



(10) **DE 10 2015 110 258 A1** 2016.12.29

(12) **Offenlegungsschrift**

(21) Aktenzeichen: **10 2015 110 258.7**

(22) Anmeldetag: **25.06.2015**

(43) Offenlegungstag: **29.12.2016**

(51) Int Cl.: **C09K 11/55 (2006.01)**  
**H01L 33/50 (2010.01)**

(71) Anmelder:  
**OSRAM GmbH, 80807 München, DE**

(74) Vertreter:  
**Epping Hermann Fischer,  
Patentanwalts-gesellschaft mbH, 80639 München,  
DE**

(72) Erfinder:  
**Bichler, Daniel, Dr., 81475 München, DE; Koch,  
Christian, 86507 Oberottmarshausen, DE; Strube-  
Knyrim, Johanna, Dr., 86947 Weil, DE**

(56) Ermittelter Stand der Technik:

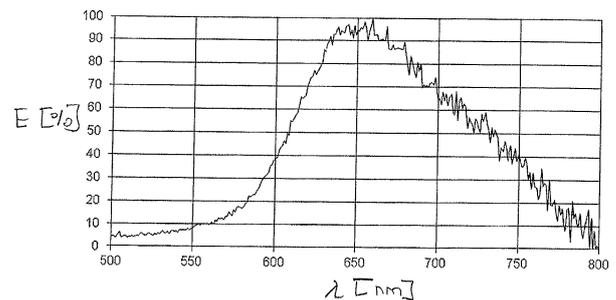
DE	101 46 719	A1
US	2007 / 0 075 629	A1
US	2009 / 0 033 201	A1
US	2009 / 0 236 963	A1
US	2011 / 0 186 778	A1
US	2011 / 0 279 017	A1
US	2012 / 0 019 126	A1
WO	2007/ 041 563	A2

Rechercheantrag gemäß § 43 Abs. 1 Satz 1 PatG ist gestellt.

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

(54) Bezeichnung: **Leuchtstoff, Verfahren zum Herstellen eines Leuchtstoffs und Verwendung eines Leuchtstoffs**

(57) Zusammenfassung: Es wird ein rot emittierender Leuchtstoff der Formel  $AE_{16-x}Ce_xSi_{17-z}Al_zN_{32+y-z}O_{2-y+z}$  mit  $AE = Mg, Ca, Sr$  und/oder  $Ba$ ,  $0 < x \leq 2$ ,  $0 \leq y < 5$ ,  $0 \leq z \leq 3$  und  $y + z < 2$  angegeben.



## Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung betrifft einen Leuchtstoff, ein Verfahren zur Herstellung eines Leuchtstoffs und eine Verwendung eines Leuchtstoffs.

**[0002]** In lichtemittierenden Bauelementen spielen Leuchtstoffe, die rotes Licht emittieren, eine wichtige Rolle. Viele Konversions-LEDs (lichtemittierende Dioden) enthalten zumindest einen rot emittierenden Leuchtstoff. Bauelemente mit einer guten Farbwiedergabe, Bauelemente, die warmweißes Licht emittieren und viele Displayanwendungen sind von dem Einsatz rot emittierender Leuchtstoffe abhängig. Fast alle bislang existierenden roten Leuchtstoffe basieren auf Europium oder Mangan als Leuchtstoffzentren, beispielsweise  $(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{AlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ , oder  $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ . Diese Leuchtstoffe weisen allerdings den Nachteil sehr langer Abklingzeiten auf. Lange Abklingzeiten bedeuten, dass die Leuchtstoffe nach ihrer Anregung in einen angeregten Zustand nur sehr langsam in den Grundzustand, unter Emission von roter Strahlung, zurückfallen. Damit kommt es bei einer hohen Anregungsenergie zu einer schnellen Sättigung der Leuchtdichte und zu Quenching-Effekten, die die Effizienz der Leuchtstoffe vermindern. Im Vergleich zu Europium oder Mangan dotierten Leuchtstoffen weisen Cer dotierte Leuchtstoffe vergleichsweise kurze Abklingzeiten auf. Daraus resultiert eine deutlich langsamere Sättigung der Leuchtdichte und eine deutlich höhere Effizienz von Cer dotierten Leuchtstoffen bei hoher Anregungsenergie. Dies macht sie insbesondere interessant für Anwendungen im High Power Bereich, also Anwendungen mit einer Leistungsdichte ab  $1 \text{ W/mm}^2$ . Allerdings gibt es bislang nur sehr wenige Cer-dotierte rot emittierende Leuchtstoffe.

**[0003]** Nach Kenntnis der Erfinder werden heutzutage Cer-dotierte rote Leuchtstoffe in keiner Anwendung verwendet. Hinzu kommt, dass nur wenige Cer-dotierte rote Festkörperleuchtstoffe in der Literatur bekannt sind. Bekannt ist ein Leuchtstoff der Formel  $\text{Lu}_2\text{CaMg}_2(\text{Si}, \text{Ge})_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$ , der Licht einem Emissionsmaximum von 605 nm emittiert (Setlur, A. A. et al., Chemical Materials 2006, 18, 3314 bis 3322; US 7,094,362 B2). Bekannt ist auch ein rot emittierender Leuchtstoff der Formel  $\text{Sr}_6(\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x)_2\text{Al}_4\text{O}_{15}$  ( $0,1 \leq x \leq 0,2$ ) mit einem Emissionsmaximum der Emissionsstrahlung von etwa 600 nm (Kawano Y. et al., Optical Materials Express 2014, 1770; DOI: 10.1364/OME.4.001770). Ein weiterer bekannter rot emittierender Leuchtstoff folgt der Formel  $\text{CaSiN}_2:\text{Ce}$  und weist ein Emissionsmaximum von etwa 625 nm auf (R. Le Toquin et al., Chemical Physics Letters 2006, 423, 352 bis 356).

**[0004]** Die Aufgabe zumindest einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist es, einen Leuchtstoff bereitzustellen, der effizient im roten Spektral-

bereich emittiert. Eine weitere Aufgabe besteht darin, ein Verfahren zur Herstellung eines Leuchtstoffs und eine Verwendung eines Leuchtstoffs zur Konversion von Licht und eine Verwendung eines Leuchtstoffs in lichtemittierenden Bauelementen im High Power Bereich anzugeben.

**[0005]** Die Aufgaben werden durch einen Leuchtstoff mit den Merkmalen des Anspruchs 1, durch ein Verfahren zur Herstellung eines Leuchtstoffs mit den Merkmalen des Anspruchs 9 und durch die Verwendung eines Leuchtstoffs mit den Merkmalen der Ansprüche 13 und 14 gelöst.

**[0006]** Vorteilhafte Ausführungen sowie Weiterbildungen der vorliegenden Erfindung sind in den jeweils abhängigen Ansprüchen angegeben.

**[0007]** Es wird ein Leuchtstoff der Formel  $\text{AE}_{16-x}\text{Ce}_x\text{Si}_{17-z}\text{Al}_z\text{N}_{32+y-z}\text{O}_{2-y+z}$  angegeben. Es ist möglich, dass der Leuchtstoff weitere Elemente etwa in Form von Verunreinigungen aufweist, wobei diese Verunreinigungen zusammen genommen bevorzugt höchstens einen Gewichtsanteil an dem Leuchtstoff von höchstens 0,1 Promille oder 10 ppm aufweisen.

**[0008]** Gemäß zumindest einer Ausführungsform ist der Bestandteil  $\text{AE} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}$  und/oder  $\text{Ba}$ , bevorzugt  $\text{AE} = \text{Ca}, \text{Sr}$  und/oder  $\text{Ba}$ . Damit kann  $\text{AE}$  beispielsweise nur  $\text{Ca}$  oder auch beispielsweise eine Mischung aus  $\text{Ca}$  und  $\text{Sr}$ ,  $\text{Ca}$  und  $\text{Ba}$  bezeichnen.

