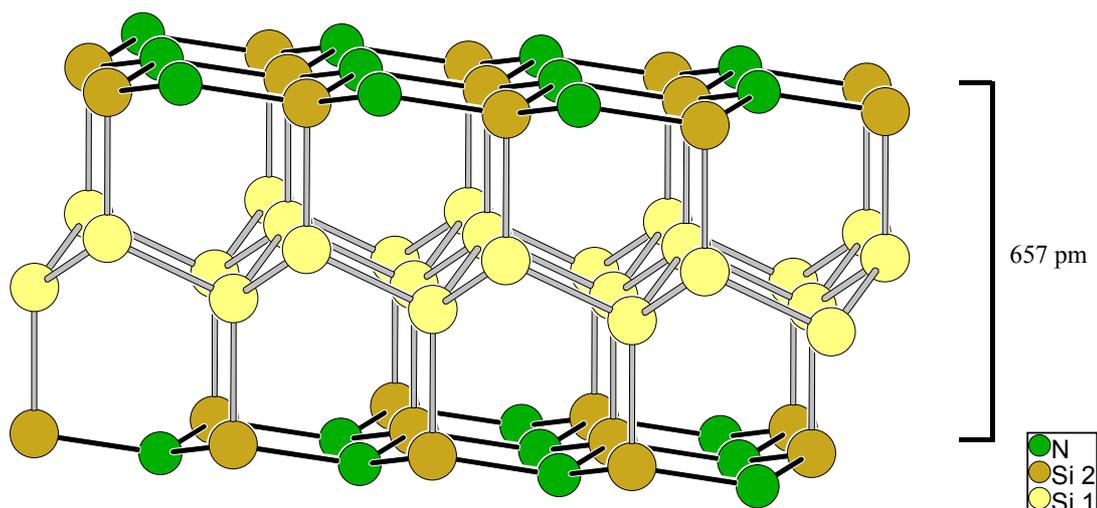


Abbildung 6.1: Zinkblende-analoges Strukturmodell für eine Monolage des Siliciumsubnitrids  $\text{Si}_2\text{N}$ .

Die aus den Bindungsverhältnissen resultierenden "Spannungen" innerhalb der Schichtverbände erlauben offensichtlich keine unendlich ausgedehnte, ideale zweidimensionale Ordnung bzw. Periodizität. Auch die Bildung und Ausscheidung von  $\text{CaBr}_2$  sowie die Neuorientierung und Ausbildung von Bindungen (im Vergleich mit dem Precursor  $\text{CaSi}_2$ ) sind wohl dafür verantwortlich, dass das über topotaktische Reaktion erhaltene Siliciumsubnitrid eine ausgeprägte Mosaikstruktur aufweist. Stabilisierend hierfür könnte sich die Absättigung freier Valenzen an den Korngrenzen bzw. Fehlstellen mit Wasserstoff auswirken. Der experimentell bestimmte

Wasserstoffgehalt ist in Übereinstimmung mit diesen Überlegungen so gering (molares Verhältnis  $\text{Si}_2\text{N} : \text{H} = 1 : 0,07$ ), dass er als nicht strukturbestimmend angesehen werden kann.

Unter Argon- oder Stickstoff-Atmosphäre ist das Siliciumsubnitrid bis  $1200^\circ\text{C}$  stabil, an Luft beginnt bei etwa  $600^\circ\text{C}$  die Oxidation. Erste Untersuchungen der physikalischen Eigenschaften des Siliciumsubnitrids zeigen nach dem Strukturmodell zu erwartende typisch halbleitende Eigenschaften. Die Bandlücke wurde über diffuse Reflexion zu  $1,5 \pm 0,2$  eV, die dielektrische Konstante  $\varepsilon$  zu etwa 4,4 bestimmt.

In Fortführung der hier beschriebenen Arbeiten sollen künftig auch andere Erdalkalimetall-Silicide mit unterschiedlicher Dimensionalität und unterschiedlichem Kondensationsgrad in den Si-Teilstrukturen im Sinne topotaktischer Reaktionen mit Ammoniumhalogeniden untersucht werden.

Ein potenzielles Anwendungsgebiet für das im Rahmen dieser Arbeit vorgestellte Siliciumsubnitrid  $\text{Si}_2\text{N}$  könnten in der Nutzung als Precursor für keramische Werkstoffe und Beschichtungen sein.

Auch im Zuge der sich in den letzten Jahren rasch entwickelnden *nano*-Technologien sowie im Bereich der Halbleitertechnik ergeben sich für das Siliciumsubnitrid aufgrund seines topologischen Aufbaus interessante Einsatzgebiete:

- Sub-*nano*-Transistor ("single electron device")
- Passivierung der Oberflächen von Silicium[111]-Wafern
- Dielektrikum/Isolator für Speicherbausteine
- "nano"-Isolatorschichten (Gater für CMOS-Technik)

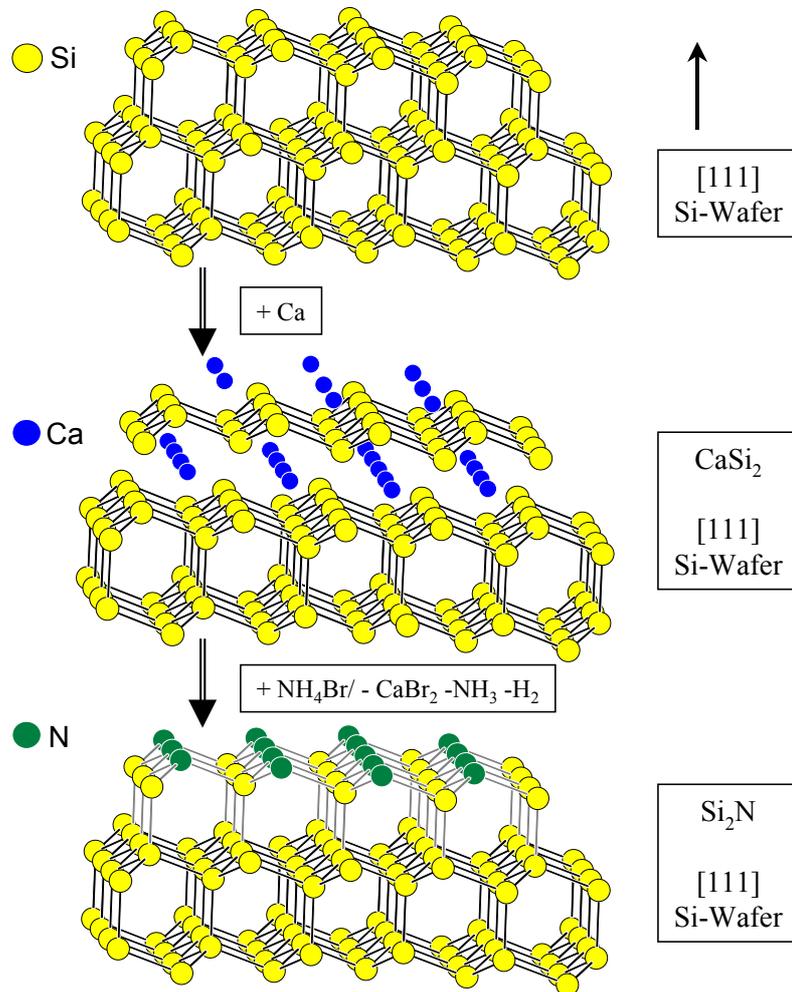


Abbildung 6.2: Schematische Darstellung zur Möglichkeit des epitaktischen Aufwachsens des Siliciumsubnitrids auf Si[111]-Wafnern. (Erklärungen in Text)

Die vorgestellten Anwendungen basieren auf der Möglichkeit, das Siliciumsubnitrid in atomaren Schichten auf Siliciumsubstrate aufbringen zu können (Abbildung 6.2). In einem ersten Schritt wird dazu nach bekannten technischen Verfahren Calciumdisilicid epitaktisch auf der Si[111]-Oberfläche eines Silicium-Wafers erzeugt [55]. Nach der Reaktion mit Ammoniumbromid resultieren, je nach Stärke der CaSi<sub>2</sub>-Schichten, Monolagen bzw. Schichtverbände des Siliciumsubnitrids auf dem Substrat. Aufgrund des Korrespondenzprinzips zwischen Si[111], CaSi<sub>2</sub> und dem Siliciumsubnitrid sollte somit das Aufbringen fester, stabiler Schichten möglich sein. Über das epitaktische Wachstum des Calciumdisilicids ist die Schichtdicke des Siliciumsubnitrids steuerbar.

