

Synthese und Charakterisierung neuartiger Materialien auf der Basis von Oxidnitriden des Tantal

vorgelegt von

Dipl.-Chem.

Heikko Schilling

aus

Stuttgart



Fakultät II – Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften
Dr. rer. nat.

genehmigte

Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. Reinhard Schomäcker

1. Bericht: Prof. Dr. Martin Lerch

2. Bericht: Prof. Dr. Joachim Pickardt

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 27. Juni 2005

Berlin 2005

D 83

Synthese und Charakterisierung neuartiger Materialien auf der Basis von Oxidnitriden des Tantal

vorgelegt von

Dipl.-Chem.

Heikko Schilling

aus

Stuttgart



Fakultät II – Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften
Dr. rer. nat.

genehmigte
Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. Reinhard Schomäcker

1. Bericht: Prof. Dr. Martin Lerch

2. Bericht: Prof. Dr. Joachim Pickardt

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 27. Juni 2005

Berlin 2005

D 83

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Aufgabenstellung.....	4
2	Grundlagen.....	5
2.1	Halbleitende Farbpigmente	5
2.1.1	Konzept von Philips, van Vechten und Jorgensen	5
2.2	Anionensubstitution in Oxiden.....	6
2.2.1	Bildung einer neuen Kristallstruktur.....	6
2.2.2	Erzeugung von Anionenleerstellen unter Erhalt des Strukturtyps	6
2.2.3	Gekoppelter Kationen-Anionenaustausch.....	6
2.3	Ionenleitende Materialien	7
2.4	Polymorphie von TiO ₂	9
2.4.1	Weitere Verbindungen mit Anatas-Struktur	10
2.5	Polymorphie von ZrO ₂	11
2.5.1	Stabilisierung durch Kationensubstitution	12
2.5.2	Stabilisierung durch Anionensubstitution	12
2.5.3	Stabilisierung durch Kombination von Kationen- und Anionen-substitution	13
2.6	Überstrukturen zum Fluorit-Typ	13
2.7	Tantaloxidnitrid TaON und Tantalnitrid Ta ₃ N ₅	15
2.8	Radiengesetze	17
2.8.1	Kompatibilität von Dotierionen zum Wirtsgitter	17
2.8.2	Radienverhältnis und Strukturtyp.....	17
2.9	Pulverdiffraktometrie	19
2.9.1	Datensammlung.....	19
2.9.1.1	Röntgenbeugung	19
2.9.1.2	Neutronenbeugung.....	19
2.9.2	Auswertung	20
2.9.2.1	Rietveld-Methode	21
2.9.2.2	Quantitative Phasenanalyse	22
2.9.2.3	Kristallitgröße	22
3	Experimenteller Teil	23
3.1	Präparative Methoden und Geräte	23

3.1.1	Darstellung von Mischoxiden nach der Citrat-Methode	23
3.1.1.1	Ta-Citrat-Lösung [65].....	23
3.1.1.2	Mg-, Sc-, und Y-Citrat-Lösungen	23
3.1.1.3	Mischoxide.....	24
3.1.2	Darstellung von Oxidnitriden mittels Ammonolyse	24
3.1.3	Ausgangssubstanzen	25
3.2	Analytische Methoden.....	26
3.2.1	Röntgenpulverdiffraktometrie.....	26
3.2.2	Neutronenpulverdiffraktometrie.....	26
3.2.3	Stickstoff- / Sauerstoff-Analyse	27
3.2.4	Thermogravimetrie (TG) / Differenzthermoanalyse (DTA)	27
3.2.5	Elektronenmikroskopie und EDX	27
3.2.6	UV/Vis-Spektrometrie	28
4	Ergebnisse.....	29
4.1	Die untersuchten Systeme	29
4.2	Bestimmung der Zusammensetzung mittels N/O-Analyse.....	30
4.2.1	Berechnung des Stickstoff-zu-Sauerstoff-Verhältnisses	30
4.2.2	Berechnung der Gesamtstöchiometrie	30
4.2.3	Berechnung der Stöchiometrie von Oxidnitriden aus gegebenen Kationen- zu Anionen-Verhältnissen	31
4.3	Morphologie der Präparate.....	33
4.4	Notwendigkeit von amorphen Precursoren	35
4.5	Das System Ta-O-N	36
4.5.1	Neue Phase im System Ta-O-N	36
4.5.2	Sinterung von TaON	40
4.5.3	Grünes und gelbes TaON	41
4.6	Anatas-Phasen im System Mg-Ta-O-N und Sc-Ta-O-N.....	43
4.6.1	Die Systeme Mg-Ta-O-N und Sc-Ta-O-N	43
4.6.2	Synthese	44
4.6.3	Zusammensetzung.....	45
4.6.4	Röntgenpulverdiffraktometrie.....	46
4.6.5	Untersuchungen zu einer möglichen Ordnung im Anionengitter.....	53
4.6.5.1	Mögliche Anionenordnungen im Anatas-Typ	53

4.6.5.2	Neutronenbeugung.....	55
4.6.5.3	Berechnung der Gitterenergien.....	62
4.6.6	Hochtemperaturverhalten.....	64
4.6.7	UV/Vis-Spektrometrie.....	72
4.6.8	Druckinduzierte Phasenumwandlung.....	73
4.6.9	Lithium-Intercalation.....	74
4.7	Bixbyit-Phasen im System Sc-Ta-O-N.....	75
4.7.1	Das System Sc-Ta-O-N.....	75
4.7.2	Synthese.....	75
4.7.3	Zusammensetzung.....	76
4.7.4	Röntgenpulverdiffraktometrie.....	77
4.7.5	Neutronenbeugung.....	80
4.7.6	Effekt des variablen Stickstoffgehaltes auf die Struktur.....	85
4.7.7	Hochtemperaturverhalten.....	88
4.8	Fluorit-Phasen im System Y-Ta-O-N.....	89
4.8.1	Das System Y-Ta-O-N.....	89
4.8.2	Synthese.....	89
4.8.3	Zusammensetzung.....	90
4.8.4	Röntgenpulverdiffraktometrie.....	91
4.8.5	Ammonolysetemperatur.....	97
4.8.6	Gitterparameter.....	98
4.8.7	Neutronenbeugung.....	98
4.8.8	Hochtemperaturverhalten.....	100
4.9	Dotierung von Ta ₃ N ₅ mit Mg/O und Sc/O.....	101
4.9.1	Synthese.....	101
4.9.2	Zusammensetzung.....	101
4.9.3	Röntgenpulverdiffraktometrie.....	103
4.9.4	Mg/O- und Sc/O- dotiertes Ta ₃ N ₅ : Gitterparameter.....	105
4.9.5	UV/Vis-Spektrometrie.....	107
5	Zusammenfassung und Ausblick.....	110
6	Literaturverzeichnis.....	113

Danksagung

1 Einleitung

Oxidnitride der frühen Übergangsmetalle sind viel versprechende Kandidaten für zukünftige technische Anwendungen als Funktionskeramiken. Beispielsweise wird die Entwicklung von Nitridionen-leitenden Materialien und neuen Farbpigmenten angestrebt.

Zuerst soll eine Definition der Substanzklasse „Oxidnitride der frühen Übergangsmetalle“ gegeben werden. In den ternären Verbindungen ist ein Element der 4., 5. oder 6. Nebengruppe als Kation sowie Sauerstoff und Stickstoff als Anionen enthalten. Die Anionen können geordnet (Bsp. TaON) oder ungeordnet (Bsp. Zr_2ON_2) vorliegen. In den quaternären Verbindungen ist zusätzlich ein weiteres beliebiges Element als Kation vorhanden. Die beiden Kationensorten können ungeordnet (Bsp. $Zr_{(x)}Ta_{(1-x)}O_{(1+x)}N_{(1-x)}$ mit Ta_3N_5 -Struktur) oder geordnet (Bsp. Perowskite) vorliegen. Dasselbe gilt für multinäre Verbindungen. Durch die mögliche statistische Verteilung von zwei Kationensorten auf einen Kationen-Gitterplatz und von zwei Anionensorten auf einen Anionen-Gitterplatz kann man die Verbindungen auch als pseudo-binär (Bsp. $Zr_{(x)}Ta_{(1-x)}O_{(1+x)}N_{(1-x)}$ mit Ta_3N_5 -Struktur) bzw. pseudo-ternär (Bsp. Perowskite) bezeichnen.

Die Verbindungen dieser Klasse zeichnen sich durch gemeinsame Charakteristika aus. Die Strukturen der Verbindungen sind durchweg analog zu denen von binären und ternären Oxiden (siehe **Tab. 1**). Der Bindungscharakter ist ionisch-kovalent. Durch die Substitution von Sauerstoff durch Stickstoff haben sie einen stärker kovalenten Charakter als reine Oxide. Eine weitere Folge ist, dass sie kleinere elektronische Bandlücken aufweisen. Sie sind keine Isolatoren wie die Oxide, sondern Halbleiter. Dadurch bedingt sind sie nicht weiß, sondern farbig. Die Präparation geht typischerweise von Oxiden aus, in welchen ein Teil des Sauerstoffes mittels Ammonolyse bei hohen Temperaturen durch Stickstoff ersetzt wird. Sie sind bei Raumtemperatur nicht luft- und wasserempfindlich, jedoch reagieren sie an Luft bei Temperaturen von einigen hundert Grad wieder zu Oxiden. Metallische Einlagerungsverbindungen (Bsp. $Ti(O,N)_x$) sollte man aufgrund ihrer andersartigen Eigenschaften nicht zur beschriebenen Verbindungsklasse zählen.

Im Folgenden wird kurz zusammengefasst, welche Verbindungen bis jetzt bekannt sind und welche wichtigen Eigenschaften sie aufweisen.

Bisher am häufigsten untersucht wurden Oxidnitride mit Perowskit-Struktur [1]. Von oxidischen Perowskiten ABO_3 ausgehend (Bsp. $BaTiO_3$) kommt man durch gekoppelte Kationen- und Anionen-Substitution (siehe Kap. 1.1) zu Oxidnitriden $A'B'O_{3-x}N_x$ (Bsp. $BaTaO_2N$). Die stickstoffreichste Verbindung der Gruppe ist $ThTaN_3$ [2]. An diesen Verbindungen zeigen sich die gleichen Symmetrieverzerrungen, die auch von den oxidischen Perowskiten bekannt sind. Zusätzlich sind geordnete Sauerstoff-/Stickstoff-Verteilungen möglich. Oxidnitridische Perowskite mit Tantal sind als Pigmente mit Farben zwischen gelb und rot geeignet [3]; der Farbton lässt sich auf einfache Art durch die Wahl der Kationenzusammensetzung variieren.

Weiterhin sind Oxidnitride mit Bixbyit- [4], Anatas- [5], Spinell- [6], K_2NiF_4 - [7], Pyrochlor- ([8], [9]) Scheelit- [10], Baddeleyit- [11], Anosovit- [12] und Ruddlesden-Popper- [13] Strukturen bekannt (**Tab. 1**).

An einigen der oben genannten Oxidnitride wurden Neutronenbeugungsmessungen durchgeführt. Dabei wurden an TaON [14] und den Perowskiten $M(II)TaO_2N$; $M(II) = Ca, Sr, Ba$ und $LaTaON_2$ [15] verschiedene Sauerstoff-Stickstoff-Ordnungsvarianten festgestellt. Die Perowskite werden je nach Syntheseweg mit oder ohne Anionenordnung erhalten [7]. Bei den Verbindungen Zr_2ON_2 [16], $LaWO_{0,6}N_{2,4}$ [17] und $Mn_2(MnTa_3)O_{2+x}N_{6-x}$; $0 \leq x \leq 1$ [6] wurde festgestellt, dass die Sauerstoff- und Stickstoffatome ungeordnet vorliegen.