**[0009]** In einer Ausführungsform gilt:  $0 \leq y < 5$  und  $0 \leq z \leq 3$ .  $z$  bezeichnet den Anteil an  $\text{Al}$  zu dem die Gitterplätze des  $\text{Si}$  durch  $\text{Al}$  ersetzt sind. Bevorzugt gilt  $0 \leq z \leq 2$ , besonders bevorzugt  $0 \leq z \leq 1$ .

**[0010]** In einer Ausführungsform gilt:  $y + z < 2$ . Damit ist in dieser Ausführungsform Sauerstoff Bestandteil des Leuchtstoffs.

**[0011]** In einer Ausführungsform liegt  $\text{Ce}$  in der Oxidationsstufe +3 vor.  $\text{Ce}$  kann auch als Aktivator des Leuchtstoffs bezeichnet werden.

**[0012]** Gemäß zumindest einer Ausführungsform gilt:  $0 < x \leq 2$ , bevorzugt  $0,0016 < x \leq 1,6$ .  $x$  bezeichnet den Anteil, zu dem die Gitterplätze von  $\text{AE}$  durch  $\text{Ce}$  ersetzt sind. Ist beispielsweise  $x = 0,0016$  oder  $x = 1,6$  sind in dem Leuchtstoff 0,01 Mol-% oder 10 Mol-% des  $\text{AE}$  durch  $\text{Ce}$  ersetzt. Beispielsweise ist  $x = 0,16$  oder  $0,32$ .

**[0013]** Durch die Cer-Dotierung weist der Leuchtstoff sehr kurze Abklingzeit auf. Dies bedeutet, dass der Zurückfall von einem angeregten Zustand in den Grundzustand unter Emission von Strahlung innerhalb einiger Nanosekunden erfolgt. Damit ist es möglich, diesen Leuchtstoff mit einer Strahlungsquelle anzuregen, die eine Leistungsdichte über  $1 \text{ W/mm}^2$  auf-

weist, ohne dass es zu einer schnellen Sättigung der Leuchtdichte kommt. Mit dem Leuchtstoff lassen sich damit hohe Leuchtdichten erzielen. Beispielsweise sind die Abklingzeiten von Mangan dotierten Leuchtstoffen im Vergleich hierzu um etwa sechs Größenordnungen langsamer.

**[0014]** In einer Ausführungsform weist der Leuchtstoff ein kubisches Kristallsystem auf. Das kubische Kristallsystem weist alle Raumgruppen auf, die in vier unterschiedlichen Richtungen jeweils eine dreizählige Dreh- oder Drehinversionsachse besitzen.

**[0015]** In einer Ausführungsform weist der Leuchtstoff die Raumgruppe  $F\bar{4}3m$  auf.

**[0016]** In einer Ausführungsform ist die Gitterkonstante  $a$  des kubischen Kristallsystems des Leuchtstoffs bei  $a = 14,7\text{--}15,1 \text{ \AA}$ , bevorzugt  $a = 14,8\text{--}15,0 \text{ \AA}$ , beispielsweise liegt die Gitterkonstante  $a$  bei  $14,875 \text{ \AA}$ .

**[0017]** In einer Ausführungsform ist  $z = 0$ . In dieser Ausführungsform des Leuchtstoffs ist Al kein Bestandteil des Leuchtstoffs. Damit resultiert ein Leuchtstoff der Formel  $AE_{16-x}Ce_xSi_{17}N_{32+y}O_{2-y}$ . Aufgrund des Ladungsausgleichs entspricht in dieser Ausführungsform  $y = x$ . Es ist möglich, dass der Leuchtstoff in dieser Ausführungsform Al etwa in Form von Verunreinigung aufweist, wobei diese Verunreinigung bevorzugt höchstens einen Gewichtsanteil an dem Leuchtstoff von höchstens 0,1 Promille oder 10 ppm aufweist.

**[0018]** In einer Ausführungsform ist der Leuchtstoff dazu eingerichtet Strahlung im roten Spektralbereich des elektromagnetischen Spektrums zu emittieren.

**[0019]** In einer Ausführungsform weist der Leuchtstoff ein Emissionsmaximum im Bereich von 630 nm bis 680 nm, bevorzugt 635 nm bis 665 nm auf. Damit liegt die Emission im tiefroten Spektralbereich des elektromagnetischen Spektrums.

**[0020]** Für Bauelemente, wie LEDs, mit hohem Farbwiedergabeindex und Bauelemente, die warmweißes Licht emittieren und viele Displayanwendungen sind Leuchtstoffe, die im tiefroten Spektralbereich emittieren nötig. Bisher ist die Auswahl an Leuchtstoffen mit tieferer Emission sehr gering.

**[0021]** In einer Ausführungsform weist der Leuchtstoff eine Dominanzwellenlänge von  $\lambda > 580 \text{ nm}$ , bevorzugt  $\lambda > 590 \text{ nm}$ , auf. Die Dominanzwellenlänge ist die monochromatische Wellenlänge, die denselben Farbeindruck erzeugt, wie eine polychromatische Lichtquelle. Im CIE-Farbraum kann die Linie, die einen Punkt für eine bestimmte Farbe und den Punkt für die Farbe einer Lichtquelle verbindet, so extrapoliert werden, dass sie den Umriss des Raums

in maximal zwei Punkten trifft. Der Schnittpunkt, der näher an der besagten Farbe liegt, repräsentiert die Dominanzwellenlänge der Farbe als Wellenlänge der reinen spektralen Farbe an diesem Schnittpunkt. Die Dominanzwellenlänge ist also die Wellenlänge, die vom menschlichen Auge wahrgenommen wird. Im Allgemeinen weicht die Dominanzwellenlänge von einer Wellenlänge maximaler Intensität ab. Insbesondere liegt die Dominanzwellenlänge im roten Spektralbereich bei kleineren Wellenlängen als die Wellenlänge maximaler Intensität.

**[0022]** In einer Ausführungsform ist der Leuchtstoff durch Strahlung im UV-Bereich bis gelben Bereich des elektromagnetischen Spektrums anregbar. Dies bedeutet, dass der Leuchtstoff in diesem Wellenlängenbereich Strahlung absorbiert. Unter Absorption wird hierbei insbesondere die Differenz 1 – Reflexion verstanden. Die Strahlung mit der der Leuchtstoff angeregt wird beziehungsweise die Strahlung, die von dem Leuchtstoff absorbiert wird, kann auch als Primärstrahlung bezeichnet werden. Beispielsweise ist der Leuchtstoff durch Strahlung mit einer Wellenlänge von 400 nm bis 600 nm, beispielsweise 550 nm anregbar.

**[0023]** Aufgrund der kurzen Abklingzeiten des Leuchtstoffs kann die Primärstrahlung in einer Ausführungsform eine hohe Leuchtdichte aufweisen und damit kann auch die von dem Leuchtstoff emittierte Strahlung, die auch als Sekundärstrahlung bezeichnet werden kann, eine hohe Leuchtdichte aufweisen. Herkömmliche Mangan oder Europium dotierte Leuchtstoffe können derart hohe Leuchtdichten ihrer Sekundärstrahlung nicht erzielen, da diese aufgrund der vergleichsweise langen Abklingzeiten sehr schnell eine Sättigung der Leuchtdichte erreichen und damit bei hohen Anregungsleistungen wesentlich ineffizienter sind. Hohe Leuchtdichten der Primärstrahlung sind durch hohe Leistungsdichten, beispielsweise von über  $1 \text{ W/mm}^2$  erreichbar.

**[0024]** Gemäß zumindest einer Ausführungsform weist der Leuchtstoff eine spektrale Halbwertsbreite auf halber Höhe des Maximums, kurz FWHM oder Full-width at half maximum, von mindestens 115 nm auf. Die Halbwertsbreite liegt beispielsweise bei 119 nm oder 120 nm.

**[0025]** Die angegebenen Ausführungsformen des Leuchtstoffs können gemäß nachfolgend angegebenem Verfahren hergestellt werden. Merkmale des Leuchtstoffs sind daher auch für das Verfahren offenbart und umgekehrt.