Durch eine nachfolgende Umwandlung mit heißem Wasserdampf kann das Subnitrid in einem folgenden Schritt zu  $\text{SiO}_2$ -Schichten (für lithografische Weiterverarbeitung) umgewandelt werden. Der Vorteil eines solchen Verfahrens bestünde darin, dünne und zugleich "dichte" Schichten des Siliciumsubnitrids bzw. von  $\text{SiO}_2$  auf Si-Wafer aufbringen zu können. Voraussetzung dafür ist es jedoch, ein Verfahren zu entwickeln, das Calciumbromid möglichst vollständig zu entfernen.

## 7 Einkristall-Strukturbestimmung von Eisen(II)-bromid

### 7.1 Präparation

Wie in Kapitel 3.3 beschrieben, sind einige Versuche zur Reaktion von Calciumdisilicid mit Ammoniumbromid bei etwa 3-fachem Überschuss an  $\text{NH}_4\text{Br}$  durchgeführt worden. In dem hier beschriebenen Fall wurde das Ausgangsstoffgemisch schnell (innerhalb 1 Stunde) auf  $500^\circ\text{C}$  erhitzt und 20 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Dabei fand eine chemische Reaktion des überschüssigen Ammoniumbromids mit dem Eisen-Schutztiegel statt, und gelbe, schuppenförmige Kristalle (Abbildung 7.1) schieden sich sowohl am oberen Rand des Schutztiegels als auch am Quarzglas-Rohr ab.

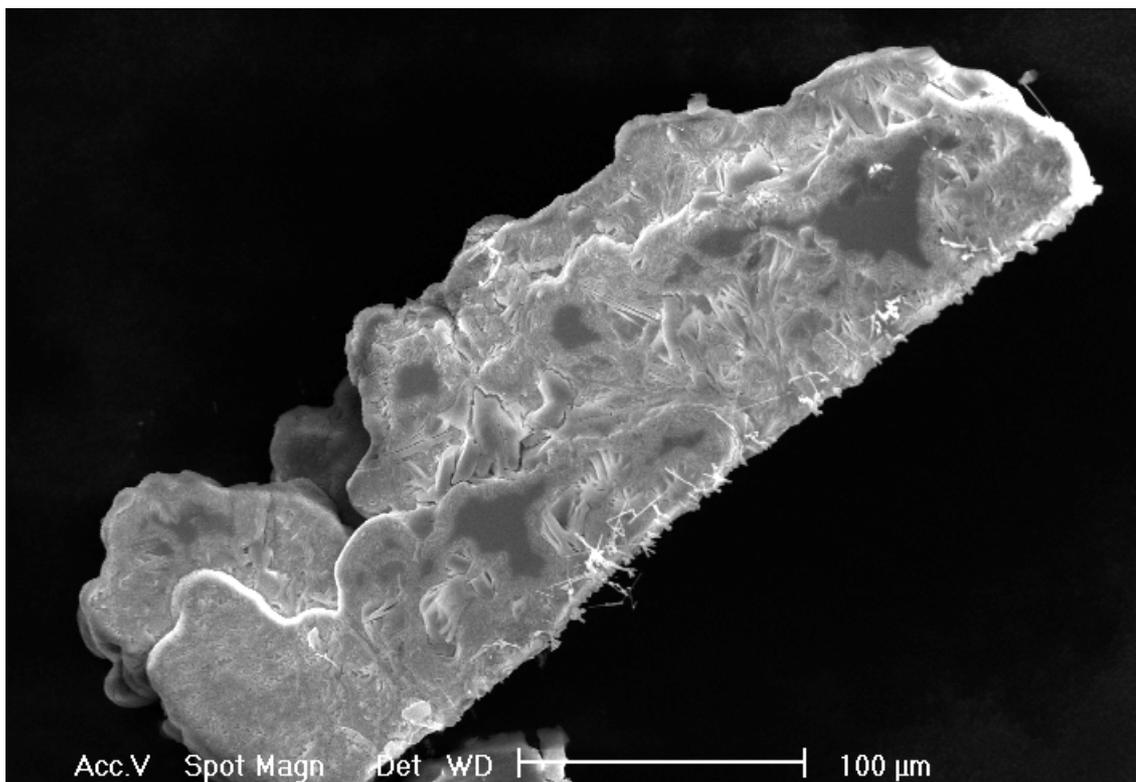
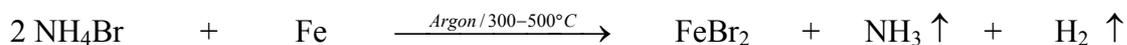


Abbildung 7.1: REM-Abbildung von schuppenförmigen Kristallen des  $\text{FeBr}_2$ .

Die Kristalle sind extrem luftempfindlich und verändern ihre Farbe sofort von gelb über weiß nach rot. Nach chemischen Analysen handelt es sich um eine Verbindung der

Summenformel  $\text{FeBr}_2$ . Nach diesen Erkenntnissen lässt sich eine chemische Reaktion wie folgt beschreiben:



Die Darstellung der Verbindung  $\text{FeBr}_2$  aus Eisen und Ammoniumbromid ist von Löwig 1829 [155] vorgestellt worden, Röntgenpulverdaten sind seit 1929 [156] bekannt. An auf dem in dieser Arbeit beschriebenen Wege gewonnenen Kristallen war es erstmals möglich, eine Einkristall-Strukturbestimmung von Eisen(II)-bromid anzufertigen.

Das Röntgen-Pulverdiffraktogramm (Abbildung 7.2) von Eisen(II)-bromid konnte in der Raumgruppe  $P\bar{3}m1$  mit den Gitterkonstanten  $a = 377,6(1)$  pm und  $c = 622,7(1)$  pm indiziert werden. Die  $00l$ -Reflexe sind im Vergleich zum berechneten Pulverdiffraktogramm (Abbildung 7.2 unten) intensiver, was auf eine Vorzugsorientierung der plättchenförmigen Kristalle zurückzuführen ist.

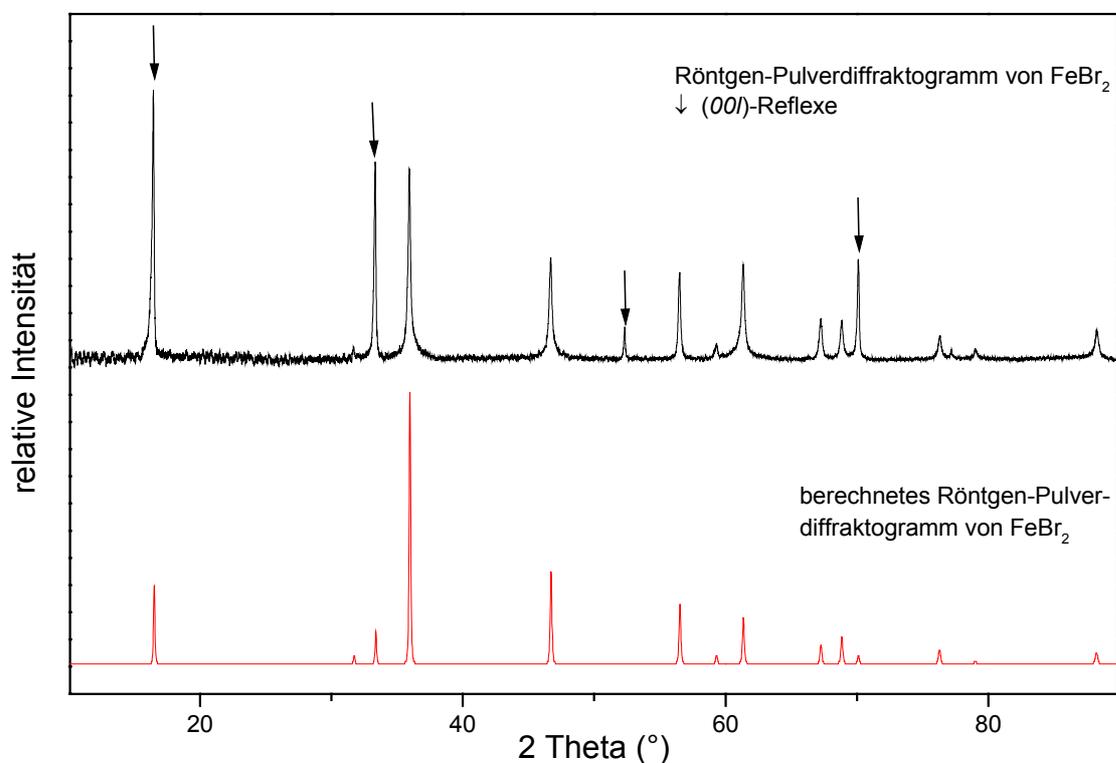


Abbildung 7.2: oben: Röntgen-Pulverdiffraktogramm von  $\text{FeBr}_2$  (Pfeile:  $00l$ -Reflexe); unten: berechnetes Pulverdiffraktogramm von  $\text{FeBr}_2$ .