Keramische Materialien auf der Basis von dotiertem Zirconiumdioxid haben in den letzten Jahrzehnten außerordentliche Bedeutung als Sauerstoffionenleiter (z.B. [18]) sowie als Strukturkeramiken von extremer Temperaturbeständigkeit und Bruchzähigkeit (z.B. [19]) erlangt. Durch Einbau von niedervalenten Oxiden lassen sich die tetragonale und kubische Phase stabilisieren, welche in reinem Zirconiumdioxid als Hochtemperaturmodifikationen auftreten. Dadurch entstehen gleichzeitig unbesetzte Plätze im Anionengitter. Auf diesen beruht die Ionenleitfähigkeit bei höheren Temperaturen.

Ein neuer Ansatz zur Stabilisierung der kubischen Phase, welcher zunehmend an Bedeutung gewinnt ist die Anionensubstitution - Sauerstoff durch Stickstoff - bzw. die kombinierte Kationen- und Anionensubstitution. Bei reiner Anionensubstitution entstehen fluoritartige Phasen (β -, β' -, β'' - [20] und γ -Phase [4]), die jedoch aufgrund ihrer geordneten Leerstellen nicht als Ionenleiter geeignet sind. Die Kombination von Kationen- und Anionensubstitution bewirkt, dass schon bei viel geringeren Kationendotierungen die kubische Fluorit-Phase stabilisiert wird [21]. Die Substitution mit niedervalenten Kationen und die Substitution von Oxidionen durch Nitridionen wirken gleichsinnig. Neuere Untersuchungen [22] belegen, dass die Beweglichkeit der Nitridionen in diesen Materialien an die der Oxidionen heranreicht.

Um zu Verbindungen gleicher Struktur mit noch höherem Stickstoffgehalt zu gelangen ist es nötig, Zirconium durch höhergeladene Kationen zu ersetzen. Von besonderem Interesse als Ausgangsverbindung ist daher TaON [11], das wie ZrO_2 im Baddeleyit-Typ kristallisiert, wobei die Sauerstoff- und Stickstoffanionen sich auf verschiedenen kristallographischen Positionen befinden [14].

Unsere Vermutung lautet, dass die Verbindung TaON - analog zu ZrO_2 - sich durch Einbau von niedervalenten Oxiden (MgO , CaO , Sc_2O_3 und Y_2O_3) im Fluorit-Typ stabilisieren lässt. Weiterhin erwarten wir, dass diese Materialien gemischte Ionenleiter für Oxid- und für Nitridionen sind.

Tab. 1: Bekannte ionisch-kovalente Oxidnitride der frühen Übergangsmetalle

Strukturtyp	Zusammensetzung	Lit.
Perowskit (CaTiO ₃)	CaTaO ₂ N; SrTaO ₂ N; BaTaO ₂ N; LaTaON ₂ ; NdTaON ₂ ; SmTaON ₂ ; EuTa(O,N) ₃ ; GdTaON ₂ ; BaNbO ₂ N;	
	LaNbON ₂ ; LaTiO ₂ N; NdTiO ₂ N	[1]
	Ca _(1-x) La _x TaO _(2-x) N _(1+x)	[3]
	ThTaN ₃	[2]
	LaWO _{0,6} N _{2,4}	[17]
	SrWO _{1,7} N _{1,3} ; LaVO _{3-x} N _x ; x ≤ 0,9	[10]
	M(I) _x La _{2/3} Ta ₂ O _{6-x} N _x ; M(I) = Li, Na	[13]
Fluorit (CaF ₂)	Zr ₇ N ₂ O ₁₁ (β'), ~Zr ₇ N _{3,0} O _{9,5} (β''), Zr ₇ N ₄ O ₈ (β)	[20]
	bzw. Fluorit-verwandt	
	Systeme Mg-Zr-O-N, Ca-Zr-O-N	[21]
	Systeme Y-Zr-O-N, Ta-Zr-O-N	[22], [23]
	System Ce-Zr-O-N	[25]
	Systeme R-W-O-N; R = La...Yb, Y)	[24], [26]
	Y ₂ Ta ₂ (O,N,[]) ₈	[9], [10]
Bixbyit ((Fe,Mn) ₂ O ₃)	Zr ₂ ON ₂ (γ)	[4]
Baddeleyit (ZrO ₂)	TaON, NbON	[11]
	Zr _(x) Ta _(1-x) O _(1+x) N _(1-x) ; 0 ≤ x ≤ 0,28	[12]
Anosovit (Ti ₃ O ₅)	Zr _(x) Ta _(3-x) O _(x) N _(5-x) ; 0 ≤ x ≤ 0,66	[12]
Anatas (TiO ₂)	Ti _x Ta _{1-x} O _{1+x} N _{1-x} ; 0,52 ≤ x ≤ 0,87	[5]
Spinell (MgAl ₂ O ₄)	Mn ₂ (MnTa ₃)O _{2+x} N _{6-x} ; 0 ≤ x ≤ 1	[6]
Scheelit (CaWO ₄)	NdWO ₃ N; SmWO ₃ N; GdWO ₃ N; DyWO ₃ N	[10]
Pyrochlor (Ca ₂ Ta ₂ O ₇)	M(III) ₂ Ta ₂ O ₅ N ₂ ; M(III) = Nd ... Yb, Y	[8], [9]
K ₂ NiF ₄	Ca ₂ TaO ₃ N; Sr ₂ TaO ₃ N; Ba ₂ TaO ₃ N	[7]
Ruddlesden-Popper	Li ₂ LaTa ₂ O ₆ N	[13]

1.1 Aufgabenstellung

Unser besonderes Interesse gilt einer möglichen Stabilisierung von Tantaloxidnitrid (TaON) in der kubischen Fluoritstruktur mittels Dotierung mit niedervalenten Oxiden (MgO, CaO, Sc₂O₃, Y₂O₃). Hierfür soll zunächst ein geeigneter Syntheseweg gefunden werden. Die entstehenden Phasen sollen im Hinblick auf Struktur und elektronische Eigenschaften, insbesondere Ionenleitfähigkeit, charakterisiert werden.

Ebenso soll der Einfluss verschiedener Dotierungen auf Struktur und optische Eigenschaften der Verbindungen Ta₃N₅ und TaON untersucht werden.

Folgende Untersuchungen sollen durchgeführt werden:

- Präparation von neuartigen dotierten Tantaloxidnitriden mit potentiellen Anwendungen z.B. als Stickstoff-Ionenleiter
- Strukturelle Charakterisierung durch Röntgenpulverdiffraktometrie
- Bestimmung der Zusammensetzung durch Heißgasextraktion (N/O-Analyse)
- Untersuchung von möglichen Ordnungsphänomenen im Anionengitter (Sauerstoff, Stickstoff, Leerstellen) durch Neutronenbeugungsmethoden
- Untersuchung des Hochtemperaturverhaltens durch in situ-Hochtemperatur-Röntgenbeugung bzw. Neutronenbeugung und TG/DTA
- Bestimmung der optischen Eigenschaften (Bandlücke) durch UV/VIS-Spektrometrie

Im Anschluss an diese Arbeit sollen im Rahmen einer Kooperation die elektrischen Eigenschaften (Ionenleitfähigkeit) durch Impedanzspektroskopie untersucht werden.

2 Grundlagen

Die in diesem Kapitel dargelegten theoretischen und empirischen Grundlagen sind für die Deutung der experimentellen Befunde in den nachfolgenden Kapiteln Voraussetzung.

2.1 Halbleitende Farbpigmente

Bei Halbleiter-Pigmenten wird die Farbigkeit durch die Absorption von Licht beim Übergang von Elektronen zwischen Valenz- und Leitungsband hervorgerufen. Das Pigment erscheint in der Komplementärfarbe des absorbierten Lichtes. Substanzen mit einer Bandlücke von über ca. 3,0 eV sind Isolatoren und erscheinen weiß. Bei kleiner werdender Bandlücke ändert sich die Farbe über gelb und rot zu schwarz. In **Abb. 1** wird anhand einiger Beispiele die Abhängigkeit der Farbe von der Lage der Absorptionskante im UV/VIS-Absorptionsspektrum veranschaulicht.

Nicht allein die Größe der Bandlücke bestimmt die farbliche Erscheinung eines Halbleiterpigments, sondern der gesamte Verlauf des Absorptionsspektrums im sichtbaren Bereich. Verbindungen mit einer hohen bzw. scharfen Absorptionskante erscheinen in brillanten Farbtönen, während Verbindungen mit niedriger bzw. breiter Absorptionskante in matten Farbtönen erscheinen.

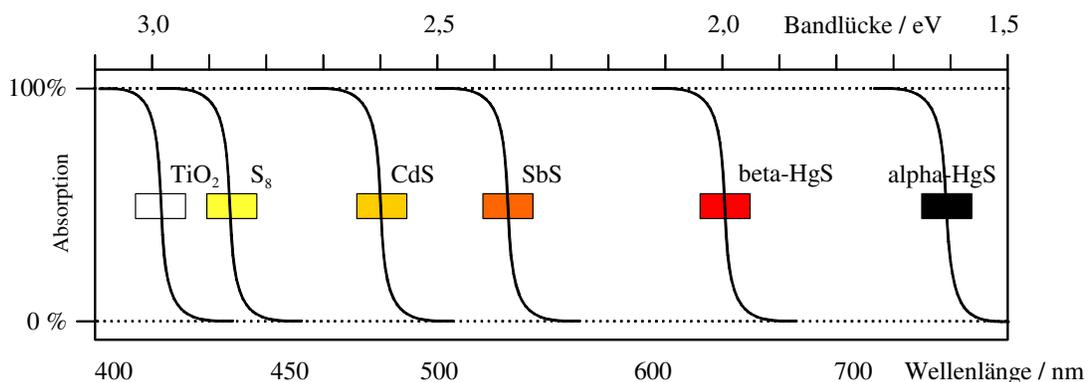


Abb. 1: Schematische Darstellung der Absorptionsspektren einiger Halbleiterpigmente. Die Bandlücke entspricht der Lage der Absorptionskante. [27]

2.1.1 Konzept von Philips, van Vechten und Jorgensen

Nach dem Konzept von Philips [28], van Vechten [29] und Jorgensen [30] ist die Bandlücke eines Halbleiters abhängig von der Differenz der Elektronegativitäten zwischen Kationen und Anionen.

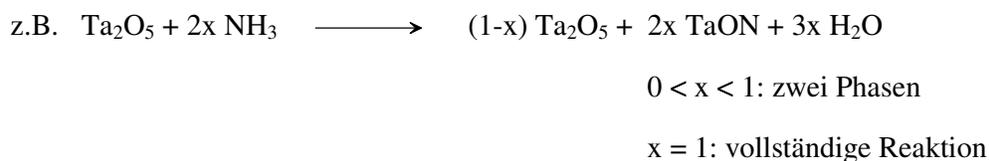
Bei gegebener Kristallstruktur führt ein steigender Anteil an ‚weichen‘ Anionen (z.B. N³⁻, S²⁻, Se²⁻) zu einer Verkleinerung der Bandlücke und damit zur Verschiebung des absorbierten Lichts zu größeren Wellenlängen. Daher erlaubt z.B. die Variation des O/N-Verhältnisses in Oxidnitriden die gezielte Einstellung der Bandlücke.

2.2 Anionensubstitution in Oxiden

Wird in einem Metalloxid ein Teil oder alle Oxidionen durch Nitridionen ersetzt, können unterschiedliche Effekte auftreten. Sie werden hier in drei Gruppen unterteilt:

2.2.1 Bildung einer neuen Kristallstruktur

Der scheinbar triviale Fall, dass beim Austausch eines Teils der Anionen (oder aller Anionen) eine Phase mit einer neuen Struktur entsteht, beruht auf der nur geringen Phasenbreite vieler Verbindungen bezüglich ihrer Anionenzusammensetzung. Das heißt, ein Strukturtyp toleriert nur in geringem Umfang Anionenleerstellen oder Anionen auf Zwischengitterplätzen. Daher tritt bei fortschreitender Anionensubstitution eine wachsende Menge einer neuen Phase mit einer anderen Struktur auf.