**[0026]** Es wird ein Verfahren zur Herstellung eines Leuchtstoffs angegeben. Der Leuchtstoff weist die Formel  $AE_{16-x}Ce_xSi_{17-z}Al_zN_{32+y-z}O_{2-y+z}$  auf, wobei  $AE = \text{Mg, Ca, Sr und/oder Ba}$ ,  $0 < x \leq 2$ ,  $0 \leq y < 5$ ,  $0 \leq$

$z \leq 3$  und  $y + z < 2$ . Das Verfahren umfasst folgende Verfahrensschritte:

- A) Vermengen der Edukte umfassend ein Mg-, Ba-, Sr- und/oder Ca-Nitrid,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  und/oder ein Mg-, Ba-, Sr- und/oder Ca-Oxid,
- B) Aufheizen des unter A) erhaltenen Gemenges auf eine Temperatur über  $1200^\circ\text{C}$ ,
- C) Glühen des Gemenges bei einer Temperatur über  $1200^\circ\text{C}$  für mindestens vier Stunden zur Bildung eines Glühkuchens,
- D) Abkühlen des Glühkuchens auf Raumtemperatur.

**[0027]** Insbesondere werden die Verfahrensschritte in der genannten Reihenfolge, also beginnend mit Verfahrensschritt A) und endend mit Verfahrensschritt D) durchgeführt.

**[0028]** In einer Ausführungsform erfolgt das Aufheizen in Verfahrensschritt B) bevorzugt auf eine Temperatur über  $1400^\circ\text{C}$ , besonders bevorzugt über  $1500^\circ\text{C}$ , beispielsweise bei  $1600^\circ\text{C}$ . In dieser Ausführungsform erfolgt das Glühen in Verfahrensschritt C) bei über  $1400^\circ\text{C}$  oder über  $1500^\circ\text{C}$ , beispielsweise bei  $1600^\circ\text{C}$ .

**[0029]** In einer Ausführungsform umfassen die Edukte  $\text{Mg}_3\text{N}_2$ ,  $\text{Ca}_3\text{N}_2$ ,  $\text{Sr}_3\text{N}_2$  und/oder  $\text{BaN}_y$  mit  $y = 0,5-1$  als Mg-, Ca-, Sr- und/oder Ba-Nitrid.

**[0030]** In einer Ausführungsform umfassen die Edukte  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$  und/oder  $\text{BaO}$ .  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$  und  $\text{BaO}$  entsprechen in dieser Ausführungsform dem Mg-, Ba-, Sr- und Ca-Oxid.

**[0031]** In einer Ausführungsform des Verfahrens umfassen die Edukte  $\text{Ca}_3\text{N}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{CeO}_2$  und  $\text{CaO}$  oder bestehen aus diesen Verbindungen.

**[0032]** In einer Ausführungsform liegen die Edukte als Pulver vor.

**[0033]** Gemäß zumindest einer Ausführungsform erfolgt ein Vermengen der Edukte in einer Kugelmühle oder in einem Taumelmischer. Gleichzeitig kann dabei auch eine Mahlung erfolgen. In der Kugelmühle können beispielsweise  $\text{ZrO}_2$ -Kugeln vorhanden sein. Das Vermengen oder das Vermengen und die Mahlung kann beispielsweise als Trockenvermischung/Trockenmahlung, also wasserfrei, erfolgen.

**[0034]** In einer Ausführungsform werden die Verfahrensschritte A) bis D) unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Beispielsweise wird Verfahrensschritt A) in einer Glovebox unter  $\text{N}_2$ -Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Die Verfahrensschritte B) bis D) werden unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt, wobei die Stickstoffatmosphäre bei Temperaturen über  $1200^\circ\text{C}$  reduzierend wirkt. Damit wird in Verfahrens-

schritt C) beziehungsweise B) und C)  $\text{Ce}^{4+}$  des  $\text{CeO}_2$  zu  $\text{Ce}^{3+}$  reduziert.

**[0035]** Das Glühen in Verfahrensschritt C) kann für zwei Stunden bis zehn Stunden, bevorzugt für drei Stunden bis sechs Stunden erfolgen, beispielsweise für vier Stunden.

**[0036]** In einer Ausführungsform beträgt der Anteil an Sauerstoff in den Edukten 2 mol% bis 20 mol%, bevorzugt 12 mol% bis 15 mol%, besonders bevorzugt 12 mol% bis 13 mol% in Bezug auf die Gesamtmenge an Stickstoff und Sauerstoff in den Edukten. Es hat sich gezeigt, dass die Ausbeute des Leuchtstoffs ab 12 mol% Sauerstoff in Bezug auf die Gesamtmenge an Stickstoff und Sauerstoff in den Edukten maximal ist. Insbesondere bedeutet das, dass sich keine oder kaum Nebenphasen bilden und die Edukte vollständig beziehungsweise nahezu vollständig umgesetzt werden. Unterhalb von 2 mol% ist keine Bildung des Leuchtstoffs zu beobachten.

**[0037]** In einer Ausführungsform werden die Edukte für AE, Ce, Si und Al in einem Molverhältnis zueinander eingesetzt, die der stöchiometrischen Zusammensetzung in der Summenformel des herzustellenden Leuchtstoffs entspricht. Es ist möglich, dass die Komponente AE mit einem Überschuss eingewogen wird, um eventuell auftretende Verluste während der Synthese zum Beispiel durch Abdampfungen oder etwaige Verunreinigungen der Edukte zu kompensieren. Beispielsweise wird  $\text{CaO}$  im Überschuss eingewogen, da es häufig mit beispielsweise  $\text{CaCO}_3$  und/oder  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  verunreinigt ist.

**[0038]** In einer Ausführungsform wird aufgrund der reduzierenden Atmosphäre der Sauerstoff in den Edukten im Überschuss eingesetzt. Das bedeutet, dass die Edukte mehr Sauerstoff enthalten, als der herzustellende Leuchtstoff nach dessen Summenformel enthält.

**[0039]** In einer Ausführungsform umfassen die Edukte AlN.

**[0040]** In einer Ausführungsform des Verfahrens bestehen die Edukte aus einem Mg-, Ba-, Sr- und/oder Ca-Nitrid,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , AlN,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  und/oder einem Mg-, Ba-, Sr- und/oder Ca-Oxid.

**[0041]** In einer Ausführungsform weisen die Edukte ein Mol-Verhältnis von Mg, Ba, Sr und/oder Ca:Si:Al:Ce:O von  $16 - x:17 - z:z:x:(2 - y + z)b$  auf, wobei  $b > 1$ . Damit wird Sauerstoff im Vergleich zu seinem Einbau in das Kristallgitter des Leuchtstoffs in den Edukten im Überschuss zugegeben. Möglich ist auch, dass Mg, Ba, Sr und/oder Ca im Überschuss zugegeben wird.

**[0042]** In einer Ausführungsform bestehen die Edukte aus einem Mg-, Ba-, Sr- und/oder Ca-Nitrid,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  und/oder einem Mg-, Ba-, Sr- und/oder Ca-Oxid.

**[0043]** In einer Ausführungsform weisen die Edukte ein Mol-Verhältnis von Mg, Ba, Sr und/oder Ca:Si:Ce:O von  $16 - x:17:x:(2 - y)b$  auf, wobei  $b > 1$  und  $x = y$ . Möglich ist auch, dass Mg, Ba, Sr und/oder Ca im Überschuss zugegeben wird.

**[0044]** In einer Ausführungsform erfolgt nach Verfahrensschritt D) ein weiterer Verfahrensschritt: E) Zerkleinern des Glühkuchens. Dabei kann der Glühkuchen solange gemahlen und gesiebt werden bis die gewünschte Partikelgröße für eine entsprechende Anwendung erreicht ist.