## 7.2 Kristallstrukturbestimmung

An einem zur Strukturanalyse geeigneten Kristall von  $\text{FeBr}_2$  wurden auf einem STOE IPDS - Diffraktometer zunächst die Gitterparameter an 211 Reflexen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bestimmt. Nach der Festlegung der Orientierungsmatrix erfolgte die Vermessung der Intensitäten der Reflexe im Winkelbereich von  $2,58^\circ < \theta < 23,67^\circ$ . Nach der Datenreduktion mit Korrekturen für Lorentz- und Polarisierungseffekte wurde eine empirische Absorptionskorrektur vorgenommen. Die Kristallstruktur von  $\text{FeBr}_2$  konnte in der Raumgruppe  $P\bar{3}m1$  gelöst werden [P8] und bis zu einem Gütefaktor R1 von 5,7 % verfeinert werden [P9]. Angaben zur Strukturbestimmung und kristallografische Daten sind in Tabelle 7.1 bis Tabelle 7.4 zusammengefasst.

Tabelle 7.1: Kristallografische Daten von  $\text{FeBr}_2$ . Die Standardabweichungen (Angaben in Klammern) sind in Einheiten der letzten Stelle angegeben.

Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	$P\bar{3}m1$ , Nr. 164
Gitterkonstanten [pm], T = 298 K	$a = 377,6(1)$ $c = 622,7(1)$
Volumen der Elementarzelle [ $10^6 \text{ pm}^3$ ]	76,90(3)
Zahl der Formeleinheiten Z	1
Röntgenografische Dichte $\rho$ [ $\text{g/cm}^3$ ]	4,657

Tabelle 7.2: Angaben zur Datensammlung und Strukturbestimmung von FeBr<sub>2</sub>.

Diffraktometer	STOE IPDS
Strahlung	AgK <sub>α</sub> -Strahlung
Monochromator	Graphit
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{AgK}\alpha}$ [mm <sup>-1</sup> ]	16,255
$\theta$ -Bereich [°]	2,58 – 23,67
Miller-Index-Bereich	$-5 \leq h \leq 5$ ; $-4 \leq k \leq 4$ ; $-8 \leq l \leq 8$
Zahl der gemessenen Reflexe	921 (R <sub>int</sub> = 0,1732; R <sub>sigma</sub> = 0,0869)
Zahl der unabhängigen Reflexe	116
Korrekturen	Lorentz; Polarisation; Absorption
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0,835
R-Werte (für Reflexe mit $F_o \geq 4\sigma(F_o)$ )	R1 = 0,0574; wR2 = 0,1317
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0,0922; wR2 = 0,1552
Restelektronendichte [ $e \cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$ )]	1,535/-1,304

Tabelle 7.3: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter  $U_{\text{eq}}$  in [Å<sup>2</sup>]. In Klammern Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stelle.

Atom	Lage	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Br	2d	-1/3	1/3	0,2381(5)	0,0346(8)
Fe	1a	0	0	0	0,0353(12)

Tabelle 7.4: Anisotrope Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  von  $\text{FeBr}_2$  in  $[\text{\AA}^2]$ . In Klammern Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stelle.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Br	0,0291(9)	0,0291(9)	0,0457(16)	0	0	0,0145(4)
Fe	0,0273(14)	0,0273(14)	0,051(3)	0	0	0,0136(7)

### Kristallstrukturbeschreibung von $\text{FeBr}_2$

$\text{FeBr}_2$  kristallisiert im  $\text{CdI}_2$ -Typ (Pearson Symbol  $hP3$ , Abbildung 7.3) in der Raumgruppe  $P\bar{3}m1$ , analog einer Hochdruckmodifikation von  $\text{FeCl}_2$ . Durch das größere Anion ist diese Modifikation beim Eisen(II)-bromid schon bei Normalbedingungen stabil. Die Br-Atome bilden eine hexagonal-dichteste Kugelpackung, die  $[\text{FeBr}_6]$ -Oktaeder sind über Kanten miteinander verknüpft. Innerhalb der Schichten sind die Oktaederlücken vollständig mit Fe besetzt. Die anisotropen Auslenkungsparameter  $U_{33}$  entlang der kristallografischen  $c$ -Achse sind aufgrund sterischer Effekte vergrößert gegenüber den Auslenkungsparametern  $U_{11}$  und  $U_{22}$  innerhalb der (110)-Ebene.

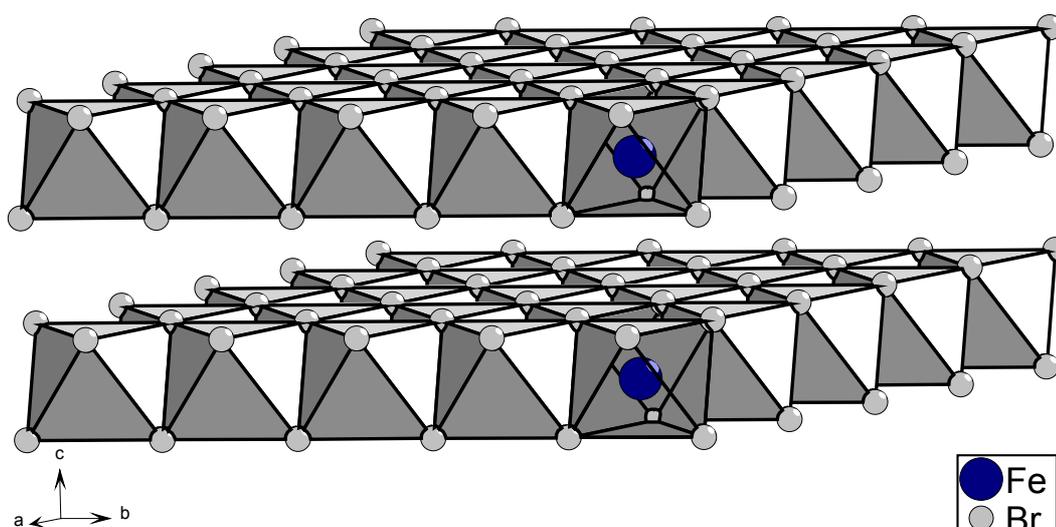


Abbildung 7.3: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $\text{FeBr}_2$ .

Das Koordinationspolyeder um das Eisen ist durch eine Stauchung der Schichten entlang [001] leicht verzerrt (Abbildung 7.4 und Tabelle 7.5). Die Bindungslängen Fe–Br sind mit 263,6(2) bzw. 263,7(2) pm gleich den Fe–Br-Bindungslängen im FeBr<sub>3</sub> [157]. Der Br–Br-Abstand entlang der Kanten des Oktaeders ist in der *a-b*-Ebene mit 377,6(1) pm etwas länger als die Br–Br-Abstände in *c*-Richtung (368,0 – 368,1 pm). Die Br–Fe–Br-Bindungswinkel sind parallel zur *a-b*-Ebene leicht aufgeweitet (91,47°) und entlang [001] mit 88,53° etwas verringert.

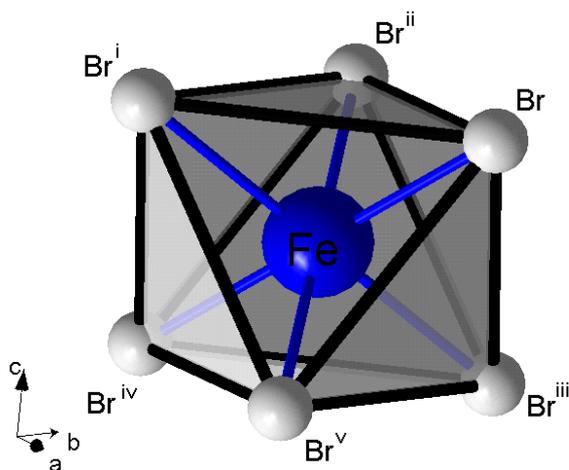


Abbildung 7.4:

Koordinations-sphäre um die Fe<sup>2+</sup>-Ionen in der Kristallstruktur von FeBr<sub>2</sub>.

Tabelle 7.5: Ausgewählte interatomare Abstände [pm] und Bindungswinkel [°] in der Kristallstruktur von FeBr<sub>2</sub> (in Klammern Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stelle).