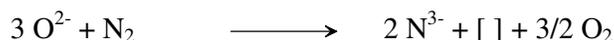


2.2.2 Erzeugung von Anionenleerstellen unter Erhalt des Strukturtyps

Wenn ein Strukturtyp Anionenleerstellen toleriert, dann führt die Substitution eines Teils der Anionen nicht zur Bildung von Phasen mit völlig anderer Struktur. Typisches Beispiel ist die Fluorit-Struktur. In dieser sind sowohl Anionendefizit- als auch Anionenüberschuss-Phasen möglich. Hier existiert eine Phasenbreite von Verbindungen ähnlicher Struktur aber unterschiedlicher Anionenzusammensetzung.



In diesem Beispiel treten im Bereich $0 \leq x \leq 1$ zwar mehrere Phasen auf, deren Strukturen aber alle eng mit der Fluorit-Struktur verwandt sind. Bei $x = 1$ liegt die kubische Bixbyit-Struktur vor. Da beim Stickstoffeinbau die gleiche Kationenladung von weniger Anionen ausgeglichen wird, müssen bei Erhalt des Strukturtyps Plätze im Anionengitter unbesetzt bleiben (Bsp. Fluorit: AX_2 ; 1 Kationenplatz und 2 Anionenplätze).



2.2.3 Gekoppelter Kationen-Anionenaustausch

Im Fall der gekoppelten Kationen-Anionen-Substitution werden in einer gegebenen Struktur (im Beispiel Perowskit) Kationen durch andere Kationen höherer Ladung ersetzt. Die höhere Kationenladung wird im Anionengitter durch Austausch der entsprechenden Menge Oxidionen gegen Nitridionen kompensiert. Der Strukturtyp bleibt erhalten.



$x = 0$: $CaTaO_2N$; gelb

$x = 1$: $LaTaON_2$; rot

In Beispiel a) wird die Verbindung TaON formal durch gekoppelte Kationen-Anionen-Substitution aus der Verbindung ZrO_2 hergeleitet. Beide Verbindungen kristallisieren im gleichen Strukturtyp, jedoch ist die Mischkristallreihe zwischen beiden [12] nicht vollständig. Im Beispiel b) existiert eine vollständige Mischkristallreihe zwischen $CaTaO_2N$ ($x = 0$) und $LaTaON_2$ ($x = 1$).

2.3 Ionenleitende Materialien

Sind in festen Substanzen bewegliche Ladungsträger vorhanden, dann sind sie fähig, elektrischen Strom zu leiten [18]. Je nach Art der Ladungsträger bezeichnet man ein Material als elektronischen Leiter (Elektronen, Elektronenlöcher) oder Ionenleiter (Kationen oder Anionen). Auch die Kombination beider Eigenschaften in gemischten Leitern ist möglich. Die Leitfähigkeit von Ionenleitern liegt mit 10^{-5} bis 10^0 S/cm im Bereich derer von elektronischen Halbleitern. Sie wächst mit steigender Temperatur. Bei ionischen Leitfähigkeiten von über 10^{-2} S/cm spricht man von schnellen Ionenleitern. Die Leitfähigkeit von letzteren reicht an starke flüssige Elektrolyte heran.

Von besonderem Interesse für diese Arbeit sind die Sauerstoff-Ionenleiter. Sie sind der Ausgangspunkt für die Entwicklung der von uns angestrebten Stickstoff-Ionenleiter bzw. gemischten Sauerstoff- und Stickstoff-Ionenleiter. Die erste bedeutendere Erfindung, die sich eines Festelektrolyten bedient ist die von Walther Herrmann Nernst 1897 entwickelte Nernst-Lampe. Sie enthält yttriumstabilisiertes Zirconiumdioxid (YSZ) als Elektrolyt. Als besonders günstig wurde die Zusammensetzung 15% Y_2O_3 / 85% ZrO_2 erkannt. Als Elektrolyt stellt die „Nernst-Masse“ auch heute noch die Basis für die in der stationären Energieerzeugung viel versprechende Hochtemperaturbrennstoffzelle (SOFC, Solid Oxide Fuel Cell) dar. Auch die in Abgaskatalysatoren als Sauerstoffsensoren eingesetzte Lambdasonde verwendet eine Membran aus YSZ.

Die Fluorit-Struktur ist besonders günstig für Anionenleiter. Voraussetzung für die Leitfähigkeit ist der Einbau von niedervalenten Kationen. Dadurch werden Leerstellen im Anionengitter erzeugt.



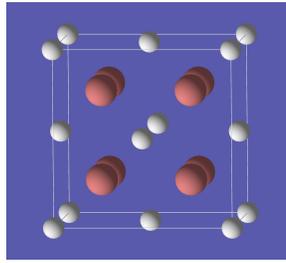


Abb. 2: Elementarzelle der kubischen Fluorit-Struktur. grau: Kationen, rot: Anionen

Durch die Symmetrie der Elementarzelle (**Abb. 2**) bedingt muss ein Anion beim Sprung auf eine benachbarte Anionenleerstelle keine besonders engen Stellen passieren. Die Aktivierungsenergie für diesen Vorgang ist daher relativ niedrig, ca. 1 eV. Da die Zahl der Leerstellen im Vergleich zur Zahl der Anionen gering ist, kann ein Anion in der Regel nicht mehrere Sprünge in Folge ausführen. Die Anionenleerstellen fungieren als bewegliche Ladungsträger im Kristall. Die ionische Leitfähigkeit von Ionenleitern zeigt ein Maximum bei einer bestimmten Leerstellenkonzentration, z.B. bei ca. 5% für yttriumstabilisiertes Zirconiumdioxid (**Abb. 3**). Bei geringerer Leerstellenkonzentration nimmt die Leitfähigkeit aufgrund der sinkenden Zahl von Ladungsträgern ab; bei höherer Leerstellenkonzentration bilden sich Defektassoziate und Leerstellenordnungen aus, wodurch die Beweglichkeit der Ladungsträger sinkt.

Ionenleiter mit kubischen Strukturen sind dreidimensionale Leiter. Die Ladungsträger sind in allen drei Raumrichtungen beweglich. In diese Kategorie fallen auch Verbindungen mit Perowskit-Struktur, z.B. LSGM ($\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_{(x)}\text{Ga}_{(1-y)}\text{Mg}_{(y)}\text{O}_{(3-1/2x-1/2y)}$) oder LaCoO_3 , ein gemischter elektronisch/ionischer Leiter.

Mit Erhöhung der Temperatur steigt die ionische Leitfähigkeit. Die Temperaturabhängigkeit der Ionenleitfähigkeit wird durch die Arrhenius-Gleichung ausgedrückt:

$$\sigma = A \cdot \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (2.1)$$

σ : ionische Leitfähigkeit

A: „Frequenzfaktor“

E: Aktivierungsenergie

R: Gaskonstante

T: Temperatur in Kelvin

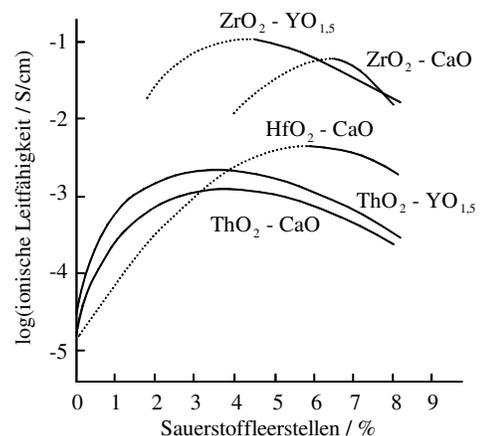


Abb. 3: Einfluss der Sauerstoffleerstellenkonzentration auf die ionische Leitfähigkeit bei ca. 1000°C [31]

2.4 Polymorphie von TiO₂

Titandioxid tritt als Mineral in der Natur in den drei Modifikationen Rutil, Anatas und (selten) Brookit auf. In allen drei Strukturen ist ein Ti-Atom oktaedrisch von O-Atomen umgeben. Beim Anatas ist jedes Oktaeder mit 4, beim Brookit mit 3 und beim Rutil mit 2 Nachbaroktaedern kantenverknüpft. In dieser Reihenfolge steigt auch ihre Dichte. Anatas und Brookit sind metastabile Modifikationen von TiO₂. Die thermodynamisch stabile Modifikation von TiO₂ ist Rutil. Es existieren noch mehrere Hochdruck-Modifikationen, die wichtigste davon ist TiO₂-II (α -PbO₂-Struktur).

Bei ca. 500°C wandelt sich Anatas irreversibel in Rutil um (z.B. [32]). Die Kristallitgröße des Anatas sowie Verunreinigungen haben dabei einen starken Einfluss auf die Umwandlungstemperatur. Die Phasenumwandlung vom Anatas zum Rutil läuft auch druckinduziert ab (**Abb. 4**) (z.B. [33], [34]), z.B. bei längerer Behandlung in einer Kugelmühle. Dabei wurde das Auftreten von Brookit als Zwischenprodukt beobachtet [35].

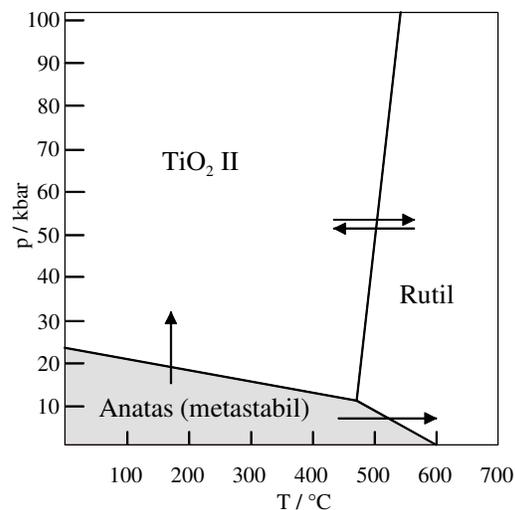
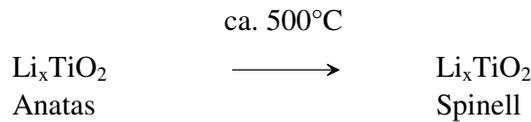


Abb. 4: p-T-Diagramm von TiO₂ ausgehend von Anatas

Titandioxid findet in der Rutil- und Anatas-Form als Weißpigment in großem Maßstab technische Anwendung.

Eine weitere Eigenschaft von Anatas ist die Möglichkeit einer reversiblen Intercalation von Li⁺-Ionen bei elektrochemischer Reduktion (z.B. [36]). Die Anatas-Struktur enthält Kanäle entlang der kristallographischen *a*- und *b*-Achsen, durch welche sich Li⁺-Ionen leicht bewegen können. Anatas ist daher ein mögliches Material für Li-Intercalationselektroden.

Die intercalierten Anatas-Verbindungen Li_xTiO₂ weisen eine orthorhombisch verzerrte Symmetrie auf (Raumgruppe *Imma*). Sie wandeln sich bei ca. 500°C zur Spinell-Struktur um [37].