**[0045]** In einer Ausführungsform erfolgt nach Verfahrensschritt D) oder E) ein weiterer Verfahrensschritt:

F) Glühen des in Verfahrensschritt D) oder E) entstandenen Leuchtstoffs. Das Glühen erfolgt insbesondere bei einer Temperatur von mindestens 1200 °C, bevorzugt mindestens 1400 °C und bevorzugt unter Stickstoffatmosphäre. Das Glühen kann für zwei Stunden bis zehn Stunden, bevorzugt für drei Stunden bis sechs Stunden, beispielsweise für vier Stunden erfolgen. Insbesondere ist Verfahrensschritt F) mit einem Aufheizen auf eine Temperatur über 1200 °C vor Verfahrensschritt F) und einem Abkühlen des Glühkuchens auf Raumtemperatur nach Verfahrensschritt F) verbunden. Insbesondere findet Verfahrensschritt F) statt, wenn die gewünschte Qualität des Leuchtstoffs nach Verfahrensschritt D) beziehungsweise E) noch nicht erreicht wurde.

**[0046]** In einer Ausführungsform erfolgt nach Verfahrensschritt F) ein weiterer Verfahrensschritt: E) Zerkleinern des Glühkuchens.

**[0047]** In einer Ausführungsform erfolgt das Aufheizen mit einer Aufheizrate von 150 bis 300 °C pro Stunde, bevorzugt von 200 bis 250 °C pro Stunde, beispielsweise bei einer Aufheizrate von 250 °C pro Stunde.

**[0048]** In einer Ausführungsform erfolgt das Abkühlen mit einer Abkühlrate von 150 bis 300 °C pro Stunde, bevorzugt 150 bis 200 °C pro Stunde, beispielsweise mit einer Abkühlrate von 250 °C pro Stunde.

**[0049]** Die angegebenen Ausführungsformen des Leuchtstoffs können für nachfolgend genannte Verwendungen eingesetzt werden. Merkmale des Leuchtstoffs und des Verfahrens sind daher auch für die Verwendung offenbart und umgekehrt.

**[0050]** Es wird die Verwendung eines Leuchtstoffs der Formel  $\text{AE}_{16-x}\text{Ce}_x\text{Si}_{17-z}\text{Al}_z\text{N}_{32+y-z}\text{O}_{2-y+z}$  zur Kon-

version von Licht in längerwelliges rotes Licht abgegeben. Darunter ist zu verstehen, dass Licht von dem Leuchtstoff absorbiert und als Licht mit einer längeren Wellenlänge, die im roten Spektralbereich des elektromagnetischen Spektrums liegt, emittiert wird.

**[0051]** In einer Ausführungsform der Verwendung wird der Leuchtstoff zur Konversion von UV-Licht bis gelben Licht in längerwelliges rotes Licht verwendet. Beispielsweise weist das UV- bis gelbe Licht eine Wellenlänge von 400 bis 600 nm, beispielsweise 550 nm auf.

**[0052]** Es wird die Verwendung eines Leuchtstoffs in einem lichtemittierenden Bauelement angegeben.

**[0053]** In einer Ausführungsform weist das lichtemittierende Bauelement eine elektrische Leistungsdichte ab 1 W/mm<sup>2</sup> auf.

**[0054]** Das lichtemittierende Bauelement kann in einer Ausführungsform der Verwendung eine oder mehrere Laserdioden umfassen. Die mindestens eine Laserdiode ist zur Erzeugung einer Laserstrahlung im Betrieb des lichtemittierenden Bauelements eingerichtet. Die Laserstrahlung kann eine Strahlungsdichte von mindestens 1 W/mm<sup>2</sup> aufweisen.

**[0055]** Bisher führte eine Verwendung von roten Leuchtstoffen in lichtemittierenden Bauelementen mit einer oder mehrerer Laserdioden nicht zu der gewünschten Effizienz. Beispielsweise ist der Leuchtstoff  $(\text{Ba}, \text{Ca}, \text{Sr})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$  zur Erzielung hoher Leuchtdichten nicht geeignet. Üblicherweise werden deshalb ein gelber Leuchtstoff, wie beispielsweise  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$  in Verbindung mit einem Langpassfilter verwendet um eine rote Emission zu erhalten. Da der erfindungsgemäße Leuchtstoff im Vergleich zu  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$  eine in den roten Spektralbereich verschobene Emission aufweist, kann die Effizienz des lichtemittierenden Bauelements erheblich gesteigert werden.

**[0056]** Das lichtemittierende Bauelement kann in einer Ausführungsform der Verwendung eine oder mehrere lichtemittierende Dioden umfassen. Die mindestens eine lichtemittierende Diode ist zur Erzeugung einer Primärstrahlung im Betrieb des lichtemittierenden Bauelements eingerichtet. Die Primärstrahlung kann eine Strahlungsdichte von mindestens 1 W/mm<sup>2</sup> aufweisen.

**[0057]** Insbesondere umfasst die mindestens eine Laserdiode oder die mindestens eine lichtemittierende Diode eine Halbleiterschichtenfolge.

**[0058]** In einer Ausführungsform der Verwendung ist der Leuchtstoff Bestandteil eines Konversionselements. Insbesondere ist das Konversionselement im Strahlengang der mindestens einen Laserdiode oder

der mindestens einen lichtemittierenden Diode angeordnet.

**[0059]** In einer Ausführungsform ist das Konversionselement direkt auf der mindestens einen lichtemittierenden Diode oder beabstandet von der mindestens einen lichtemittierenden Diode angeordnet.

**[0060]** In einer Ausführungsform ist der Leuchtstoff oder das Konversionselement beabstandet von der mindestens einen Laserdiode angeordnet (LARP; „laser activated remote phosphor“). Derartige LARP-Anwendungen sind beispielsweise aus den PCT Patentanmeldungen WO 2012/076296 A2, WO 2011/098164 A1 und WO 2013/110495 A2 bekannt, auf die hiermit vollinhaltlich Bezug genommen wird. Mit derartigen Leuchtvorrichtungen, beispielsweise Projektoren lassen sich wesentlich höhere Leuchtdichten als mit herkömmlichen Strahlungsquellen realisieren.

**[0061]** In einer Ausführungsform der Verwendung ist das lichtemittierende Bauelement zur Emission von Licht eingerichtet, dass bei dem Betrachter einen weißfarbigen Leuchteindruck erweckt. Hierzu umfasst das Konversionselement einen oder mehrere weitere Leuchtstoffe, die grünes und/oder gelbes Licht emittieren. Beispielsweise emittiert die lichtemittierende Diode blaues Licht. Bei dem von der Leuchtvorrichtung abgestrahlten Licht handelt es sich dann um weißes Mischlicht, zusammengesetzt aus blauem, rotem und gelbem oder grünem Licht.

**[0062]** In einer Ausführungsform der Verwendung emittiert das lichtemittierende Bauelement warmweißes Licht. Warmweißes Licht bedeutet, dass das Licht eine Farbtemperatur unter 4000 K aufweist.

**[0063]** Durch die schnelle Sättigung der Leuchtdichte sind herkömmliche Mn- oder Eu-dotierte Leuchtstoffe für die Verwendung in lichtemittierenden Bauelementen mit hohen Leistungsdichten ab 1 W/mm<sup>2</sup> nicht geeignet, da sie in diesen Bereichen an Effizienz verlieren und sich damit die Farbtemperatur des Mischlichts ändert.

**[0064]** Weitere vorteilhafte Ausführungsformen und Weiterbildungen der Erfindung ergeben sich aus den im Folgenden in Verbindung mit den Figuren beschriebenen Ausführungsbeispielen.