Fe – Br/Br <sup>i</sup> /Br <sup>iii</sup> /Br <sup>v</sup>	263,64(18)	Br – Fe – Br <sup>i</sup> /Br <sup>ii</sup>	91,47(1)
Fe – Br <sup>ii</sup> /Br <sup>iv</sup>	263,64(18)	Br – Fe – Br <sup>iii</sup> /Br <sup>v</sup>	88,53(1)
Br – Br <sup>i</sup> /Br <sup>ii</sup>	377,6(1)	Br – Fe – Br <sup>iv</sup>	180
Br – Br <sup>iii</sup>	368,1(4)	Br <sup>i</sup> – Br – Br <sup>iii</sup>	90
Br – Br <sup>v</sup>	368,0(4)		

## 8 Anhang

### 8.1 F<sub>o</sub>-F<sub>c</sub>-Tabelle

Tabelle 8.1: Beobachtete und berechnete Struktur Faktoren zur Einkristallstrukturbestimmung von FeBr<sub>2</sub>.

<b>h</b>	<b>k</b>	<b>l</b>	<b>F(obs.)</b>	<b>F(calc.)</b>	<b>σ(F<sub>o</sub>)</b>	<b>h</b>	<b>k</b>	<b>l</b>	<b>F(obs.)</b>	<b>F(calc.)</b>	<b>σ(F<sub>o</sub>)</b>
0	1	0	59	44	17	-2	4	3	2	-7	12
-1	2	0	3451	3108	86	-1	4	3	30	33	12
0	2	0	31	23	15	0	4	3	172	151	20
-1	3	0	21	23	12	-3	5	3	11	28	15
0	3	0	1038	1021	26	-2	5	3	109	124	15
-2	4	0	619	644	26	0	0	4	1731	1875	83
-1	4	0	9	23	12	-1	1	4	140	158	29
0	4	0	6	26	17	0	1	4	10	32	32
-2	5	0	3	1	13	-2	2	4	4	-10	22
-1	5	0	149	156	17	-1	2	4	957	991	18
0	0	1	838	921	169	0	2	4	86	80	20
-1	1	1	4152	4549	263	-3	3	4	338	326	36
0	1	1	845	931	29	-2	3	4	53	55	13
-2	2	1	413	349	16	-1	3	4	2	-11	12
-1	2	1	324	262	14	0	3	4	338	353	22
0	2	1	1925	1877	59	-4	4	4	12	18	19
-3	3	1	90	79	16	-3	4	4	1	9	13
-2	3	1	1056	974	23	-2	4	4	209	190	12
-1	3	1	246	202	12	-1	4	4	20	-4	13
0	3	1	90	82	17	0	4	4	1	-7	20
-4	4	1	228	242	19	0	0	5	254	275	57
-3	4	1	93	95	12	-1	1	5	401	433	29
-2	4	1	53	50	13	0	1	5	216	211	34
-1	4	1	371	412	17	-2	2	5	132	140	25
0	4	1	57	74	17	-1	2	5	146	170	18

<b>h</b>	<b>k</b>	<b>l</b>	<b>F(obs.)</b>	<b>F(calc.)</b>	<b><math>\sigma(F_0)</math></b>	<b>h</b>	<b>k</b>	<b>l</b>	<b>F(obs.)</b>	<b>F(calc.)</b>	<b><math>\sigma(F_0)</math></b>
-4	5	1	13	3	13	0	2	5	235	244	26
-3	5	1	143	178	13	-3	3	5	54	17	22
-2	5	1	35	37	12	-2	3	5	142	144	16
-1	5	1	13	30	13	-1	3	5	81	87	15
0	0	2	1167	1486	117	0	3	5	54	31	21
-1	1	2	2107	2558	138	-3	4	5	31	19	14
0	1	2	1144	1382	88	-2	4	5	34	52	14
-2	2	2	561	522	18	-1	4	5	55	30	13
-1	2	2	554	518	20	0	0	6	102	123	43
0	2	2	1044	983	51	-1	1	6	283	342	29
-3	3	2	199	186	17	0	1	6	30	79	27
-2	3	2	583	531	13	-2	2	6	18	17	28
-1	3	2	310	267	13	-1	2	6	62	62	19
0	3	2	199	199	17	0	2	6	172	162	34
-4	4	2	129	149	17	-3	3	6	24	58	24
-3	4	2	109	88	13	-2	3	6	106	92	18
-2	4	2	122	136	13	-1	3	6	11	15	18
-1	4	2	207	214	13	0	3	6	24	6	25
0	4	2	68	80	18	-2	4	6	15	23	38
-3	5	2	81	92	17	0	0	7	6	-21	38
-2	5	2	43	61	14	-1	1	7	5	21	22
0	0	3	30	15	69	0	1	7	164	168	43
-1	1	3	212	206	24	-2	2	7	102	73	30
0	1	3	2430	2995	98	-1	2	7	4	10	18
-2	2	3	1303	1286	68	0	2	7	3	11	30
-1	2	3	12	5	13	-2	3	7	2	-6	19
0	2	3	126	114	20	-1	3	7	64	50	20
-3	3	3	3	7	17	0	0	8	56	21	31
-2	3	3	78	78	12	-1	1	8	17	18	20
-1	3	3	752	733	20	0	1	8	5	-24	24
0	3	3	3	2	18	-2	2	8	3	19	38
-4	4	3	18	8	18	-1	2	8	35	20	17
-3	4	3	276	284	13	0	2	8	10	8	38

## 8.2 Literaturverzeichnis

- [1] H. R. Oswald  
Chemische Anwendungen der Elektronenmikroskopie: Topotaktische Reaktionen  
*Angew.Chem.* **1969**, *81*, 470.
- [2] R. Nesper, A. Currao, S. Wengert  
Silicon Frameworks and Electronic Structures of Novel Solid Silicides  
Organosilicon Chemistry II (Eds.: J. Weiss, N. Auner)  
VCH, Weinheim **1994**.
- [3] F. Wöhler  
Über Verbindungen des Siliciums mit Sauerstoff und Wasserstoff  
*Liebigs Ann.Chem.* **1863**, *127*, 257-274.
- [4] H. Kautsky, G. Herzberg  
Über das Siloxen und seine Derivate  
*Z.anorg.allg.Chem.* **1924**, *139*, 135-160.
- [5] W. Hönle, U. Dettlaff-Weglikowska, S. Finkenbeiner, A. Molassioti-Dohms, J. Weber  
Siloxenes – what do we know about their structure?  
in *Tailor-made Silicon-Oxygen Compounds* (Eds.: R. Corriu, P. Jutzi)  
Vieweg, Braunschweig **1996**.
- [6] E. Hengge  
Fluoreszens und Farbe des Siloxens und seiner Derivate  
*Chem.Ber.* **1962**, *95*, 648-657.
- [7] U. Dettlaff-Weglikowska, W. Hönle, A. Molassioti-Dohms, S. Finkenbeiner, J. Weber  
Structure and optical properties of the planar silicon compounds polysilane and Wöhler siloxene  
*Phys.Rev. B* **1997**, *56*, 13132-13140.
- [8] M. Rosenbauer, M. Stutzmann, S. Finkenbeiner, J. Weber, E. Bustarret

- Reply to "Comment on 'Resonantly excited photoluminescence spectra of porous silicon' "  
*Phys.Rev. B* **1997**, *55*, 10117-10118.
- [9] R. Schwarz, A. Köster  
Über ringförmig gebaute Siliciumchloride  
*Z.anorg.allg.Chem.* **1952**, *270*, 2-15.
- [10] E. Bonitz  
Ein neuer Weg zur Herstellung von aktivem Silicium oder Siliciummonochlorid  
*Chem.Ber.* **1961**, *94*, 220-225.
- [11] M. Fouletier, M. Armand  
Soft chemistry: the derivatives of two-dimensional silicon  
*Rev.Chim.Miner.* **1984**, *21*, 468-475.
- [12] J. R. Dahn, B. M. Way, E. Fuller, J. S. Tse  
Structure of siloxene and layered polysilane ( $\text{Si}_6\text{H}_6$ )  
*Phys.Rev. B* **1993**, *48*, 17872-17877.
- [13] E. Hengge  
Über die Darstellung eines neuen Subnitrides ( $\text{Si}_6\text{N}_2$ )<sub>n</sub>  
*Z.anorg.allg.Chem.* **1962**, *315*, 298-304.
- [14] U. Rößler  
Topotaktische Reaktionen von Erdalkalimetall-Mono- und Disiliciden mit Ammoniumbromid  
Diplomarbeit, TU Darmstadt **1993**.
- [15] B. Friede, M. Jansen  
Some comments on so-called "silicon monoxide"  
*J.Non-Cryst.Solids* **1996**, *204*, 203.
- [16] B. Friede, M. Jansen  
In situ Hochdruck und Hochtemperatur - Untersuchungen an Siliciumsuboxiden  
mitt energiedispersiver Röntgenbeugung