**Tab. 2:** Kristallographische Daten von Anatas, Brookit und Rutil

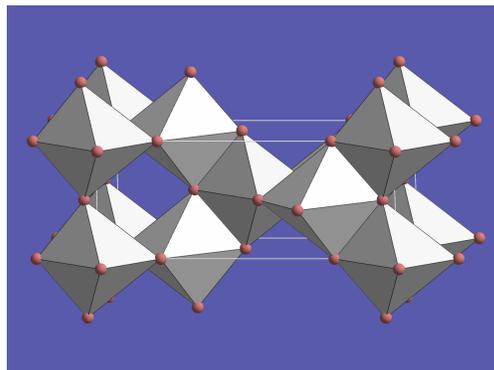
Anatas	Brookit	Rutil
Raumgruppe: $I4_1/amd$	Raumgruppe: $Pbca$	Raumgruppe: $P4_2/mnm$
tetragonal	orthorhombisch	tetragonal
$a = 378,5 \text{ pm}$	$a = 918,4 \text{ pm}$	$a = 459,47 \text{ pm}$
$c = 951,2 \text{ pm}$	$b = 544,7 \text{ pm}$	$c = 295,87 \text{ pm}$
$c/a = 2,51$	$c = 514,5 \text{ pm}$	
$Z = 4$	$Z = 8$	$Z = 2$
Dichte: $\rho = 3,89 \text{ g/cm}^3$	Dichte: $\rho = 4,12 \text{ g/cm}^3$	Dichte: $\rho = 4,25 \text{ g/cm}^3$

2.4.1 Weitere Verbindungen mit Anatas-Struktur

Außer der natürlich vorkommenden Anatas-Modifikation von TiO₂ sind noch weitere Titan-Verbindungen bekannt, die sich alle formal aus TiO₂ durch verschiedene Substitutionen ableiten (**Tab. 3**). Eine fast unüberschaubare Zahl von Veröffentlichungen zum Thema TiO₂ und seinen Modifikationen wurde bis in die Gegenwart publiziert. Unter anderem werden bis heute Kationen- (z.B. [38]) und Anionendotierungen (z.B. [39]) von Anatas und deren Effekte auf die Temperatur der Phasenumwandlung zum Rutil und auf die elektronischen Eigenschaften in zahlreichen Studien untersucht.

Durch Substitution der Anionen nach der Gleichung $2 \text{O}^{2-} = \text{N}^{3-} + \text{F}^-$ erhält man die hell- bis olivgrüne Verbindung TiNF [40]. Durch gekoppelte Kationen- / Anionen- Substitution entstehen die olivgrünen Verbindungen $\text{Ti}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_{1+x}\text{N}_{1-x}$, $0,52 \leq x \leq 0,87$ [5]. In der Verbindung LiUN₂ [41] entspricht das UN₂⁻-Teilgitter genau der Anatas-Struktur.

Charakteristisch für Anatas-verwandte Verbindungen ist ein c/a -Verhältnis von ca. 2,5.

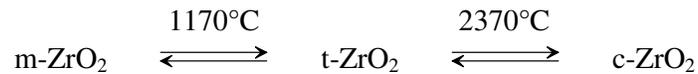
**Abb. 5:** Elementarzelle von Anatas mit ergänzten Ti⁴⁺-Koordinationspolyedern

Tab. 3: Verbindungen mit Anatas-Struktur

Verbindungen mit Anatas-Struktur	
TiO ₂	
z.B. Ti _{1-x} Sn _x O ₂ , x ≤ 0,15 (Kationensubstituiertes TiO ₂)	[38]
TiNF	[40]
Ti _x Ta _{1-x} O _{1+x} N _{1-x} , 0,52 ≤ x ≤ 0,87	[5]
LiUN ₂ (UN ₂ ⁻ entspricht Anatas)	[41]

2.5 Polymorphie von ZrO₂

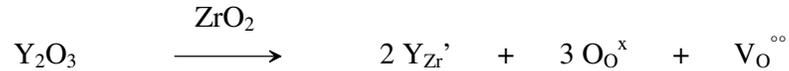
Zirkoniumdioxid tritt in der Natur als Mineral Zirkonerde (Baddeleyit) auf. Bei 1170°C wandelt sich die monokline Baddeleyit-Struktur reversibel in eine tetragonal verzerrte Fluorit-Struktur und bei 2370°C in die kubische Fluorit-Struktur um. Mit der Phasenumwandlung ist eine sprungartige Dichteänderung verbunden, weshalb ZrO₂ in dieser Form nicht als technische Keramik geeignet ist.

**Tab. 4:** Kristallographische Daten der Modifikationen von ZrO₂

m-ZrO ₂	t-ZrO ₂	c-ZrO ₂
Raumgruppe: <i>P2₁/a</i>	Raumgruppe: <i>P4₂/nmc</i>	Raumgruppe: <i>Fm$\bar{3}m$</i>
monoklin	tetragonal	kubisch
<i>a</i> = 531,29 pm	<i>a</i> = 359,84 pm	<i>a</i> = 462 pm
<i>b</i> = 521,25 pm	<i>c</i> = 515,2 pm	
<i>c</i> = 514,71 pm		
<i>β</i> = 99,2°		
<i>Z</i> = 4	<i>Z</i> = 2	<i>Z</i> = 4
Dichte: <i>ρ</i> = 5,83 g/cm ³	Dichte: <i>ρ</i> = 6,1 g/cm ³	Dichte: <i>ρ</i> = 7,22 g/cm ³

2.5.1 Stabilisierung durch Kationensubstitution

Die höhersymmetrischen Hochtemperaturphasen von ZrO₂ lassen sich bei Raumtemperatur stabilisieren durch Dotierung von ZrO₂ mit niedervalenten Oxiden (MgO, CaO, Sc₂O₃, Y₂O₃), so dass sie auch bei Raumtemperatur in der kubischen oder tetragonal verzerrten Fluorit-Struktur vorliegen. Im Anionengitter entstehen dabei Leerstellen. Zusätzlichen Einfluss hat der größere Radius dieser Ionen im Vergleich zu Zr⁴⁺. Dadurch wird die Erhöhung der Koordinationszahl des Kations von 7 auf 8 begünstigt.



Bei Gehalten von über 10 mol-% MgO, 14 mol-% CaO bzw. 8 mol-% Y₂O₃ verschwindet die monokline Phase und es entsteht die tetragonale und die kubische Phase, welche beide für technische Anwendungen wertvoll sind.

Die tetragonale Phase (z.B. Y-TZP) findet Anwendung als Strukturkeramik z.B. in künstlichen Gelenken. Die kubische Phase (z.B. YSZ-15) wird als technische Keramik für höchste thermische und mechanische Beanspruchung sowie als sauerstoffionenleitende Membran (siehe 2.3) in Brennstoffzellen und Sauerstoffsensoren verwendet.

2.5.2 Stabilisierung durch Anionensubstitution

Aus ZrO₂ lassen sich Fluorit-verwandte Phasen auch durch Substitution von Oxidionen durch höhervalente Nitridionen erhalten. Wie bei der Dotierung mit niedervalenten Oxiden, entstehen hierbei Leerstellen im Anionengitter.



Im System Zr-O-N lässt sich mit zunehmendem Stickstoffgehalt jedoch nicht der ideale Fluorit-Typ mit statistisch verteilten Leerstellen erhalten, sondern die Fluorit-verwandten Phasen Zr₇N₂O₁₁ (β'-Phase), ~Zr₇N_{3,0}O_{9,5} (β''-Phase), Zr₇N₄O₈ (β-Phase) [20], Zr₂ON₂ (γ-Phase, Bixbyit-Typ) [4], sowie als Endglied der Reihe Zr₃N₄ [42].

2.5.3 Stabilisierung durch Kombination von Kationen- und Anionen-substitution

Dotierung mit niedervalenten Oxiden und Dotierung mit Stickstoff wirken additiv, da in beiden Fällen Anionenleerstellen entstehen. In den Systemen Mg-Zr-O-N, Ca-Zr-O-N und Y-Zr-O-N lassen sich schon ab einem Anteil von 4% Mg, Ca bzw. Y an den Gesamtkationen Präparate ohne monokline Phase erhalten ([21], [22]).

Die Beweglichkeit von Nitridionen im Kristallgitter dieser Phasen, sowie der elektrochemische Einbau von Stickstoff aus der Gasphase wurden nachgewiesen. Bedingt durch die höhere Ladung des Nitridions liegt die Aktivierungsenergie für die Migration mit 2 eV höher als jene von O²⁻ in YSZ (0,8 bis 1,3 eV) [43].

2.6 Überstrukturen zum Fluorit-Typ

Die Strukturtypen Bixbyit (Mineral (Fe,Mn)₂O₃) und Fluorit (Mineral CaF₂) stehen in einer Beziehung zueinander, in der Weise dass die Bixbyit-Struktur (Raumgruppe $1a\bar{3}$) eine 2x2x2-Überstruktur (doppelte Seitenlänge der Elementarzelle) der Fluorit-Struktur ist. Ein Teil der Kationen (8*b*) besetzt Lagen die mit denen im Fluorit-Typ übereinstimmen. Die restlichen Kationen (24*d*) sind leicht verschoben. Die Anionenleerstellen sind geordnet und liegen auf den 16*c*-Positionen. Es existieren Systeme, in denen eine Phasenbreite zwischen einem Anfangsglied A₂X₃ mit Bixbyit-Struktur und einem Endglied AX₂ mit Fluorit-Struktur besteht.

Als Beispiel sollen die nichtstöchiometrischen Urannitride [44] UN_{1,5+x} genannt werden: α-U₂N₃ liegt im Bixbyit-Typ vor [45]. In U₂N_{3,48} (~A₄X₇) wird die zweite vorhandene Anionenposition (16*c*) in der Bixbyit-Struktur etwa zur Hälfte besetzt. Die Atompositionen weichen hier schon weniger weit von denen im Fluorit-Typ ab. UN_{2,0} kristallisiert im Fluorit-Typ. Neben den kubischen Phasen existieren noch die hexagonale Phase β-U₂N₃ [46] und trigonal/rhomboedrische Fluorit-Phasen im Bereich zwischen U₂N_{3,5} und UN₂.

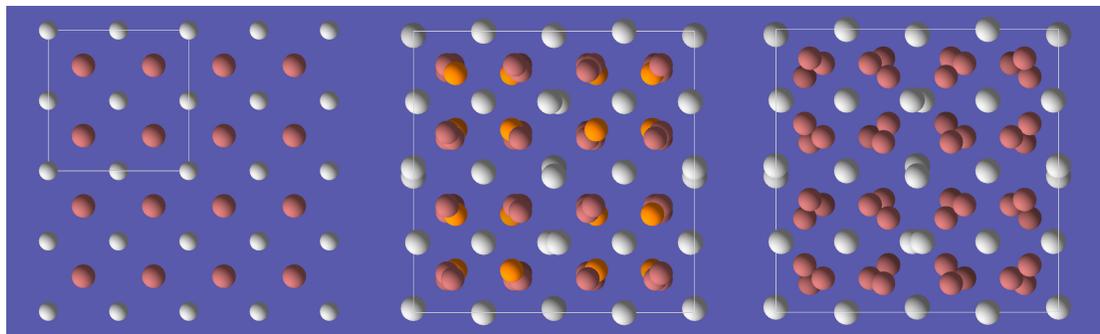


Abb. 6: links: UN₂ (Fluorit-Typ), Mitte: U₂N_{3,48} (Bixbyit-Struktur mit halbbesetzter 16*c*-Position, hellere N-Atome), rechts: α-U₂N₃ (Bixbyit-Typ)