**[0065]** Fig. 1a zeigt das gemessene Röntgenbeugungspulverdiffraktogramm eines hier beschriebenen Leuchtstoffs,

**[0066]** Fig. 1b zeigt die Daten des in Fig. 1a dargestellten Röntgenbeugungspulverdiffraktogramms,

**[0067]** Fig. 2a zeigt ein gemessenes Röntgenbeugungspulverdiffraktogramm eines hier beschriebenen

Leuchtstoffs, ein nach dem Rietveld-Verfahren berechnetes Röntgenbeugungspulverdiffraktogramm und deren Unterschied,

**[0068]** Fig. 2b bis Fig. 2d zeigen kristallographische Daten eines hier beschriebenen Leuchtstoffs,

**[0069]** Fig. 2e zeigt eine schematische Darstellung der kubischen Kristallstruktur eines hier beschriebenen Leuchtstoffs,

**[0070]** Fig. 3a zeigt das Emissionsspektrum eines hier beschriebenen Leuchtstoffs,

**[0071]** Fig. 3b zeigt den Reflexionsgrad eines hier beschriebenen Leuchtstoffs,

**[0072]** Fig. 4 zeigt die Abhängigkeit der Bildung eines hier beschriebenen Leuchtstoffs in Abhängigkeit zu dem Sauerstoffgehalt der Edukte.

**[0073]** In Fig. 1a ist das Röntgenbeugungspulverdiffraktogramm des Leuchtstoffs  $\text{Ca}_{15,84}\text{Ce}_{0,16}\text{Si}_{17}\text{N}_{32,16}\text{O}_{1,84}$  unter Verwendung von Kupfer-K $\alpha_1$ -Strahlung angegeben. Auf der x-Achse sind die Beugungswinkel in  $2\theta$ -Werten angegeben und auf der y-Achse die relative Intensität ( $I_r$ ).

**[0074]** Der Leuchtstoff  $\text{Ca}_{15,68}\text{Ce}_{0,32}\text{Si}_{17}\text{N}_{32,32}\text{O}_{1,68}$ , der das in Fig. 1a dargestellte Röntgenbeugungspulverdiffraktogramm aufweist, wurde wie folgt hergestellt: 23,275 g  $\text{Ca}_3\text{N}_2$ , 28,236 g  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , 1,039 g  $\text{CeO}_2$  und 7,45 g  $\text{CaO}$  werden in Pulverform in einer Kugelmühle unter Zugabe von  $\text{ZrO}_2$ -Kugeln in einer Glovebox (Atmosphäre:  $\text{N}_2$ ,  $[\text{O}] < 1$  ppm,  $[\text{H}_2\text{O}] < 1$  ppm) für sechs Stunden gemahlen. Das mol-Verhältnis von Ca:Ce:Si:O der Edukte liegt bei 17,03:0,16:17:4,09. O liegt in den Edukten zu 13 mol% in Bezug auf die Gesamtmenge an N in den Edukten vor und zu 12 mol% bezogen auf die 34 Gitterplätze, die für N und O in dem Kristallgitter zur Verfügung stehen. O liegt in den Edukten zu 12 mol% in Bezug auf die Gesamtmenge an N und O in den Edukten vor. Das homogene Gemenge wird in einen Wolframtiegel überführt, der in einen Rohrofen überführt wird. Unter einer Stickstoffatmosphäre wird das Gemenge mit einer Heizrate von 250 °C pro Stunde auf eine Temperatur von 1600 °C erhitzt. Das Gemenge wird für 4 Stunden bei einer Temperatur von 1600 °C geglüht, im Anschluss darauf erfolgt eine Abkühlung auf Raumtemperatur mit einer Abkühlrate von 250 °C pro Stunde. Das pinkfarbene Produkt wird in einer Achat-Mörsermühle gemahlen. Anschließend wird der Leuchtstoff charakterisiert.

**[0075]** In der Tabelle der Fig. 1b sind die Daten des in Fig. 1a dargestellten Röntgenbeugungspulverdiffraktogramms aufgelistet. d bezeichnet in der Tabelle den Netzebenenabstand und hkl die Millerschen Indizes.

**[0076]** In Fig. 2a sind auf der x-Achse die Beugungswinkel in  $^{\circ}2\theta$ -Werten angegeben und auf der y-Achse die relative Intensität ( $I_r$ ). Die mit dem Bezugszeichen I versehene Kurve zeigt ein gemessenes Röntgenbeugungspulverdiffraktogramm und entspricht dem des Leuchtstoffs  $\text{Ca}_{15,84}\text{Ce}_{0,16}\text{Si}_{17}\text{N}_{32,16}\text{O}_{1,84}$ , dessen Röntgenbeugungspulverdiffraktogramm bereits in Fig. 1a gezeigt ist. Das erhaltene Röntgenbeugungspulverdiffraktogramm I wurde mittels einer Riedveld-Analyse analysiert. Bei einem Riedveld-Verfahren wird die Kristallstruktur so lange variiert, bis das daraus berechnete Diffraktogramm bestmöglich mit dem gemessenen Diffraktogramm übereinstimmt. Als Basis für das Riedveld-Verfahren wurde die Struktur von  $\text{Ca}_{16}\text{Si}_{17}\text{N}_{34}$  verwendet.  $\text{Ca}_{16}\text{Si}_{17}\text{N}_{34}$  weist nach Hick et al., Inorganic Chemistry 2012, 51, 12626, eine kubische Kristallstruktur mit einer Gitterkonstante  $a = 14,8882 \text{ \AA}$  auf und gehört der Raumgruppe  $F\bar{4}3m$  an. Das mit dem Bezugszeichen II versehene Diagramm entspricht dem berechneten Röntgenbeugungspulverdiffraktogramm für den Leuchtstoff  $\text{Ca}_{15,84}\text{Ce}_{0,16}\text{Si}_{17}\text{N}_{32,16}\text{O}_{1,84}$ . Das mit dem Bezugszeichen III versehene Diagramm zeigt den Unterschied zwischen dem Röntgenbeugungspulverdiffraktogramm mit dem Bezugszeichen I und dem berechneten Diagramm mit dem Bezugszeichen II. Wie ersichtlich ist die Übereinstimmung zwischen dem gemessenen Röntgenbeugungspulverdiffraktogramm mit den Bezugszeichen I und dem berechneten Diagramm mit dem Bezugszeichen II sehr hoch.

**[0077]** In den Tabellen der Fig. 2b bis Fig. 2d sind die Daten der Rietveld-Verfeinerung und die wichtigsten kristallographischen Daten des Leuchtstoffs  $\text{Ca}_{15,84}\text{Ce}_{0,16}\text{Si}_{17}\text{N}_{32,16}\text{O}_{1,84}$  gezeigt.

**[0078]** Fig. 2e zeigt die kubische Kristallstruktur des Leuchtstoffs  $\text{Ca}_{15,84}\text{Ce}_{0,16}\text{Si}_{17}\text{N}_{32,16}\text{O}_{1,84}$  in einer schematischen Darstellung. Der Leuchtstoff kristallisiert kubisch in der Raumgruppe  $F\bar{4}3m$ . Die Struktur des Leuchtstoffs wurde anhand des Röntgenbeugungspulverdiffraktogramms mittels der Rietveld-Analyse ermittelt. Eine Einheitszelle besteht aus acht Clustern, die aus jeweils acht kantenverknüpften  $\text{SiN}_4$ -Tetraedern aufgebaut sind. Teilweise sind die Plätze des N in den Tetraedern durch O ersetzt. In Fig. 3a sind vier dieser Cluster gezeigt. Vier der Cluster sind frei stehend, die anderen vier Cluster sind über Eckenverknüpfung mit zentralen  $\text{SiN}_4$ -Tetraedern auf den Flächenmitten der Einheitszelle zu einem dreidimensionalen Raumnetz verknüpft.

**[0079]** In Fig. 3a ist das Emissionsspektrum des Leuchtstoffs  $\text{Ca}_{15,68}\text{Ce}_{0,32}\text{Si}_{17}\text{N}_{32,32}\text{O}_{1,68}$  abgebildet. Auf der x-Achse ist die Wellenlänge in Nanometern aufgetragen und auf der y-Achse die Emissionsintensität in Prozent. Der Leuchtstoff weist eine Halbwertsbreite von etwa 120 nm und eine Dominanzwellenlänge von über 590 nm auf, das Maximum der Emission liegt in etwa bei 650 nm.