- Z.anorg.allg.Chem.* **1998**, 624, 1159-1165.
- [17] P. Baldus, M. Jansen  
Moderne Hochleistungskeramiken- amorphe anorganische Netzwerke aus molekularen Vorläufern  
*Angew.Chem.* **1997**, 109, 339-354  
*Angew.Chem.Int.Ed.Engl.* **1997**, 36, 328-343.
- [18] P. Baldus, M. Jansen, D. Sporn  
Ceramic fibers for matrix composites in high-temperature engine applications  
*Science* **1999**, 285, 699-703.
- [19] L. Brus  
Luminescence of Silicon Materials: Chains, Sheets, Nanocrystals, and Porous Silicon  
*J.Phys.Chem.* **1994**, 98, 3575-3581.
- [20] R. Almanza, C. Jiefeng, G. Correa, M. Mazari  
Further option for solar concentrators - aluminum first surface mirrors  
*Sol.Energy* **1995**, 54, 333-343.
- [21] K. Matsumoto, T. Myazaki, J. Takase, S. Fujii (Kanegafuchi Chemical Ind.)  
Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 06,251,632 [94,251,632] (Cl. H01B5/14), 09 Sep **1994**, Appl. 93/59,588, Feb 1993; [CA 122:228558 m].
- [22] Z. H. Lu, M. J. Graham, D. T. Jiang, K. H. Tan  
SiO<sub>2</sub>/Si(100) interface studied by Al K<sub>α</sub> x-ray and synchrotron radiation photoelectron spectroscopy  
*Appl.Phys.Lett.* **1993**, 63, 2941-2943.
- [23] W. Schnick, H. Huppertz  
Nitridosilicates - A Significant Extension of Silicate Chemistry  
*Chem.Eur.J.* **1997**, 3, 679-683.
- [24] J. Böhm, O. Hassel  
Die Kristallstruktur des Calciumsilicides CaSi<sub>2</sub>  
*Z.anorg.allg.Chem.* **1927**, 160, 152-164.

- [25] E. Hellner  
Die Kristallstruktur des CaSi  
*Z.anorg.allg.Chem.* **1950**, 261, 226-236.
- [26] P. Eckerlin, E. Woelfel  
Die Kristallstruktur von Ca<sub>2</sub>Si und Ca<sub>2</sub>Ge  
*Z.anorg.allg.Chem.* **1955**, 280, 320-331.
- [27] T. B. Massalski  
Binary Alloys Phase Diagrams, 2<sup>nd</sup> Edition  
ASM Internationl, Ohio **1990**.
- [28] B. Eisenmann, H. Schäfer  
Die Kristallstrukturen der Verbindungen Ca<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> und Ca<sub>5</sub>Ge<sub>3</sub>  
*Z.Naturforsch.* B22 **1974**, 460-463.
- [29] A. Currao, S. Wengert, R. Nesper, J. Curda, H. Hillebrecht  
Ca<sub>14</sub>Si<sub>19</sub> - a Zintl Phase with a Novel Twodimensional Silicon Framework  
*Z.anorg.allg.Chem.* **1996**, 622, 501-508.
- [30] K. H. Janzon, H. Schäfer, A. Weiss  
Kristallstruktur von Strontiumdisilicid SrSi<sub>2</sub>  
*Angew.Chem.* **1965**, 77, 258-259.
- [31] G. Rocktäschel, A. Weiss  
Zur Kenntnis der Strontiumsilicide  
*Z.anorg.allg.Chem.* **1962**, 316, 231-236.
- [32] R. Nesper, F. Zürchner  
Redetermination of the crystal structure of pentastrontium trisilicide, Sr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>  
*Z.Krist.-NCS* **1999**, 214, 19.
- [33] K. H. Janzon, H. Schäfer, A. Weiss  
Sr<sub>4</sub>Si<sub>7</sub>, eine neue Phase im System Sr-Si  
*Z.Naturforsch.* B22 **1967**, 100-101.

- [34] E. Gladyshevskii, P. Kripyakevich  
Crystal structure of some strontium silicides  
*Zhur.Strukt.Khim.* **1966**, 6, 148-149.
- [35] V. P. Itkin, C. B. Alcock  
The Si–Sr (Silicon-Strontium) System  
*Bull.Alloy Phase Diagrams* **1989**, 10, No. 6, 630-634.
- [36] H. Schäfer, K. H. Janzon, A. Weiss  
BaSi<sub>2</sub>, eine Phase mit isolierten Si<sub>4</sub>-Tetraedern  
*Angew.Chem.* **1963**, 75, 451-452.
- [37] A. Currao, J. Curda, R. Nesper  
Kann man Arten von Zintl-Anionen steuern? Variationen über das Thema Si<sup>2-</sup> im System Sr/Mg/Si  
*Z.anorg.allg.Chem.* **1996**, 622, 85-94.
- [38] R. Nesper, F. Zürchner  
Refinement of the crystal structure of pentabarium trisilicide, Ba<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>  
*Z.Krist.-NCS* **1999**, 214, 20.
- [39] G. Bruzzone, E. Franceschi  
On the occurrence of MX<sub>2</sub> intermetallic compounds  
*J.Less-Comm.Met.* **1978**, 57, 201-208.
- [40] B. Eisenmann, K. H. Janzon, H. Schäfer, A. Weiss  
Zur Kenntnis von Ba<sub>3</sub>Si<sub>4</sub>  
*Z.Naturforsch. B24* **1969**, 457-458.
- [41] A. Currao  
Synthese, Struktur und Eigenschaften von Erdalkali- und Alkalimetall-Siliciden  
Dissertation ETH Zürich (No. 11747) **1996**.
- [42] J. Evers, G. Oehlinger, A. Weiss  
Effect of pressure on the structure of divalent metal Disilicides MSi<sub>2</sub>

- (M = Ca, Eu, Sr)  
*J.Solid State Chem.* **1977**, *20*, 173-181.
- [43] J. Evers, G. Oehlinger, A. Weiss  
Eine neue Hochdruckphase von Bariumdisilicid  
*Angew.Chem.* **1978**, *90*, 562-563  
*Angew.Chem.Int.Ed.Engl.* **1978**, *17*, 538-539.
- [44] S. Dick, G. Oehlinger  
Crystal structure of calciumdisilicide, 3R-CaSi<sub>2</sub>  
*Z.Krist.-NCS* **1998**, *213*, 232-232.
- [45] J. Evers  
Synthese und Charakterisierung hochreiner Erdalkali-Silicide und -Germanide  
Dissertation, LMU München **1974**.
- [46] J. Evers, G. Oehlinger, A. Weiss  
Solid solutions M<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Si<sub>2</sub> (M=Ca, Eu, Ba) and BaSi<sub>2-y</sub>Ge<sub>y</sub> with SrSi<sub>2</sub>-type structure  
*J.Less-Comm.Met.* **1980**, *69*, 399-402.
- [47] B. Eisenmann, C. Riekel, H. Schäfer, A. Weiss  
Zur Kenntnis ternärer Silicide der Erdalkalimetalle  
*Z.Naturforsch. B22* **1967**, 102-103.
- [48] J. Evers, G. Oehlinger, A. Weiss  
Umwandlung gewellter Si-Schichten in einen Si-Raumnetzverband  
*Z.Naturforsch. B34* **1979**, 358-359.
- [49] J. Evers, G. Oehlinger, A. Weiss  
Kristallstruktur von Bariumdisilicid bei hohen Drücken  
*Angew.Chem.* **1977**, *89*, 673-674  
*Angew.Chem.Int.Ed.Engl.* **1977**, *16*, 659-660.
- [50] J. Evers, G. Oehlinger, A. Weiss  
Einkristalldaten der Hochdruck - Hochtemperaturphase von CaSi<sub>2</sub>