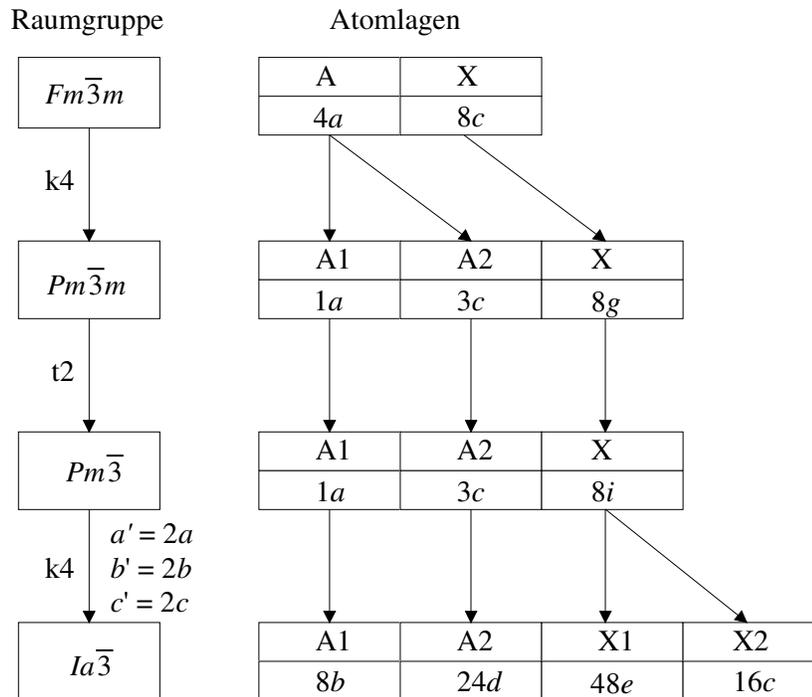


Abb. 7: Gruppe-Untergruppe-Beziehung zwischen $Fm\bar{3}m$ und $Ia\bar{3}$ [47]

Eine weitere Ordnungsvariante des Fluorit-Typs ist die Pyrochlor-Struktur (Raumgruppe $Fd\bar{3}m$). Die Raumgruppen $Fm\bar{3}m$ und $Fd\bar{3}m$ enthalten jeweils 192 Symmetrieelemente und stehen in keiner Gruppe-Untergruppe-Beziehung zueinander. Die Kationenlagen der Pyrochlor-Struktur (16c und 16d) sind nicht aus den Positionen die dem Fluorit-Typ entsprechen verschoben wie es beim Bixbyit-Typ der Fall ist, sondern werden in geordneter Weise von den beiden Kationensorten besetzt (**Abb. 8**). Die Anionen sind teilweise auf den Positionen der Fluorit-Struktur (8b) und teilweise verschoben (48f).

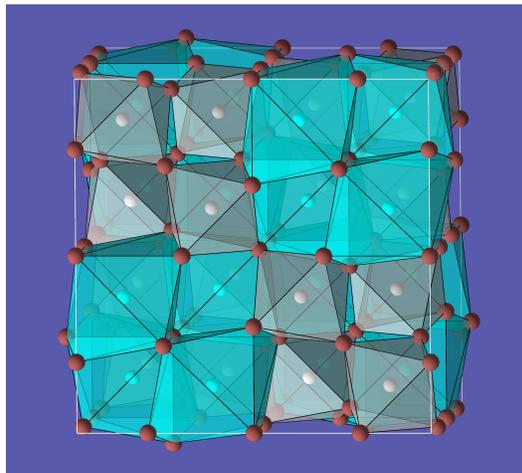


Abb. 8: Pyrochlor-Struktur ($Ca_2Ta_2O_7$)

2.7 Tantaloxidnitrid TaON und Tantalnitrid Ta₃N₅

Tantaloxidnitrid TaON ([11], [48]) kristallisiert im Baddeleyit-Strukturtyp analog zu ZrO₂. Ein Kation ist in diesem Typ jeweils von sieben Anionen koordiniert. Beim TaON sind dies 4 Nitridionen und 3 Oxidionen (**Abb. 9**). Die Anionen liegen geordnet in zwei verschiedenen Schichten vor. Durch Anwendung der elektrostatischen Valenzregel ergibt sich diese Anionenordnung. Sie wurde durch Neutronenbeugungsmessungen experimentell bestätigt [14]. Die Abbildung lässt zudem die Verwandtschaft mit der Fluorit-Struktur erkennen. Eine Phasenumwandlung von der Baddeleyit- zur Fluorit-Struktur erfolgt displaziv, d.h. diffusionslos durch geringfügige Verschiebung der Atome. Eine Umwandlung zur tetragonalen oder kubischen Phase bei höheren Temperaturen wurde bei TaON bis jetzt nicht beobachtet. Durch die relativ niedrige Zersetzungstemperatur sind hier Grenzen gesetzt. Mittels theoretischer Methoden wurde eine Hochdruck-Phasenumwandlung bei ca. 31 GPa zur Cotunnit-Struktur mit neunfach koordinierten Kationen vorausgesagt [49].

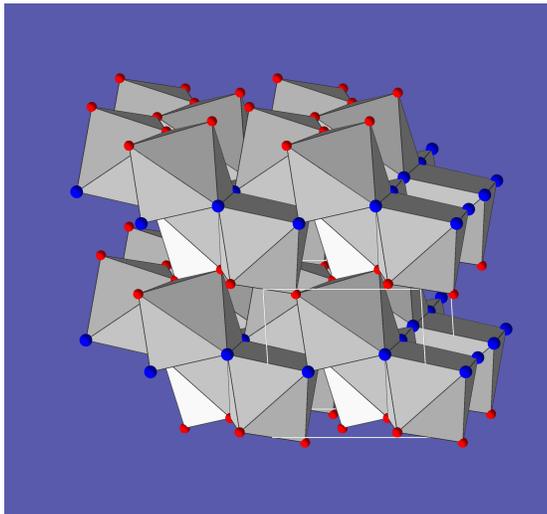


Abb. 9: Achtefache Elementarzelle von TaON; rot: O²⁻, blau: N³⁻

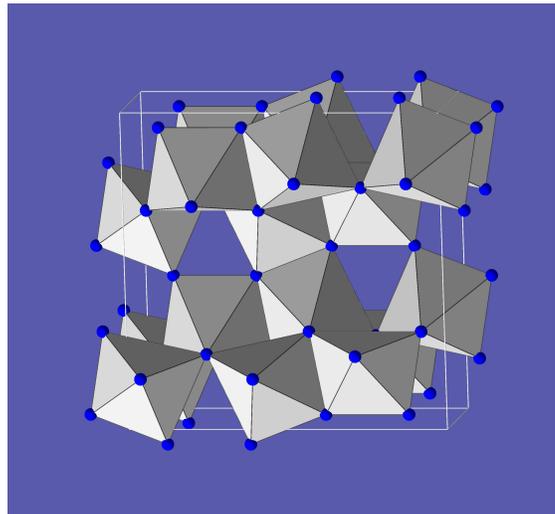


Abb. 10: Elementarzelle von Ta₃N₅

TaON wird durch Ammonolyse von (farblosem) Ta₂O₅ als olivgrünes bis gelbgrünes Pulver erhalten. Der grüne Farbton von TaON steht nicht im Einklang mit der Theorie, nach der es als Halbleiter mit einer Bandlücke von ca. 2,4 eV [50] – dies entspricht einer Absorptionskante von ca. 520 nm – gelb sein sollte. Dies ist möglicherweise einer Verunreinigung des zur Synthese verwendeten Ta₂O₅ durch z.B. Nb₂O₅ zuzuschreiben. Dieses würde bei der Ammonolyse reduziert werden und zu einem schwarzen Farbanteil führen, der zusammen mit der gelben Farbe von TaON zu einem olivgrünen Farbeindruck führt. Bei einer kurzen Behandlung an Luft bei ca. 800°C erhält TaON seine theoriegemäße hellgelbe Farbe [51].

Durch Hydrolyse von Ta₂N₃Cl soll sich eine ziegelrote TaON-Phase bilden, die sich unter Inertgas bei 840°C in grünes TaON umwandelt. [52]. Dies konnte bisher nicht bestätigt werden [11]. Die Existenz einer hexagonalen Modifikation von TaON wurde eindeutig widerlegt [53].

Tab. 5: Kristallographische Daten von TaON und Ta₃N₅

TaON	Ta ₃ N ₅
Strukturtyp: Baddeleyit (ZrO ₂)	Strukturtyp: Anosovit (Ti ₃ O ₅)
Raumgruppe: <i>P2₁/m</i> (monoklin)	Raumgruppe: <i>Cmcm</i> (orthorhombisch)
$a = 495,81$ pm	$a = 388,6$ pm
$b = 502,67$ pm	$b = 1021,2$ pm
$c = 517,52$ pm	$c = 1026,2$ pm
$\beta = 99,64^\circ$	
$Z = 4$	$Z = 4$
Dichte: $\rho = 11,02$ g/cm ³	Dichte: $\rho = 9,85$ g/cm ³

Ta₃N₅ ([54], [55]) kristallisiert im Anosovit-Typ (Ti₃O₅). Es wird durch Ammonolyse von Ta₂O₅ als ziegelrotes Pulver erhalten. Ta₃N₅ ist ein Halbleiter mit einer Bandlücke von 2,1 eV. Die Absorptionskante liegt bei ca. 600 nm.

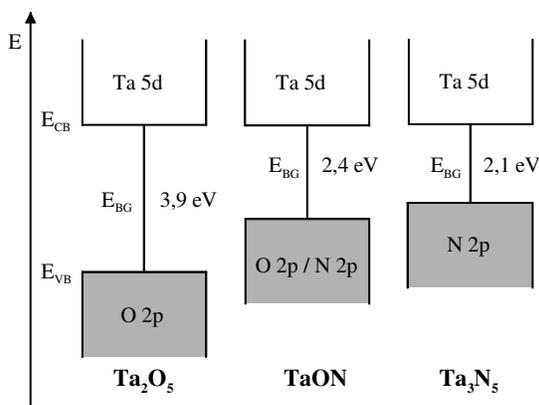


Abb. 11: Schematische Bandstrukturen von Ta₂O₅, TaON und Ta₃N₅ [56]

Der obere Bereich des Valenzbandes besteht aus den 2p-Orbitalen von O bzw. N, der untere Bereich des Leitungsbandes aus den 5d-Orbitalen von Ta. Die absoluten Energien von Valenzband und Leitungsband (**Abb. 11**) lassen sich z.B. durch UPS (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy) und durch elektrochemische Messungen bestimmen [56]. TaON und Ta₃N₅ werden seit kurzer Zeit im Hinblick auf ihre Eigenschaften als Photokatalysatoren mit hoher Quantenausbeute zur H₂O-Spaltung mit Sonnenlicht untersucht [57]. Auch als Dielektrika in der Mikroelektronik sind die beiden Verbindungen interessant (z.B. [58]), da sie besonders hohe Dielektrizitätskonstanten aufweisen.

2.8 Radiengesetze

2.8.1 Kompatibilität von Dotierionen zum Wirtsgitter

Baut man fremde Kationen oder Anionen ins Gitter einer bestimmten Substanz ein, so nehmen diese die ihrer Größe und chemischen Ähnlichkeit entsprechenden Plätze im Wirtsgitter ein. Ob der Einbau einer Ionensorte möglich ist und wo er stattfindet, kann anhand einfacher Faustregeln beurteilt werden, solange sich die Kristallstruktur dabei nicht verändert. Folgende Größen haben einen entscheidenden Einfluss [31]:

1. Ionenradius – Wenn sich der Ionenradius des Substituenten um weniger als ca. 20% von den Ionen des Wirtsgitters unterscheidet, kann er leicht eingebaut werden.
2. Ionenwertigkeit – Ionen mit ähnlicher Ladung lassen sich leichter einbauen als Ionen mit stark abweichender Ladung.
3. Chemische Ähnlichkeit – Die Substitution wird durch die chemische Ähnlichkeit, z.B. ähnliche Elektronegativitäten, erleichtert.