**[0080]** Fig. 3b zeigt den Reflexionsgrad des Leuchtstoffs  $\text{Ca}_{15,68}\text{Ce}_{0,32}\text{Si}_{17}\text{N}_{32,32}\text{O}_{1,68}$  in Abhängigkeit von der Wellenlänge. Auf der x-Achse ist die Wellenlänge in Nanometern aufgetragen und auf der y-Achse der Reflexionsgrad in Prozent. Wie ersichtlich, ist der erfindungsgemäße Leuchtstoff mit einer Wellenlänge zwischen 350 und 550 nm anregbar, da hier die Reflexion relativ niedrig und die Absorption besonders hoch ist.

**[0081]** Fig. 4 zeigt die Abhängigkeit der Bildung des Leuchtstoffs der allgemeinen Formel  $\text{Ca}_{16-x}\text{Ce}_x\text{Si}_{17}\text{N}_{32+x}\text{O}_{2-x}$  mit  $x = 0,16$  in kubischer Kristallstruktur in der Raumgruppe  $F\bar{4}3m$  in Abhängigkeit des Sauerstoffgehalts der Edukte. Auf der x-Achse ist der Sauerstoffgehalt (c(O)) der Edukte  $\text{CeO}_2$  und  $\text{CaO}$  in mol-Prozent in Bezug auf Gesamtmenge an Stickstoff und Sauerstoff in den Edukten aufgetragen und auf der y-Achse der Anteil des entstehenden Leuchtstoffs  $\text{Ca}_{16-x}\text{Ce}_x\text{Si}_{17}\text{N}_{32+x}\text{O}_{2-x}$  mit  $x = 0,16$  in kubischer Kristallstruktur in der Raumgruppe  $F\bar{4}3m$  (c(L)) in Prozent. Wie ersichtlich bildet sich der Leuchtstoff zu 100 % oder zu nahezu 100 % wenn Sauerstoff zu 12 mol% in Bezug auf die Gesamtmenge an Stickstoff und Sauerstoff in den Edukten eingewogen wird. Beträgt der Anteil an Sauerstoff 1 %, bildet sich der Leuchtstoff nicht. Im Bereich zwischen 0 % und etwa 12 % bilden sich neben der Zielphase orthorhombische Phasen von  $\text{CaSiN}_2\text{:Ce}$ . Damit ist gezeigt, dass die Anwesenheit von Sauerstoff in den Edukten für die Bildung des Leuchtstoffs mit der allgemeinen Formel  $\text{AE}_{16-x}\text{Ce}_x\text{Si}_{17-z}\text{Al}_z\text{N}_{32+y-z}\text{O}_{2-y+z}$  mit  $\text{AE} = \text{Mg, Ca, Sr und/oder Ba}$ ,  $0 < x \leq 2$ ,  $0 \leq y < 5$ ,  $0 \leq z \leq 3$  und  $y + z < 2$  wesentlich ist.

**[0082]** Die Erfindung ist nicht durch die Beschreibung anhand der Ausführungsbeispiele auf diese beschränkt. Vielmehr umfasst die Erfindung jedes neue Merkmal sowie jede Kombination von Merkmalen, was insbesondere jede Kombination von Merkmalen in den Patentansprüchen beinhaltet, auch wenn dieses Merkmal oder diese Kombination selbst nicht explizit in den Patentansprüchen oder Ausführungsbeispielen angegeben ist.

## ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

*Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.*

### Zitierte Patentliteratur

- US 7094362 B2 [0003]
- WO 2012/076296 A2 [0060]
- WO 2011/098164 A1 [0060]
- WO 2013/110495 A2 [0060]

### Zitierte Nicht-Patentliteratur

- Setlur, A. A. et al., Chemical Materials 2006, 18, 3314 bis 3322 [0003]
- Kawano Y. et al., Optical Materials Express 2014, 1770; DOI: 10.1364/OME. 4.001770 [0003]
- R. Le Toquin et al., Chemical Physics Letters 2006, 423, 352 bis 356 [0003]
- Hick et al., Inorganic Chemistry 2012, 51, 12626 [0076]

**Patentansprüche**

1. Leuchtstoff der Formel  $AE_{16-x}Ce_xSi_{17-z}Al_zN_{32+y-z}O_{2-y+z}$  mit  $AE = Mg, Ca, Sr$  und/oder  $Ba$ ,  $0 < x \leq 2$ ,  $0 \leq y < 5$ ,  $0 \leq z \leq 3$  und  $y + z < 2$ .

2. Leuchtstoff nach Anspruch 1, wobei der Leuchtstoff ein kubisches Kristallsystem aufweist.

3. Leuchtstoff nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Leuchtstoff ein kubisches Kristallsystem mit der Raumgruppe  $F\bar{4}3m$  aufweist.

4. Leuchtstoff nach dem vorhergehenden Anspruch, wobei die Gitterkonstante  $a$  bei  $a = 14,7-15,1 \text{ \AA}$  liegt.

5. Leuchtstoff nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei  $0,0016 < x \leq 1,6$ .

6. Leuchtstoff nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei  $z = 0$  und  $y = x$ .

7. Leuchtstoff nach einem der vorhergehenden Ansprüche, der dazu eingerichtet ist Strahlung im roten Spektralbereich des elektromagnetischen Spektrums zu emittieren.

8. Leuchtstoff nach einem der vorhergehenden Ansprüche, der ein Emissionsmaximum im Bereich von 630 nm bis 680 nm aufweist.

9. Verfahren zur Herstellung eines Leuchtstoffs der Formel  $AE_{16-x}Ce_xSi_{17-z}Al_zN_{32+y-z}O_{2-y+z}$  mit  $AE = Mg, Ca, Sr$  und/oder  $Ba$ ,  $0 < x \leq 2$ ,  $0 \leq y < 5$ ,  $0 \leq z \leq 3$  und  $y + z < 2$  umfassend die Verfahrensschritte

A) Vermengen der Edukte umfassend ein Mg-, Ba-, Sr- und/oder Ca-Nitrid,  $Si_3N_4$ ,  $CeO_2$ ,  $SiO_2$  und/oder ein Mg-, Ba-, Sr- und/oder Ca-Oxid,

B) Aufheizen des unter A) erhaltenen Gemenges auf eine Temperatur über  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ ,

C) Glühen des Gemenges bei einer Temperatur über  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  für mindestens 4 Stunden,

D) Abkühlen des Gemenges auf Raumtemperatur.

10. Verfahren nach Anspruch 9, wobei die Verfahrensschritte A) bis D) unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt werden.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 10, wobei die Edukte in Verfahrensschritt A)  $AlN$  umfassen.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 11, wobei der Anteil an Sauerstoff in den Edukten 2 mol % bis 20 mol% in Bezug auf die Gesamtmenge an Stickstoff und Sauerstoff in den Edukten beträgt.

13. Verwendung eines Leuchtstoffs nach einem der Ansprüche 1 bis 8 zur Konversion von Licht in längerwelliges, rotes Licht.

14. Verwendung eines Leuchtstoffs nach einem der Ansprüche 1 bis 8 in lichtemittierenden Bauelementen umfassend mindestens eine Laserdiode oder mindestens eine lichtemittierende Diode, wobei die mindestens eine Laserdiode oder die mindestens eine lichtemittierende Diode im Betrieb des Bauelements eine Leistungsdichte von mindestens  $1 \text{ W/mm}^2$  aufweist.