- Z.Naturforsch.* B37 **1982**, 1487-1488.
- [51] J. Evers  
Transformation of three-connected silicon net in  $\text{CaSi}_2$   
*J.Solid State Chem.* **1979**, 28, 369-377.
- [52] K. H. Janzon, H. Schäfer, A. Weiss  
Zur Struktur der Phase  $\text{CaSi}_2$   
*Z.Naturforsch.* B23 **1968**, 1544-1544.
- [53] J. Evers  
Hochdruck-Temperatur-Untersuchungen an Disiliciden und Digermaniden der reaktiven zweiwertigen Metalle Calcium, Europium, Strontium und Barium  
Habilitationsschrift, LMU München **1981**.
- [54] C. G. Van der Walle  
Atomic and electronic structure of  $\text{CaSi}_2/\text{Si}$  interfaces  
*Phys.Rev. B* **1991**, 43, 11913-11919.
- [55] J. F. Morar, M. Wittmer  
Metallic  $\text{CaSi}_2$  epitaxial films on Si(111)  
*Phys.Rev. B* **1988**, 37, 2618-2621.
- [56] M. E. Straumanis, E. Z. Aka  
Lattice parameters, coefficients of thermal expansion and atomic weights of purest silicon and germanium  
*J.Appl.Phys.* **1952**, 23, 330-334.
- [57] J. Evers  
Transformation of three-connected Silicon nets in  $\text{SrSi}_2$   
*J.Solid State Chem.* **1978**, 24, 199-207.
- [58] J. Witte, H. G. von Schnering  
Die Kristallstruktur von  $\text{NaSi}$  und  $\text{NaGe}$   
*Z.anorg.allg.Chem.* **1964**, 327, 260-273.

- [59] E. Busmann  
Das Verhalten der Alkalimetalle zu Halbmetallen X. Die Kristallstrukturen von KSi, RbSi, CsSi, KGe, RbGe und CsGe  
*Z.anorg.allg.Chem.* **1961**, 313, 90-106.
- [60] H. G. von Schnering, M. Schwarz, R. Nesper  
Rote, transparente Alkalimetallsilicide mit Si<sub>4</sub>-Tetraedern  
*Angew.Chem.* **1986**, 98, 558-559.  
*Angew.Chem.Int.Ed.Engl.* **1986**, 25, 566-567.
- [61] R. Pöttgen, R. D. Hoffmann, D. Kußmann  
The binary silicides Eu<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> and Yb<sub>3</sub>Si<sub>5</sub>  
*Z.anorg.allg.Chem.* **1998**, 624, 945-951.
- [62] H. Kautsky, L. Haase  
Ein Versuch, das CaSi<sub>2</sub>-Gitter zu freien zweidimensionalen Siliciumnetzen abzubauen.  
*Chem.Ber.* **1953**, 86, 1226-1234.
- [63] E. Hengge  
Siloxen und schichtförmig gebaute Siliciumverbindungen  
*Fortschr.chem.Forsch.* (jetzt "Top.Inorg.Chem.") **1961**, 9/1, 145-164.
- [64] M. Schwarz  
Rote, transparente Alkalimetallsilicide und über die Bildung einer neuen, metastabilen Silicium-Modifikation  
Dissertation, MPI FKF Stuttgart **1987**.
- [65] H. G. von Schnering, M. Schwarz, R. Nesper  
The Li<sub>3</sub>NaSi<sub>6</sub> and the formation of allo-silicon  
*J.Less-Comm.Met.* **1988**, 137, 297-310.
- [66] A. Grüttner, R. Nesper, H. G. von Schnering  
Neue metastabile Germanium-Modifikationen *allo*-Ge und 4H-Ge aus Li<sub>7</sub>Ge<sub>12</sub>  
*Angew.Chem.* **1982**, 94, 933.

*Angew.Chem.Int.Ed.Engl.* **1982**, 22, 912.

- [67] A. Grüttner  
Über das System Lithium-Germanium und die Bildung metastabiler Germanium-Modifikationen aus Li-Germaniden  
Dissertation, MPI FKF Stuttgart **1982**.
- [68] E. Hengge, U. Brychcy  
Über die Reaktion von  $\text{CaSi}_2$  mit Aminhydrohalogeniden  
*Z.anorg.allg.Chem.* **1965**, 339, 120-129.
- [69] M. W. Chase  
JANAF Thermochemical Tables, 3. Ed., Bd. 2 (Cr-Zr)  
*J.Phys.Chem.Ref.Data.* **1985**, 14 Suppl.1, 1563.
- [70] H. Lange, G. Wötting, G. Winter  
Siliciumnitrid-vom Pulver zum keramischen Werkstoff  
*Angew.Chem.* **1991**, 103, 1606-1625.  
*Angew.Chem.Int.Ed.Engl.* **1991**, 30, 1579-1597.
- [71] L. J. Bowen, R. J. Weston, T. G. Carruthers, R. J. Brook  
Hot-Pressing and the  $\alpha$ - $\beta$  Phase Transformation in Silicon Nitride  
*J.Mater.Sci.* **1978**, 13, 341-347.
- [72] P. Yang, H.-K. Fun, I. A. Rahman, M. I. Saleh  
Two phase refinement of the structures of  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  and  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  by Rietveld analysis  
*Ceram.Int.* **1995**, 21, 137-142.
- [73] W. Ching, Y. Xu, J. D. Gale, M. Rühle  
*Ab-initio* Total Energy Calculation of  $\alpha$ - and  $\beta$ -Silicon Nitride and the Derivation of Effective Pair Potentials with Application to Lattice dynamics  
*J.Am.Ceram.Soc.* **1998**, 81, 3189-3196.
- [74] R. Grün

- The Crystal Structure of  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , Structural and Stability Considerations Between  $\alpha$ - and  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$   
*Acta Cryst. B35* **1979**, 800-804.
- [75] A. Zerr, G. Miehe, G. Serghiou, M. Schwarz, E. Kroke, R. Riedel, H. Fueß, P. Kroll, R. Boehler  
Synthesis of cubic silicon nitride  
*Nature* **1999**, 400, 340-342.
- [76] J. M. Leger, J. Haines, M. Schmidt, J. P. Petitet, A. S. Pereira, J. A. H. da Jomada  
Discovery of hardest known oxide  
*Nature* **1996**, 383, 401.
- [77] M. Schwarz, G. Miehe, A. Zerr, E. Kroke, B. T. Poe, H. Fueß, R. Riedel  
Spinel- $\text{Si}_3\text{N}_4$ : Multi-Anvil Press Synthesis and Structural Refinement  
*Adv.Mater.* **2000**, 12, 883-887.
- [78] Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry  
Silicon, 8[B 4], S. 39-45  
Springer-Verlag, Berlin **1989**.
- [79] J. M. Arrowsmith  
A new silicon nitride phase in commercial silicon killed steel  
*J.Iron Steel Inst.* **1963**, 201, 699-701.
- [80] K. F. Zmbov, J. L. Margrave  
Mass Spectrometric Evidence for the Gaseous  $\text{Si}_2\text{N}$  Molecule  
*J.Am.Chem.Soc.* **1967**, 89, 2492-2493.
- [81] K. S. Mazdiasni, C. M. Cooke  
Synthesis, characterization, and consolidation of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  obtained from ammonolysis of  $\text{SiCl}_4$   
*J.Am.Ceram.Soc.* **1973**, 56, 628-633.
- [82] R. Schwarz, W. Sexauer  
Silicium-Stickstoff-Verbindungen mit Siliciumbrücke

- Ber.Dtsch.Chem.Ges.* **1926**, *59*, 333-337.
- [83] G. Schrott, S. C. Fain  
Nitridation of Si(111) by Nitrogen Atoms  
*Surf.Sci.* **1981**, *111*, 39-52.
- [84] J. Gibbons, K. Lee, T. Magee, J. Peng, R. Ormond  
Laser recrystallization of (100)Si on amorphous substrates  
*Appl.Phys.Lett.* **1979**, *34*, 831-833.
- [85] N. Scotti, W. Kockelmann, J. Senker, St. Traßel, H. Jacobs  
Sn<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, ein Zinn(IV)-nitrid – Synthese und erste Strukturbestimmung einer binären Zinn-Stickstoff-Verbindung  
*Z.anorg.allg.Chem.* **1999**, *625*, 1435-1439.
- [86] N. Scotti  
Wege zum Zinn(IV)-Nitrid  
Dissertation, Universität Dortmund **1999**.
- [87] F. W. Bergstrom  
Ammonous Nitrides  
*J.Phys.Chem.* **1928**, *32*, 433-440.
- [88] S. Wild, P. Gieveson, K. H. Jack  
The Crystal Structures of alpha and beta Silicon and Germanium Nitrides  
*Spec.Ceram.* **1972**, *5*, 385-395.
- [89] K. Leinenweber, M. O'Keeffe, M. Somayazulu, H. Hubert, P. McMillan, G. Wolf  
Synthesis and Structure Refinement of the Spinel,  $\gamma$ -Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub>  
*Chem.Eur.J.* **1999**, *10*, 3076-3078.
- [90] Y. Liu, M. L. Cohen  
Prediction of new low-compressibility solids  
*Science* **1989**, *245*, 841-842.
- [91] D. M. Teter, R. J. Hemley