2.8.2 Radienverhältnis und Strukturtyp

Das Radienverhältnis von Anionen und Kationen hat einen wesentlichen Einfluss darauf, in welchem Strukturtyp eine Verbindung kristallisiert. Verbindungen mit AX_2 -Stöchiometrie sollten bei Radienquotienten von $0,414 \leq r(A)/r(X) \leq 0,732$ in Strukturtypen mit 6-fach koordinierten Kationen (z.B. Rutil) vorliegen. Bei Radienquotienten $r(A)/r(X) \geq 0,732$ sollten die Kationen 8-fach koordiniert sein (z.B. Fluorit). Diese exakten Grenzwerte ergeben sich aus geometrischen Berechnungen. Diese Regel ist nicht streng anzuwenden. Dies wird klar wenn man bedenkt, dass Ionenradien je nach der Kristallstruktur stark variieren und dass die Regel z.B. nicht das Auftreten der Koordinationszahl 7 (z.B. in Baddeleyit) berücksichtigt (**Tab. 7**). Ebenfalls werden keine kovalenten Bindungsanteile berücksichtigt. In **Tab. 7** wird deutlich, dass die Regel für (Oxid-)Fluoride zutrifft, während z.B. UN_2 in Fluorit-Struktur kristallisiert, obwohl unter Verwendung der Shannon-Ionenradien ein Radienquotient von 0,59 berechnet wird.

Tab. 6: Radienverhältnisse bei verschiedenen Dotierungen. Grundlage der Berechnung sind die Shannon-Ionenradien [59] bei Koordinationszahl 6.

r(B)/r(A)		B, r(B)						
		Ti ⁴⁺	Ta ⁵⁺	Zr ⁴⁺	Mg ²⁺	Sc ³⁺	Y ³⁺	Ca ²⁺
		62 pm	64 pm	72 pm	72 pm	75 pm	90 pm	100 pm
A	Zr ⁴⁺	0,86	0,89	1	1,00	1,04	1,25	1,39
	Ta ⁵⁺	0,97	1	1,13	1,13	1,17	1,41	1,56

Tab. 7: Radienquotienten einiger AX₂-Verbindungen

Strukturtyp	(Oxid-)		(Oxid-)			
	Fluoride	r(A)/r(X)	Oxide	r(A)/r(X)	Nitride	r(A)/r(X)
Rutil	MgF ₂	0,55	TiO ₂	0,44	-	-
Baddeleyit	ScOF	0,60	ZrO ₂	0,57	TaON	0,49
Fluorit	CaF ₂	0,85	CeO ₂	0,70	UN ₂	0,59

(ZrNF: Baddeleyit, r(A)/r(X) = 0,57)

2.9 Pulverdiffraktometrie

2.9.1 Datensammlung

Alle Beugungsmethoden machen sich die Beugung von Wellen unterschiedlicher Art an Kristallgittern zunutze. Aus der Bragg'schen Gleichung ergeben sich die Winkel, unter denen Intensitätsmaxima durch konstruktive Interferenz der Sekundärwellen auftreten:

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (2.2)$$

d: Abstand der Netzebenen im Kristall

θ : Beugungswinkel

n: ganze Zahl

λ : Wellenlänge der Strahlung

Liegt die zu untersuchende Probe in Form eines Pulvers vor, was für keramische Materialien typisch ist, dann wird Pulverdiffraktometrie eingesetzt.

2.9.1.1 Röntgenbeugung

Röntgendiffraktometrie ist die Standardmethode zur routinemäßigen Untersuchung von kristallinen Proben. Als Strahlungsquelle dienen typischerweise Röntgenröhren mit einer Anode aus Kupfer ($K_{\alpha 1}$: $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) oder Molybdän ($K_{\alpha 1}$: $\lambda = 0,7093 \text{ \AA}$). Für eine Messung sind Probenmengen von nur einigen mg erforderlich. Der Verlauf der Formfaktoren mit der Ordnungszahl (**Abb. 12**) ist linear. Im Periodensystem benachbarte Elemente lassen sich nicht durch Röntgenbeugung unterscheiden, da sich ihre Formfaktoren zu gering unterscheiden.

2.9.1.2 Neutronenbeugung

Bei Neutronenbeugungsmessungen wird Neutronenstrahlung eingesetzt, die ebenfalls Welleneigenschaften besitzt und daher an Kristallgittern gebeugt wird; die Wellenlänge der Strahlung ergibt sich nach der De Broglie-Beziehung aus dem Impuls der Teilchen. Im Unterschied zu Röntgenstrahlen, die von den Elektronenhüllen der Atome gebeugt werden, findet die Wechselwirkung von Neutronen mit den Atomkernen und mit den magnetischen Momenten der Elektronen statt. Die Streulänge eines Elementes für Neutronen steigt nicht kontinuierlich mit der Ordnungszahl, sondern zeigt keine systematische Abhängigkeit von der Ordnungszahl (**Abb. 12**). Im Periodensystem benachbarte Elemente lassen sich daher durch Neutronenbeugung unterscheiden. Die Streulängen von leichten Elementen wie Wasserstoff sind bei der Neutronenbeugung ausreichend groß, so dass auch sie sich lokalisieren lassen. Weiterhin ist es möglich, die magnetischen Eigenschaften von Materialien zu untersuchen.

Ein Nachteil der Neutronenbeugung sind die im Vergleich zur Röntgenbeugung geringen Streuamplituden. Dadurch bedingt und durch den geringen Neutronenfluss der bis heute verfügbaren Neutronenquellen sind Probenvolumina von mehreren Kubikzentimetern und Messzeiten von mehreren Stunden erforderlich.

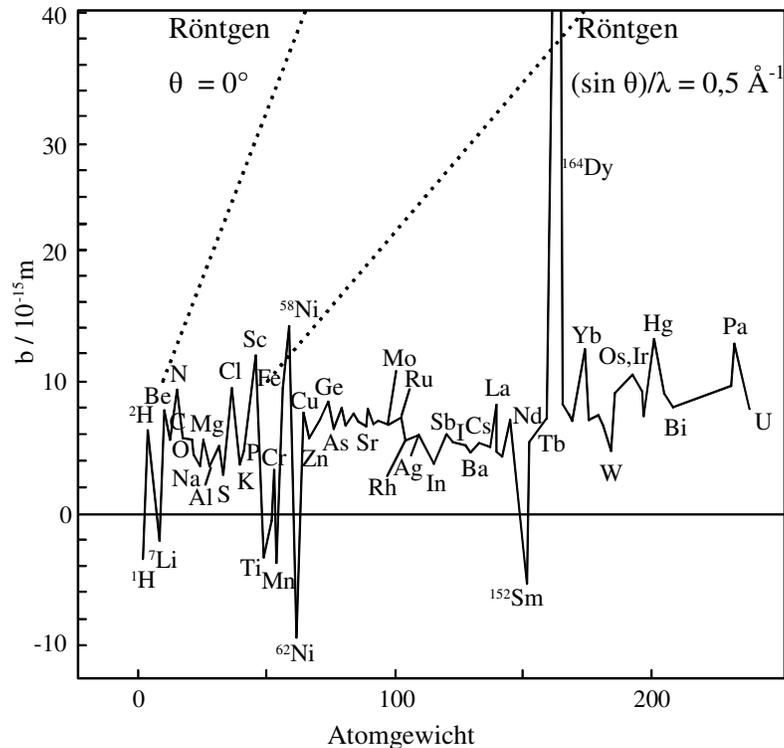


Abb. 12: Neutronenstreuflängen der Elemente des Periodensystems [60]. Zum Vergleich sind die Streuamplituden der Röntgenbeugung eingezeichnet.

2.9.2 Auswertung

Die Aufklärung von unbekanntem Kristallstrukturen bis zu einer bestimmten Komplexität ist aus Pulverbeugungsdaten möglich, war aber im Rahmen dieser Arbeit nicht notwendig. In vielen Fällen lassen sich auch die Strukturen neuartiger Substanzen aus bekannten Strukturen ableiten. Aus den Datenbanken ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) und JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) wird eine Verbindung ausgewählt, deren Röntgenreflexe weitgehende Ähnlichkeit mit der Messung zeigen. Von diesem Strukturvorschlag ausgehend wird durch Anpassung der Strukturparameter die Kristallstruktur der untersuchten Verbindung gefunden.

Die Richtigkeit eines Strukturmodells wird beurteilt anhand der Übereinstimmung des daraus berechneten Beugungsdiagramms ($y_i(\text{calc})$) mit dem gemessenen Diffraktogramm ($y_i(\text{obs})$). Die Werte R_p und R_{wp} geben ein Maß für die Übereinstimmung.

$$R_p = \frac{\sum |y_i(\text{obs}) - y_i(\text{calc})|}{\sum y_i(\text{obs})} \quad (2.3)$$

y = Intensität

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum w_i (y_i(\text{obs}) - y_i(\text{calc}))^2}{\sum w_i (y_i(\text{obs}))^2}} \quad (2.4)$$

w = statistisches Gewicht

Durch die Statistik der Messung bedingt (Rauschen) wird der R-Wert selbst bei einem genau richtigen Strukturmodell nicht Null, sondern kann sich nur einem erwarteten Wert R_{exp} annähern.

$$R_{\text{exp}} = \sqrt{\frac{(N - P + C)}{\sum w_i y_{oi}^2}} \quad (2.5)$$

N = Anzahl der Reflexe

P = Anzahl der Parameter

C = Anzahl der Parameterverknüpfungen

Der Vergleich von R_{wp} und R_{exp} liefert den Wert S (goodness of fit). Bei guten Strukturmodellen liegt er unter 2.

$$S = \frac{R_{wp}}{R_{\text{exp}}} \quad (2.6)$$

2.9.2.1 Rietveld-Methode

Die Rietveld-Methode ([61], [62], [63]) erlaubt die maximale Ausnutzung des Informationsgehaltes einer Messung, da nicht nur die Reflexintensitäten, sondern die vollständigen Profile angepasst werden. Die Information von sich überlagernden Reflexen kann noch bis zu einem hohen Grad genutzt werden. Rietveld-Programmpakete ermöglichen die automatische Minimierung der R-Werte durch Variation der vom Benutzer freigegebenen Parameter in kleinen Schritten. Dieses Verfahren wird Rietveld-Verfeinerung genannt. Die Rietveld-Verfeinerungen in dieser Arbeit wurden mit dem Programm FULLPROF 2000 [64] ausgeführt.

2.9.2.2 Quantitative Phasenanalyse

In mehrphasigen Proben ist die quantitative Bestimmung der Phasenanteile möglich, wenn die Strukturen aller Phasen bekannt sind. Es wird eine Profilanpassung mit je einem Strukturmodell für jede Phase durchgeführt. Hierzu dient das Programm POWDER CELL 2.4. Die Ergebnisse werden in Volumen-% angegeben. Das Programm gibt keine Fehler zu den berechneten Werten aus, daher werden die Fehlerbalken in den betreffenden Diagrammen in dieser Arbeit weggelassen. Die Phasenanalyse mit leistungsfähiger Software wie FULLPROF 2000 [64] erwies sich als für diesen Zweck nicht lohnend.

Die untersuchten Verbindungen weisen teilweise eine erhebliche Phasenbreite auf, wobei die Stöchiometrie bei gleich bleibendem Strukturtyp stark variiert. Daher ist die Angabe der Phasenanteile in Volumen-% sinnvoller als eine Angabe in Masse-%. Bei letzterer Angabe müssten die molaren Massen der Verbindungen mit eingerechnet werden, die ja durch die Phasenbreite nicht genau bekannt sind.