Es folgen 7 Seiten Zeichnungen

## Anhängende Zeichnungen

Fig. 1a

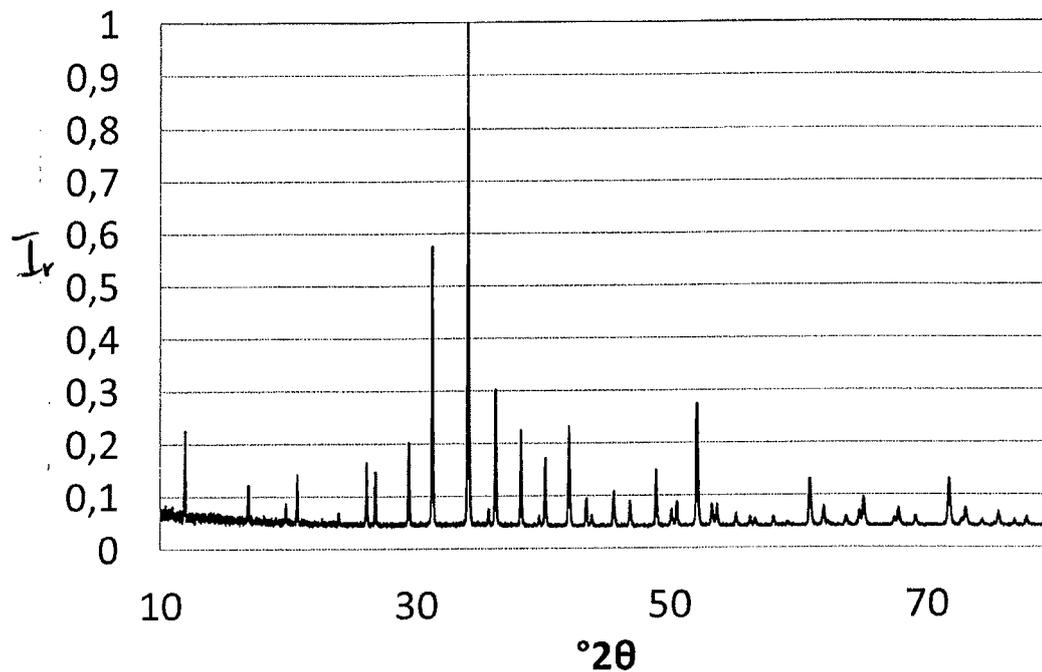


Fig. 1b

Nr.	Pos. [°2θ]	<i>d</i> -Abstand [Å]	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	Multiplizität	Relative Intensität. [%]
1	10.31	8.575	1	1	1	8	3.2
2	11.90	7.428	0	2	0	6	18.7
3	16.86	5.254	0	2	2	12	8.0
4	19.79	4.482	1	3	1	24	3.6
5	20.68	4.291	2	2	2	8	4.2
6	23.92	3.716	0	4	0	6	0.7
7	26.11	3.411	1	3	3	24	10.7
8	26.80	3.324	0	4	2	24	7.9
9	29.41	3.035	2	4	2	24	18.2
10	31.23	2.861	1	5	1	24	42.7
11	31.23	2.861	3	3	3	8	9.7
12	34.08	2.628	0	4	4	12	100.0
13	35.69	2.513	1	5	3	48	5.8
14	36.22	2.478	0	6	0	6	0.7

15	36.22	2.478	2	4	4	24	26.5
16	38.25	2.351	0	6	2	24	27.3
17	39.72	2.268	3	5	3	24	1.6
18	40.19	2.242	2	6	2	24	16.5
19	42.06	2.146	4	4	4	8	20.8
20	43.42	2.082	1	5	5	24	1.4
21	43.42	2.082	1	7	1	24	1.9
22	43.87	2.062	0	6	4	24	2.0
23	45.61	1.987	2	6	4	48	9.5
24	46.89	1.936	1	7	3	48	3.6
25	46.89	1.936	3	5	5	24	2.7
26	48.96	1.859	0	8	0	6	7.6
27	50.17	1.817	3	7	3	24	2.9
28	50.57	1.803	0	8	2	24	2.1
29	50.57	1.803	4	6	4	24	0.6
30	52.15	1.753	0	6	6	12	14.7
31	52.15	1.753	2	8	2	24	12.8
32	53.30	1.717	1	7	5	48	0.8
33	53.30	1.717	5	5	5	8	3.6
34	53.69	1.706	2	6	6	24	4.0
35	55.20	1.663	0	8	4	24	4.0
36	56.31	1.632	1	9	1	24	1.4
37	56.31	1.632	3	7	5	48	0.3
38	56.68	1.623	2	8	4	48	1.9
39	58.14	1.585	4	6	6	24	3.1
40	59.22	1.559	1	9	3	48	0.9
41	60.99	1.518	4	8	4	24	9.4
42	62.04	1.495	1	7	7	24	2.2
43	62.04	1.495	3	9	3	24	0.9
44	62.04	1.495	5	7	5	24	2.3
45	62.39	1.487	0	8	6	24	0.6
46	62.39	1.487	0	10	0	6	0.2
47	63.77	1.458	0	10	2	24	0.0
48	63.77	1.458	2	8	6	48	1.9

49	64.79	1.438	1	9	5	48	2.3
50	64.79	1.438	3	7	7	24	1.1
51	65.13	1.431	2	10	2	24	6.1
52	65.13	1.431	6	6	6	8	0.5
53	67.48	1.387	3	9	5	48	1.6
54	67.81	1.381	0	10	4	24	2.3
55	67.81	1.381	4	8	6	48	0.5
56	69.13	1.358	2	10	4	48	1.7
57	70.12	1.341	1	11	1	24	0.2
58	70.12	1.341	5	7	7	24	0.1
59	71.74	1.315	0	8	8	12	10.6
60	72.71	1.299	1	9	7	48	0.1
61	72.71	1.299	1	11	3	48	0.2
62	72.71	1.299	5	9	5	24	1.3
63	73.03	1.295	2	8	8	24	2.0
64	73.03	1.295	4	10	4	24	2.1
65	74.31	1.275	0	10	6	24	0.0
66	74.31	1.275	6	8	6	24	1.7
67	75.27	1.262	3	9	7	48	0.2
68	75.27	1.262	3	11	3	24	0.3
69	75.58	1.257	2	10	6	48	1.7
70	76.85	1.239	0	12	0	6	1.1
71	76.85	1.239	4	8	8	24	0.1
72	77.80	1.227	1	11	5	48	1.2
73	77.80	1.227	7	7	7	8	0.1
74	78.11	1.223	0	12	2	24	0.0
75	79.36	1.206	2	12	2	24	1.7
76	79.36	1.206	4	10	6	48	0.8

Fig. 2a

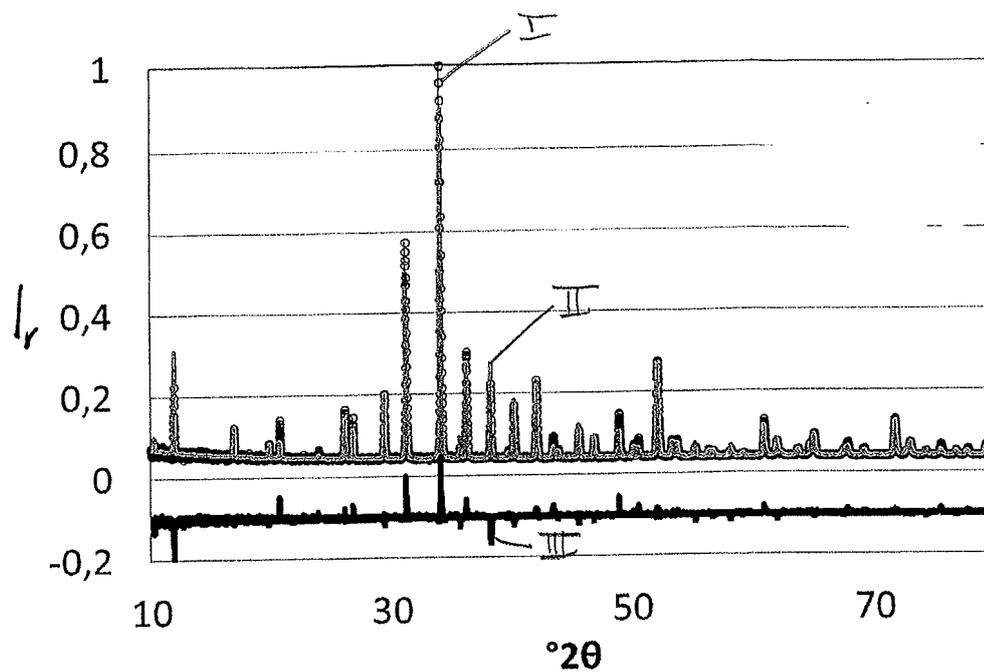


Fig. 2b

Summenformel	$\text{Ca}_{15,68}\text{Ce}_{0,32}\text{Si}_{17}\text{N}_{32,32}\text{O}_{1,68}$
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppe	$F\bar{4}3m$
Gitterkonstante/Å	$a = 14.875$
Volumen/ Å <sup>3</sup>	3291.6
Formel Einheiten pro Elementarzelle	$Z = 4$
Strahlung	$\text{Cu}, K_{\alpha 1}, \lambda = 1,5406 \text{ \AA}$
Temperatur / K	298
Messbereich / °2θ	10-80
Struktur-Verfeinerung	Rietveld-Verfeinerung
Profilfunktion	Pseudo-Voigt
Untergrundfunktion	polynomisch
$R_{\text{Bragg}}$	7,88
GoF	1,30
$R_{\text{erwartet}}/R_{\text{profil}}$	3,31/4,91
$wR_{\text{profil}}$	4,31