- Low-Compressibility Carbon Nitrides  
*Science* **1996**, *271*, 53-55.
- [92] G. Schwedt  
Analytische Chemie: Grundlagen, Methoden und Praxis  
Thieme, Stuttgart **1995**.
- [93] S. Brugger  
Beiträge zur Charakterisierung von Silanen und Siloxanen mit homo- und heteronuklear gebundenen Si-Partialstrukturen  
Diplomarbeit, MPI FKF Stuttgart, **1996**.
- [94] D. A. Stewart, D. C. Newton  
Determination of Iron in Semiconductor-grade Silicon by Furnace Atomic-absorption Spectrometry  
*Analyst* **1983**, *108*, 1450-1458.
- [95] M. Frank, V. Krivan, B. Gercken, J. Pavel  
Multi-Element Characterization of Silicon Nitride Powders by Atomic and Mass Spectrometric Solution Methods  
*Mikrochim.Acta* **1994**, *113*, 251-259.
- [96] *IR-spectra of inorganic compounds*, (Eds.: R. A. Nyquist, R. O. Kagel)  
Academic Press, San Diego **1971**.
- [97] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke  
Schwingungsfrequenzen I, Hauptgruppenelemente  
Georg Thieme, Stuttgart **1981**.
- [98] H. Nowotny, H. Schachner, R. Kieffer, F. Bensovsky  
Röntgenografische Untersuchungen im System Tantal-Silicium  
*Monatsh.Chem.* **1953**, *84*, 1-12.
- [99] M. Affronte, O. Laborde, G. L. Olcese, A. Palenzona  
Low temperature properties of calcium mono- and disilicides  
*J.Alloy.Comp.* **1998**, *274*, 68-73.

- [100] E. G. Rochow  
Silicon  
in *Comprehensive inorganic chemistry* Vol.1 (Eds.: J. C. Bailer, et al.),  
S. 1323-1464  
Pergamon Press, Oxford **1973**.
- [101] N. Christensen  
Neutron Powder Diffraction Refinement Studies on  $\text{Ca}_{11,3}\text{Al}_{14}\text{O}_{32,3}$  and  $\text{CaClO}$   
*Acta Chim.Scand.* **1987**, A 41, 110-112.
- [102] G. Benkowsky  
Induktionserwärmung, 5. Auflage  
Verlag Technik GmbH, Berlin **1990**.
- [103] G. Brauer  
Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, 2. Auflage  
Enke, Stuttgart **1985**.
- [104] D. G. Renz  
Untersuchungen von Phasenübergängen des Ammoniumbromides  
Diplomarbeit, TU Tübingen **1971**.
- [105] R. S. Seymour, A. W. Pryor  
Neutron Diffraction Study of  $\text{NH}_4\text{Br}$  and  $\text{NH}_4\text{I}$   
*Acta Cryst.* B26 **1970**, 1487-1491.
- [106] J. Jander  
Anorganische und allgemeine Chemie in flüssigem Ammoniak  
Akademie-Verlag, Berlin **1966**.
- [107] Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie  
Das Calcium, S. 598-599  
Verlag Chemie GmbH, Weinheim **1957**.

- [108] S. Herzog, J. Dehnert  
A systematic anerobic working method  
*Z.Chem.* **1964**, 4, 1-11.
- [109] W. Schlenk, A. Thal  
Über Metallketyle, eine große Klasse von Verbindungen mit dreiwertigem Kohlenstoff  
*Ber.Dtsch.Chem.Ges.* **1913**, 46, 2840-2854.
- [110] CRC Handbook of Chemistry and Physics  
78 ed. (Eds.: D. R. Lide, H. Frederikse)  
CRC Press, Boca Raton, New York **1998**.
- [111] L. F. Cordes  
Evidence of excess silicon in reactively sputtered silicon nitride films  
*Appl.Phys.Lett.* **1967**, 11, 383-385.
- [112] G. Vogg, M. S. Brandt, M. Stutzmann, M. Albrecht  
From  $\text{CaSi}_2$  to siloxene: epitaxial silicide and sheet polymer films on silicon  
*J.Cryst.Growth* **1999**, 203, 570-581.
- [113] J. Sjöberg, G. Helgesson, I. Idrestedt  
Refinement of the Structure of  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$   
*Acta Cryst. C47* **1991**, 2438-2441.
- [114] J. B. Parise, A. Yeganeh-Haeri, D. J. Weidner, J. D. Jorgensen, M. A. Saltzberg  
Pressure-induced phase transition and pressure dependence of crystal structure in low ( $\alpha$ ) and Ca/Al-doped cristobalite  
*J.Appl.Phys.* **1994**, 75, 1361-1367.
- [115] Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry  
Silicon, 8 [B 5d1], S. 21-44  
Springer-Verlag, Berlin **1995**.
- [116] G. Lucovsky, J. Yang, S. S. Chao, J. E. Tyler, W. Czubbtj  
Nitrogen-bonding environments in glow-discharge-deposited a-Si:H films

- Phys.Rev. B* **1983**, 28, 3234-3240.
- [117] N. Wada, S. A. Solin, J. Wong, S. Prochazka  
Raman and IR absorption spectroscopic studies on  $\alpha$ ,  $\beta$  and amorphous  $\text{Si}_3\text{N}_4$   
*J.Non-Cryst.Sol.* **1981**, 43, 7-15.
- [118] E. Bustarret, M. Bensouda, M. C. Habrard, J. C. Bruyere  
Configurational statistics in  $a\text{-Si}_x\text{N}_y\text{H}_z$  alloys: A quantitative bonding analysis  
*Phys.Rev. B* **1988**, 38, 8171-8184.
- [119] J. A. Gadsden  
Infrared spectra of minerals and related inorganic compounds  
Butterworth, New York **1975**.
- [120] H. D. Fuchs, M. Stutzmann, M. S. Brandt, M. Rosenbauer, J. Weber,  
A. Breitschwerdt, P. Deak, M. Cardona  
Porous silicon and siloxene: Vibrational and structural properties  
*Phys.Rev. B* **1993**, 48, 8172-8189.
- [121] H. Marsmann  
 $^{29}\text{Si}$ -NMR Spectroscopic Results  
in *NMR Grundlagen und Fortschritte* Vol.17 (Eds.: P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld), S. 65-235  
Springer-Verlag, Berlin **1987**.
- [122] J. Heinicke, S. Mantey  
Aminosubstituted Disilanes: Synthesis by Unsymmetrical and Symmetrical  
Reductive Coupling  
*Heteroatom.Chem.* **1998**, 9, 311-316.
- [123] M. Westerhausen, W. Schwarz  
Tris(trimethylsilyl)silylamin und seine lithiierten und silylierten Derivate  
*Z.anorg.allg.Chem.* **1993**, 619, 1053-1063.
- [124] G. Jeschke, M. Kroschel, M. Jansen  
A magnetic resonance study on the structure of amorphous networks in the Si-  
B-N(-C) system

- J.Non-Cryst.Sol.* **1999**, *260*, 216-227.
- [125] R. K. Harris, M. J. Leach, D. P. Thompson  
Synthesis and MAS NMR of  $^{15}\text{N}$ -enriched silicon nitrides  
*Chem.Mater.* **1990**, *2*, 320-323.
- [126] J. Haberecht, F. Mucha, U. Böhme, G. Roewer  
Hexacoordinate Silicon-Azomethine Complexes: Synthesis, Characterization,  
and Properties  
*Monatsh.Chem.* **1999**, *130*, 117-132.
- [127] T. Sekine, M. Tansho, M. Kanzaki  
 $^{29}\text{Si}$  magic-angle-spinning nuclear-magnetic-resonance study of spinel-type  
 $\text{Si}_3\text{N}_4$   
*Appl.Phys.Lett.* **2001**, *78(20)*, 3050-3051.
- [128] H. Eckert  
Structural Concepts for Disordered Inorganic Solids. Modern NMR Approaches  
and Strategies  
*Ber.Bunsenges.Phys.Chem.* **1990**, *94*, 1062-1085.
- [129] L. van Wüllen, U. Müller, M. Jansen  
Mittelreichweitige Ordnung in amorphen nitridischen Keramiken:  
Überraschungen durch Anwendung moderner Festkörper-NMR-Spektroskopie  
*Angew.Chem* **2000**, *112*, 2574-2576  
*Angew.Chem.Int.Ed.Engl.* **2000**, *39*, 2519-2521.
- [130] T. Gullion, J. Schaefer  
Rotational-Echo Double-Resonance NMR  
*J.Magn.Res.* **1989**, *81*, 196-200.
- [131] T. Gullion  
Measurement of Heteronuclear Dipolar Interactions by Rotational-Echo,  
Double-Resonance Nuclear Magnetic Resonance  
*Magn.Res.Rev.* **1997**, *17*, 83-131.