2.9.2.3 Kristallitgröße

Unterschreiten die Kristallite einer Probe die Größe von etwa 100 nm, dann wird eine Verbreiterung der Röntgenreflexe beobachtet. Nach der Scherrer-Gleichung lässt sich die durchschnittliche Größe der Kristallite berechnen:

$$D = \frac{1,04\lambda}{[B - b]\cos\theta} \quad (2.7)$$

λ = Wellenlänge der Röntgenstrahlung

B = gemessene Halbwertsbreite

b = auflösungsbedingte Halbwertsbreite

3 Experimenteller Teil

3.1 Präparative Methoden und Geräte

3.1.1 Darstellung von Mischoxiden nach der Citrat-Methode

Es wurde eine Methode entwickelt, die es ermöglicht Mischoxide von Tantaloxid mit verschiedenen anderen Metalloxiden in optimaler Qualität zu erhalten. Der Arbeitsaufwand zur Durchführung wurde bewusst minimiert – z.B. durch Vermeidung von Arbeiten unter Schutzgas, Weglassen von getrockneten Lösungsmitteln, Ansetzen von stabilen Vorratslösungen – so dass man in kurzer Zeit eine Vielzahl von Mischoxiden unterschiedlicher Zusammensetzungen herstellen kann.

3.1.1.1 Ta-Citrat-Lösung [65]

- a) Mit TaCl_5 98% Sigma-Aldrich: Zitronensäure („CA“) wird in zweifachem Überschuss zu Ta ($n(\text{CA}) = 2 \cdot n(\text{TaCl}_5)$) unter Erwärmen in einer ausreichenden Menge Ethanol gelöst. TaCl_5 (ca. 50g) wird grob eingewogen und unter Rühren zugegeben. Es entsteht eine milchig trübe Lösung mit etwas Niederschlag. Die Trübung wird durch Zentrifugieren entfernt. Dabei entsteht eine Lösung mit leichtem Tyndall-Effekt. Noch mehr Zitronensäure ($n(\text{CA})=10 \cdot n(\text{TaCl}_5)$) wird in genügend Ethanol gelöst und zur Tantal-Citrat-Lösung hinzugegeben. Der Ta-Gehalt der Lösung muss danach gravimetrisch bestimmt werden.
- b) Mit TaCl_5 99,99%, Puratronic, Alfa-Aesar: Zitronensäure wird in zwölfachtem Überschuss zu Ta ($n(\text{CA}) = 12 \cdot n(\text{TaCl}_5)$) unter Erwärmen in einer ausreichenden Menge Ethanol gelöst. TaCl_5 (ca. 50g) wird genau eingewogen und unter Rühren zugegeben. Es entsteht eine klare Lösung. Die Lösung wird quantitativ in einen Maßkolben überführt und dieser bis zur Marke mit Ethanol aufgefüllt.

Die Ta-Citratkomplexe in der Lösung sind im Gegensatz zu TaCl_5 und $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ gegen Hydrolyse beständig. Die Ta-Citrat-Lösung lässt sich im weiteren Verlauf der Synthese auch mit wässrigen Reagenzien mischen, ohne dass Hydrolyse stattfindet. Man erhält so eine Vorratslösung, die sich praktisch unbegrenzt lagern lässt.

3.1.1.2 Mg-, Sc-, und Y-Citrat-Lösungen

Sc_2O_3 , Y_2O_3 bzw. MgCO_3 wird eingewogen und unter Erhitzen in der erforderlichen Menge verd. bzw. konz. HCl gelöst. Verwendet man die wasserfreien Chloride (ScCl_3 , YCl_3 , MgCl_2), so kann man diese direkt in trockenem Ethanol lösen. Es wird mit Ethanol verdünnt, Zitronensäure in zwölfachtem Überschuss zum Metall ($n(\text{CA}) = 12 \cdot n(\text{M})$) hinzugefügt und gerührt bis sich alles gelöst hat. Die Lösung wird quantitativ in einen Maßkolben überführt und dieser bis zur Marke mit Ethanol aufgefüllt.

3.1.1.3 Mischoxide

Die zwei benötigten Citrat-Lösungen werden im entsprechenden Volumenverhältnis in einem großen Becherglas gemischt. Zur Lösung der beiden Citrat-Komplexe wird zur Polymerisation Ethylenglycol („EG“) in 17-fachem Überschuss zu den Metallen ($n(\text{EG}) = 17 \cdot n(\text{Metall-Citrat})$) hinzugegeben. Zunächst wird unter Rühren auf einer Heizplatte bei ca. 100 °C das Ethanol verdampft. Danach wird der Ansatz übernacht bei ca. 150°C gerührt. Dadurch entsteht eine klebrige braune Masse. Das Becherglas wird für ca. 5 h auf 350°C in einem Muffelofen erhitzt. Die entstandene schwarze, feste Substanz wird aus dem Becherglas gekratzt und in einen großen Korundtiegel gebracht.

Abschließend wird für ca. 18 h bei 600°C an Luft calciniert. Das entstandene Mischoxid ist röntgenamorph. Wünscht man kristalline Oxide, dann erhitzt man auf höhere Temperaturen.

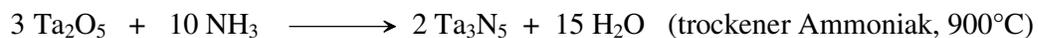
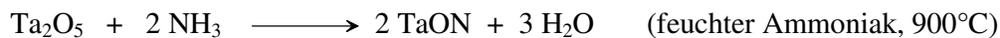
3.1.2 Darstellung von Oxidnitriden mittels Ammonolyse

Es wird ein Rohrofen vom Typ HTM Reetz LOBA 8 eingesetzt. Die amorphen Mischoxide befinden sich in einem Korund-Schiffchen in der Mitte eines Ofenrohres aus Korund. Die Temperatur (zwischen 600 und 1100°C) wird mit einem Pt-Rh/Pt-Thermoelement über dem Schiffchen überwacht. Durch das Rohr strömt Ammoniak (Ammoniak 3.8 Messer-Griesheim) mit einer Durchflussrate von ca. 5 bis 50 l/h. Zur Regelung der Durchflussrate wird ein Nadelventil mit Schwebekörper-Durchflussmesser (Vögtlin) verwendet. Das Ammoniak-Gas kann vor dem Durchströmen des Ofenrohres durch eine Waschflasche mit gesättigter Ammoniaklösung geleitet werden. Dadurch wird der durchströmende Ammoniak wasserhaltig und es entstehen andere Reaktionsprodukte als mit trockenem Ammoniak.



Abb. 13: Rohrofen mit Regler (links) und Durchflussmesser (rechts)

Als Beispiele für Ammonolyse-Reaktionen sollen die Synthesen von TaON und Ta₃N₅ genannt werden:



3.1.3 Ausgangssubstanzen

Tab. 8: Verwendete Chemikalien

Name	Reinheit	Hersteller
Tantal(V)-chlorid	98%	Sigma-Aldrich
Tantal(V)-chlorid	99,99%, Puratronic	Alfa-Aesar
Tantal(V)-oxid	99,99%	Sigma-Aldrich
Magnesiumchlorid	wasserfrei, 99,9%	Alfa-Aesar
Magnesiumcarbonat	99+%	Merck
Scandiumchlorid	wasserfrei, 99,9%	Sigma-Aldrich
Scandiumoxid	99,9%	Sigma-Aldrich
Yttriumchlorid	wasserfrei, 99,99%	Sigma-Aldrich
Yttriumoxid	99,99%	Alfa-Aesar
Zitronensäure	wasserfrei, zur Synthese	Merck
Ethylenglycol	zur Synthese	Merck
Ammoniak	3.8	Messer-Griesheim
Titandioxid	99,9%	Merck
Butyllithium	2,5 mol/l in Hexanfraktion	Sigma Aldrich

3.2 Analytische Methoden

3.2.1 Röntgenpulverdiffraktometrie

Messungen bei Raumtemperatur wurden mit einem Röntgendiffraktometer vom Typ Siemens D5000 aufgenommen. Das Gerät wird in Bragg-Brentano-Geometrie (Reflexion) mit Cu $K_{\alpha 1}$ -Strahlung ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) und einem ortsempfindlichen Detektor betrieben. Die instrumentell bedingte Reflexbreite beträgt $0,09^\circ$.

Temperaturabhängige Messungen wurden mit einem Röntgendiffraktometer vom Typ STOE STADI-P aufgenommen. Das Gerät wird in Debye-Scherrer-Geometrie (Transmission) mit Mo $K_{\alpha 1}$ -Strahlung ($\lambda = 0,7093 \text{ \AA}$) betrieben. Als Detektor ist ein Imaging Plate Detektor vom Typ IP-PSD installiert. Das schwere Element Tantal wirkt stark absorbierend auf Röntgenstrahlung, daher wurden hier alle Proben im Masse-Verhältnis 1:2 mit pulverisiertem SiO_2 -Glas verdünnt.

Messungen mit Synchrotron-Strahlung wurden am Pulverdiffraktometer B2 des HASYLAB (Hamburger Synchrotronstrahlungslabor) mit einer Wellenlänge $\lambda = 0,7099 \text{ \AA}$ durchgeführt.

3.2.2 Neutronenpulverdiffraktometrie

Neutronenbeugungsuntersuchungen wurden am hochauflösenden Neutronendiffraktometer E9 (**Abb. 14**) am Hahn-Meitner-Institut Berlin durchgeführt. Die Wellenlängen der Neutronenstrahlung waren $\lambda_1 = 1,7972 \text{ \AA}$ und $\lambda_2 = 1,8031 \text{ \AA}$ mit $\lambda_2/\lambda_1 = 0,05$. Die Experimentierausrüstung enthält einen widerstandsbeheizten Vakuumofen, so dass in-situ-Hochtemperaturmessungen durchgeführt werden können. Bei Raumtemperaturmessungen waren die Pulverproben in einem Vanadium-Behälter. Bei temperaturabhängigen Messungen bis über 900°C waren sie in einem Tantal-Behälter.

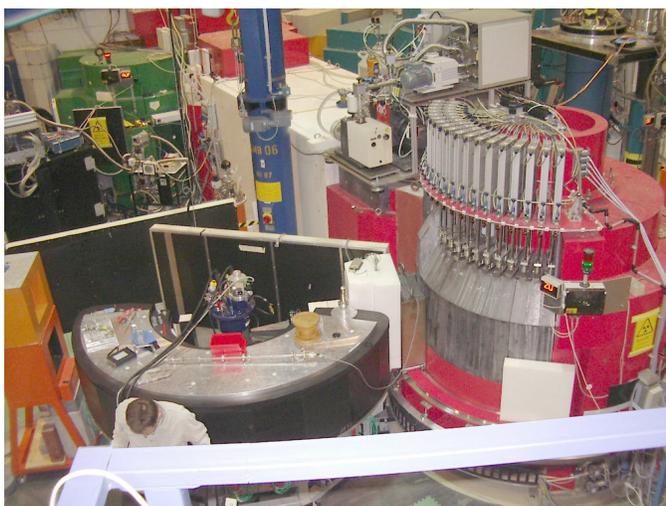


Abb. 14: Hochauflösendes Neutronendiffraktometer E9 am Hahn-Meitner-Institut Berlin

3.2.3 Stickstoff- / Sauerstoff-Analyse

Die quantitative Bestimmung von Stickstoff- und Sauerstoffgehalten wurde an einem Gerät vom Typ LECO TC-300 / EF-300 durchgeführt.

Dieses Gerät arbeitet nach dem Prinzip der Heißgasextraktion. Es werden 3-10 mg Probe zusammen mit Graphitstaub in eine Zinnkapsel eingefüllt, die in einen Nickeltiegel gegeben wird. Diese wird in einen Graphittiegel gelegt, welcher gleichzeitig als Heizelement des Ofens dient. Unter durchströmendem Helium wird für 50 Sekunden auf ca. 3000 K erhitzt. Stickstoff entweicht aus der Probe als N_2 , während Sauerstoff mit dem Graphit zu CO reagiert und dann entweicht. Das Nickel dient als Flussmittel. Zuerst wird CO katalytisch zu CO_2 oxidiert. Der Gasstrom gelangt dann in eine Infrarot-Messzelle, die Sauerstoff in Form von CO_2 bestimmt. Danach wird CO_2 durch Chemisorption entfernt. Stickstoff wird in einer Wärmeleitfähigkeits-Messzelle bestimmt. Das Messsignal entsteht durch die im Vergleich zum Helium geringere Wärmeleitfähigkeit des Stickstoffs.