Fig 2c

Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z	sof	$U_{iso}$
Ca1	24f	0.2128	0	0	1	0.006
Ca2	24g	0.4980	0.25	0.25	1	0.006
Ca3	16e	0.4167	0.4167	0.4167	1	0.006
Si1	4a	0	0	0	1	0.006
Si2	16e	0.1943	0.1943	0.1943	1	0.006
Si3	16e	0.3194	0.3194	0.3194	1	0.006
Si4	16e	0.6372	0.6372	0.6372	1	0.006
Si5	16e	0.8231	0.8231	0.8231	1	0.006
N1	16e	0.0681	0.0681	0.0681	1	0.006
N2	48h	0.1139	0.1139	0.1139	1	0.006
N3	4c	0.25	0.25	0.25	1	0.006
N4	4d	0.75	0.75	0.75	1	0.006
N5	48h	0.1146	0.1146	0.7479	1	0.006
N6	16e	0.5733	0.5733	0.5733	0.5	0.006
O6	16e	0.5733	0.5733	0.5733	0.5	0.006

Fig. 2d

Atom 1	Atom 2	Distanz/ Å	Anzahl	Atom 1	Atom 2	Distanz/ Å	Anzahl
Ca1-	N2	2.449	2x	N1-	Si2	1.706	1x
	N5	2.481	2x		Si1	1.755	1x
	N1	2.585	2x		Ca1	2.895	3x
Ca2-	N2	2.621	4x	N2-	Si2	1.728	1x
	N5	2.659	4x		Si5	1.771	1x
Ca3-	N6	2.340	3x		Ca1	2.449	1x
	Si3	2.506	1x		Ca3	2.607	1x
	N2	2.607	3x		Ca2	2.621	2x
Si1-	N1	1.755	4x	N3-	Si3	1.788	4x
Si2-	N1	1.706	1x	N4-	Si5	1.883	4x
	N2	1.728	3x	N5-	Si4	1.714	1x
Si3-	N2	1.771	3x		Si5	1.723	1x
	N3	1.788	1x		Ca1	2.481	1x
Si4-	N/O6	1.646	1x		Ca2	2.659	2x
	N5	1.714	3x	N/O6-	Si4	1.646	1x
Si5-	N5	1.723	3x		Ca3	2.340	3x
	N4	1.883	1x				

Fig. 2e

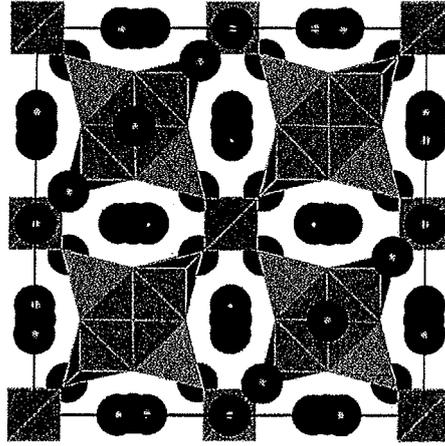


Fig. 3a

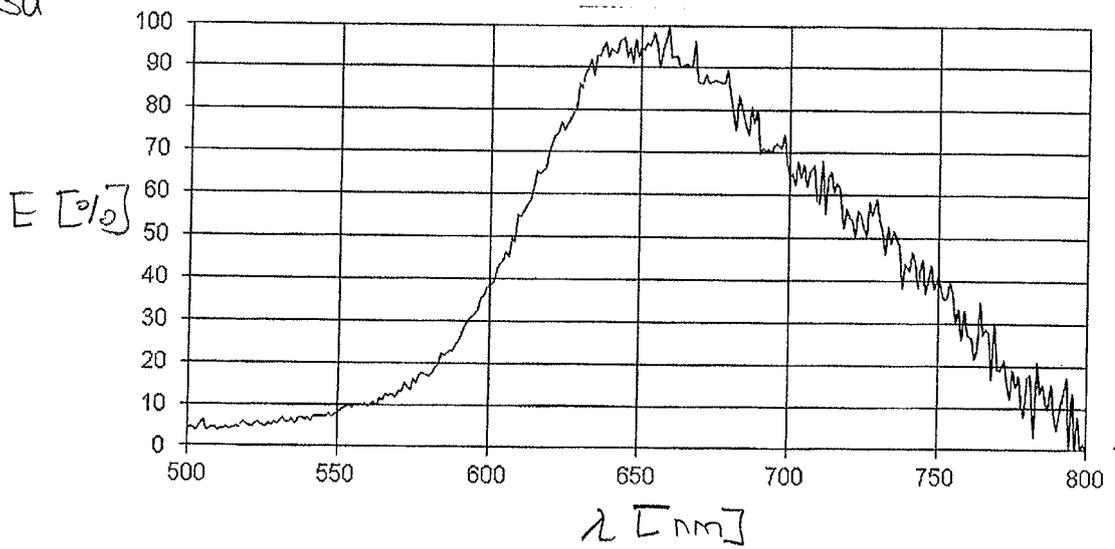


Fig. 3b

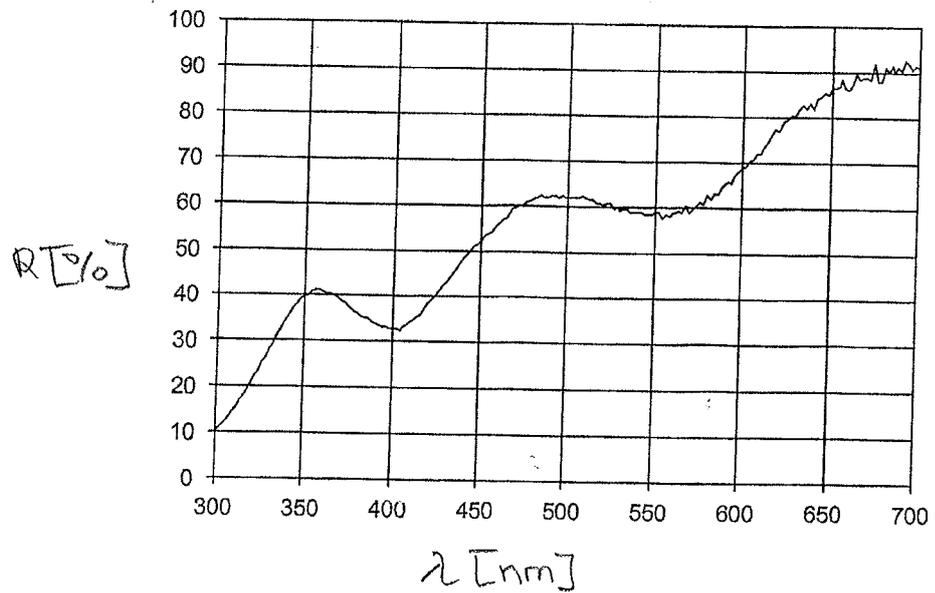


Fig. 4