- [132] L. van Wüllen, U. Müller, M. Jansen  
Understanding Intermediate-Range Order in Amorphous Nitridic Ceramics: A  $^{29}\text{Si}\{^{11}\text{B}\}$  REDOR/REAPDOR and  $^{11}\text{B}\{^{29}\text{Si}\}$  REDOR Study  
*Chem.Mater.* **2000**, *12*, 2347-2352
- [133] J. Chan, M. Bertmer, H. Eckert  
Site Connectivities in Amorphous Materials Studied by Double-Resonance NMR of Quadrupolar Nuclei: High Resolution  $^{11}\text{B}$  -  $^{27}\text{Al}$  Spectroscopy of Aluminoborate Glasses  
*J.Am.Chem.Soc.* **1999**, *121*, 5238-5248.
- [134] L. van Wüllen  
Moderne Festkörper-NMR-Strategien zur strukturellen Charakterisierung anorganischer Materialien  
Habitations-Schrift, MPI FKF Stuttgart **2001**.
- [135] M. Witanowski, L. Stefaniak, G. A. Webb  
Solid State Nitrogen-NMR Spectroscopy  
in *Annual Reports on NMR Spectroscopy* Vol.25 (Ed. G. A. Webb ), S. 69  
Academic Press, London **1993**.
- [136] K. R. Carduner, C. S. Blackwell, W. B. Hammond, F. Reidinger, G. R. Hatfield  
 $^{29}\text{Si}$  NMR Characterization of  $\alpha$ - and  $\beta$ -Silicon Nitride  
*J.Am.Chem.Soc.* **1990**, *112*, 4676-4679.
- [137] G. L. Turner, R. J. Kirkpatrick, S. H. Risbud, E. Oldfield  
Multinuclear magic-angle sample-spinning nuclear magnetic resonance spectroscopic studies of crystalline and amorphous ceramic materials  
*Am.Ceram.Soc.Bull.* **1987**, *66*, 656-663.
- [138] J. A. Tossell  
Second-Nearest-Neighbor Effects upon N NMR Shieldings in Models for Solid  $\text{Si}_3\text{N}_4$  and  $\text{C}_3\text{N}_4$   
*J.Magn.Res.* **1997**, *127*, 49-53.
- [139] R. H. Lewis, G. E. Maciel  
Magnetic resonance characterization of solid state intermediates in the

- generation of ceramics by pyrolysis of hydridopolysilazane  
*J.Mat.Sci.* **1995**, *30*, 5020-5030.
- [140] U. Müller, W. Hoffbauer, M. Jansen  
Short-Range Ordering in Amorphous  $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$  as Determined by Multinuclear NMR Spectroscopy  
*Chem.Mater.* **2000**, *12*, 2341-2346.
- [141] M. E. Smith, E. R. H. van Eck  
Recent advances in experimental solid state NMR methodology for half-integer spin quadrupolar nuclei  
*Prog.Nuc.Mag.Res.Spec.* **1999**, *34*, 159-201.
- [142] A. F. Andresen, M. I. Kay, P. Fischer  
A neutron diffraction study of CaNH  
*Helv.Phys.Acta* **1964**, *37*, 195.
- [143] B. Friede, M. Jansen  
In situ Hochdruck und Hochtemperatur - Untersuchungen an Siliciumsuboxiden mitt energiedispersiver Röntgenbeugung  
*Z.anorg.allg.Chem.* **1998**, *624*, 1159-1165.
- [144] P. Goodman  
A Retabulation of the 80 Layer Groups for Electron Diffraction Usage  
*Acta Cryst. A40* **1984**, 635-642.
- [145] a) E. J. Baerends, D. E. Ellis, P. Ros  
Theoretical study of the interaction of ethylene with transition metal complexes  
*Chem.Phys.* **1973**, *2* 41.  
b) L. Versluis, T. Ziegler  
The determination of molecular structures by density functional theory. The evaluation of analytical energy gradients by numerical integration  
*J.Chem.Phys.* **1988**, *322*, 88.  
c) G. teVelde, E. J. Baerends  
Numerical integration for polyatomic systems  
*J.Comput.Phys.* **1992**, *99(1)*, 84.  
d) C. Fonseca Guerra, J. G. Snijders, G. teVelde, E. J. Baerends

- Towards an order-N DFT method  
*Theor.Chem.Acc.* **1998**, *99*, 391.
- [146] E. Kauer, A. Rabenau  
Über den Bandabstand von Galliumnitrid und Aluminiumnitrid  
*Z.Naturforschung A12* **1957**, 942-943.
- [147] a) W. R. Runyan  
Semiconductor Measurements and Instrumentation -Int. Stud. Ed.  
McGraw-Hill, Kogakusha **1975**.  
b) O. Hochrein  
Neue ternäre und quaternäre Nitridverbindungen: Darstellung, Kristallstrukturen, Chemische Bindung und Eigenschaften  
Dissertation, TU Darmstadt **2001**.
- [148] M. Pollak, T. H. Geballe  
Low-Frequency Conductivity Due to Hopping Processes in Silicon  
*Phys.Rev.* **1961**, *122 No.6*, 1745-1753.
- [149] K. Jonscher  
The 'universal' dielectric response  
*Nature* **1977**, *267*, 673-679.
- [150] K. F. Young, H. P. R. Frederikse  
Compilation of the static dielectric constant of inorganic solids  
*J.Phys.Chem.Ref.Data* **1973**, *2*, 313.
- [151] K. Nitzsche, H.-J. Ullrich  
Funktionswerkstoffe der Elektrotechnik und Elektronik, 2. Aufl.,  
Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, Stuttgart **1993**.
- [152] F. Hollemann, N. Wiberg, E. Wiberg  
Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 101. Aufl.,  
Walter de Gruyter, Berlin, New York **1995**.
- [153] T. Nakajima

- Fluorinated Carbon Materials for Energy Conversion  
in *Advanced Inorganic Fluorides - Synthesis, Characterization and Applications* (Eds.: T. Nakajima, B. Zemva, A. Tressaud)  
Elsevier, Amsterdam **2000**.
- [154] S. Wengert, J. B. Willems, R. Nesper  
Ba<sub>4</sub>Si<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>: A Double Salt of Barium Bromide and Barium Silicide Containing a Novel Cyclotrisilicide Unit  
*Chem.Eur.J.* **2001**, 7, 3209-3213.
- [155] C. Löwig  
Das Brom und seine chemischen Verhältnisse  
Winter, Heidelberg **1829**.
- [156] Ferrari, F. Giorgi  
La struttura cristallina dei bromuri di metalli bivalenti  
*Atti Accad.Naz.Lincei, Cl.Sci.Fis., Mat.Nat., Rend.* **1929**, 9, 1134-1140.
- [157] N. W. Gregory  
The crystal structure of ferric bromide  
*J.Am.Chem.Soc.* **1951**, 73, 472.

### 8.3 Verwendete Programme

- P1 *Proteus Analysis* , Version 4.0 beta  
NETZSCH Gerätebau, Selb 1998
- P2 *OPUS*, Version 3.0.3  
BRUKER 1998
- P3 *EDX Control Software*, Version 3.3  
EDAX Inc. 2000
- P4 *STOE WinXPOW* 1.06  
STOE & Cie GmbH, Darmstadt 1999
- P5 G.M. Sheldrick  
*SHELXS-97* Program for the Solution of Crystal Structures  
University of Göttingen, Germany 1997
- P6 G.M. Sheldrick  
*SHELXL-97* Program for the Refinement of Crystal Structures  
University of Göttingen, Germany 1997
- P7 K. Brandenburg  
*DIAMOND* Version 2.1c  
Crystal Impact GbR, Germany 1996 - 1999
- P8 *ADF Program System*, Release 2000.01  
Scientific Computing and Modelling NV,  
Vrije Universiteit, Theoretical Chemistry, Amsterdam, The Netherlands
- P9 *MICROCAL ORIGIN* 5.0  
Microcal Software Inc., Northampton, USA 1991-1997