Am Beginn und am Ende jeden Messtages wurden Kalibriermessungen mit Standardmaterialien durchgeführt. Hierzu wurden Si_3N_4 (38,1% N nach einer Messung der Bundesanstalt für Materialprüfung, BAM) und Ta_2O_5 (18,10% O theor.) verwendet. Mit jeder Probe wurden mindestens drei Messungen durchgeführt und die Mittelwerte von Stickstoff- bzw. Sauerstoffgehalt berechnet. Der relative Fehler der Messwerte liegt, durch den Wägefehler von $\pm 0,1$ mg bedingt, für eine durchschnittliche Einwaage von 5 mg bei $0,1 \text{ mg} / 5 \text{ mg} = 2\%$.

3.2.4 Thermogravimetrie (TG) / Differenzthermoanalyse (DTA)

TG/DTA-Analysen wurden auf Thermowaagen vom Typ Linseis L81-II und vom Typ Netzsch STA 409 durchgeführt.

3.2.5 Elektronenmikroskopie und EDX

Elektronenmikroskopische Bilder wurden an der Zentraleinrichtung Elektronenmikroskopie der TU Berlin auf einem Gerät vom Typ Hitachi S-2700 aufgenommen. Das Gerät verfügt über ein energiedispersives System vom Typ IDFix der Firma SamX.

3.2.6 UV/Vis-Spektrometrie

UV/Vis-Spektren im Wellenlängenbereich von 200 bis 860 nm wurden an der TU Braunschweig aufgenommen. Als nicht absorbierendes Referenzmaterial diente KCl. Die Spektren wurden einer 13-Punkte-Savitzky-Golay-Glättung unterzogen.

Aus den Spektren wurden die Lagen der Absorptionskanten und die Energien der Bandlücken wie folgt berechnet:

Für einen direkten erlaubten Übergang gilt

$$A \propto \sqrt{h \cdot \nu - E_{BG}} \quad (3.1)$$

A: Absorption

h: Planck'sches Wirkungsquantum

ν : Frequenz

E_{BG} : Bandlücke (in eV)

Bei einer Auftragung von A^2 gegen ν ergibt sich im Bereich der Absorptionskante eine Gerade, aus deren Schnittpunkt mit der x-Achse sich die Bandlücke errechnen lässt.

Zur grafischen Darstellung ist es auch sinnvoll, die Messwerte von Kubelka-Munk-Einheiten in % umzurechnen. Dies geschieht durch die folgende Formel:

$$A_{\%} = (1 - 10^{-A_{KM}}) \cdot 100 \quad (3.2)$$

4 Ergebnisse

4.1 Die untersuchten Systeme

Bei den Synthesen in dieser Arbeit wurde das Ziel verfolgt, Tantaloxidnitride herzustellen, in denen Ta^{5+} zum Teil durch andere Kationen substituiert ist. Die Kationengitterplätze in diesen Verbindungen sollen dabei in einer statistischen Verteilung von Ta^{5+} und den Dotierionen besetzt sein. Eine Ausordnung von Ta^{5+} und den Dotierionen auf verschiedene kristallographische Lagen ist unerwünscht. Die Elemente, mit denen dotiert wird müssen daher die in 2.8.1 beschriebenen Voraussetzungen (Ähnlichkeit von Ionenradius, Ladung und chemischen Eigenschaften) innerhalb einer gewissen Toleranz erfüllen. Durch die Dotierung soll eine Änderung des Strukturtyps bewirkt werden, insbesondere die kubische Fluorit-Struktur ist hier von Interesse. Auch führt die mit der Kationendotierung einhergehende Veränderung des Stickstoff zu Sauerstoff - Verhältnisses im Anionenteilgitter zur Veränderung der elektronischen Bandlücke, was sich z.B. auf die farblichen Eigenschaften der Verbindungen auswirkt.

Eine weitere Anforderung an das Element, mit dem dotiert werden soll ist, dass es unter den gegebenen reduzierenden Synthesebedingungen (NH_3 , 600-1100°C) seine maximale Oxidationsstufe beibehalten sollte.

Die folgenden Systeme wurden daher ausgewählt:

- Mg-Ta-O-N mit $r(\text{Mg}^{2+})/r(\text{Ta}^{5+}) = 1,13$
- Sc-Ta-O-N mit $r(\text{Sc}^{3+})/r(\text{Ta}^{5+}) = 1,17$
- Y-Ta-O-N mit $r(\text{Y}^{3+})/r(\text{Ta}^{5+}) = 1,41$

In den Systemen Ti-Ta-O-N [5] und Zr-Ta-O-N [12] sind die Voraussetzungen ebenfalls erfüllt, jedoch wurden sie bereits untersucht. Für das System Ca-Ta-O-N ist aufgrund der großen Differenz der Ionenradien ($r(\text{Ca}^{2+})/r(\text{Ta}^{5+}) = 1,56$) nicht zu erwarten, dass die Substitution in der gewünschten Art stattfindet. Hier ist die Bildung von CaTaO_2N mit Perowskit-Struktur neben TaON bzw. Ta_3N_5 zu erwarten.

4.2 Bestimmung der Zusammensetzung mittels N/O-Analyse

4.2.1 Berechnung des Stickstoff-zu-Sauerstoff-Verhältnisses

Bei der Auswertung der N/O-Analysen wurde wie folgt verfahren: Das Analysegerät gibt den Sauerstoff- und den Stickstoffgehalt der Proben in Form von Gewichtsanteilen (m%N, m%O) aus. Aus diesen beiden Werten wurde nach untenstehender Formel der Stickstoffanteil (Y) an der molaren Menge der Anionen errechnet.

$$Y = \frac{m\%N/M(N)}{m\%N/M(N) + m\%O/M(O)} \quad (4.1)$$

Als Voraussetzung wird angenommen, dass nur Sauerstoff und Stickstoff als Anionen vorhanden sind und dass adsorbierte Moleküle wie H₂O oder NH₃ auf der Oberfläche der Proben zu vernachlässigen sind. Das Ergebnis ist ein Wert zwischen 0 für 100 Anionen-% O und 1 für 100 Anionen-% N.

4.2.2 Berechnung der Gesamtstöchiometrie

Auf der Grundlage, dass die Kationenzusammensetzung sowie die Oxidationsstufen der Kationen bekannt sind, kann man die Summenformeln für die Verbindungen aufstellen. Die Kationenzusammensetzung ergibt sich für alle Präparate in dieser Arbeit aus den eingesetzten Ausgangsmaterialien, da keine Syntheseschritte vorhanden sind, welche eine Gefahr der physikalischen oder chemischen Trennung der eingesetzten Kationenspezies beinhalten (siehe 3.1). Anhand von EDX-Messungen an Präparaten mit 15, 35 und 50 Kat.-% Sc (restliche Kationen: Ta) wurde bestätigt, dass die Kationenzusammensetzung der Produkte im Rahmen der Messgenauigkeit dem Verhältnis der eingesetzten Edukte entspricht.

Tab. 9: Bestimmung des Sc-Gehaltes einiger Präparate durch EDX-Messungen

Sc-Gehalt / Kat.-% Edukte	Sc-Gehalt / Kat.-% Produkte, aus EDX-Messung
15,0	15,7 ± 1,5
35,0	34,1 ± 1,5
50,0	49,9 ± 1,5

Für die Elemente Mg, Sc und Y kann angenommen werden, dass diese in ihrer maximalen Oxidationsstufe vorliegen, da sie unter den Bedingungen der Synthese nicht reduziert werden können. Beim Ta muss zuvor sichergestellt sein, dass es in seiner maximalen Oxidationsstufe +5 vorliegt, ansonsten kann die Gesamtstöchiometrie nicht berechnet werden. Eine Reduktion von Ta macht sich in der Röntgendiffraktometrie bemerkbar durch

das Vorhandensein von kristallinen Phasen, die Ta in niedrigeren Oxidationsstufen enthalten (Bsp. Ta₄N₅; Ta₅N₆; TaN), sowie durch eine schwarze Farbe der Präparate aufgrund der metallischen Leitfähigkeit. Die signifikante Reduktion von Ta⁵⁺-Verbindungen im Ammoniakstrom tritt erst bei Temperaturen über 950°C auf.

Ohne Kenntnis der stöchiometrischen Faktoren lautet die Summenformel von dotierten Tantaloxidnitriden:



Für die Berechnung der Gesamtstöchiometrie wird als erster Schritt die durchschnittliche Ladung der Kationen (K) berechnet. Für z(M) wird die Ladung der Dotierkationen eingesetzt. Für das System Ta-O-N gilt immer K = 5. Für das System Mg-Ta-O-N wird z(M) = 2 und für die Systeme Sc-Ta-O-N und Y-Ta-O-N wird z(M) = 3 eingesetzt.

$$K = z(M) \cdot x + z(\text{Ta}) \cdot (1 - x) \quad (4.2)$$

$$\text{mit } z(\text{Ta}) = 5$$

Die stöchiometrischen Faktoren für O und N lassen sich mit den folgenden Formeln ermitteln. Y ist der Stickstoffanteil an den Gesamtanionen.

$$z = \frac{K \cdot Y}{2 + Y} \quad (4.3)$$

$$y = \frac{1}{2}K - \frac{3}{2}z \quad (4.4)$$

4.2.3 Berechnung der Stöchiometrie von Oxidnitriden aus gegebenen Kationen- zu Anionen-Verhältnissen

Um die Schaubilder welche die Ergebnisse der N/O-Analysen enthalten leichter interpretierbar zu machen, wurden Reihen von Zusammensetzungen eingezeichnet, die bestimmten Kationen- zu Anionenverhältnissen entsprechen. Die zu diesem Zweck ausgewählten Stöchiometrien sind AX₂, A₄X₇, A₃X₅ und A₂X₃.

Im ersten Schritt wird eine allgemeine Summenformel aufgestellt die sowohl das A:X-Verhältnis als auch die stöchiometrischen Koeffizienten aller vier Atomsorten enthält:



Die mittlere Ladung *eines* Kations A in der obenstehenden Formel ergibt sich aus dem Verhältnis M zu Ta:

$$z(A) = x \cdot z(M) + (1 - x) \cdot z(\text{Ta}) \quad (4.5)$$

Aus der Ladungsneutralität folgt die mittlere Ladung *eines* Anions X:

$$a \cdot z(A) = b \cdot z(X) \rightarrow z(X) = a / b \cdot z(A) \quad (4.6)$$

In der nächsten Formel wird die durchschnittliche Ladung eines Anions aus dem prozentualen Sauerstoff- und dem Stickstoff-Anteil berechnet:

$$z(X) = z(O) \cdot y' + z(N) \cdot z' \quad (4.7)$$

Da der Sauerstoff- und der Stickstoffanteil an den Gesamt-Anionen zusammen 100 % sind, gilt:

$$y' + z' = 1 \quad (4.8)$$

Unter Verwendung dieser zwei Formeln kommt man zu den stöchiometrischen Koeffizienten von Sauerstoff und Stickstoff:

$$y' = z(N) - z(X) \quad (4.9)$$

$$z' = z(X) - z(O) \quad (4.10)$$

Der Stickstoffanteil an den Gesamtanionen wird wie folgt berechnet:

$$Y = \frac{z'}{y' + z'} \quad (4.11)$$

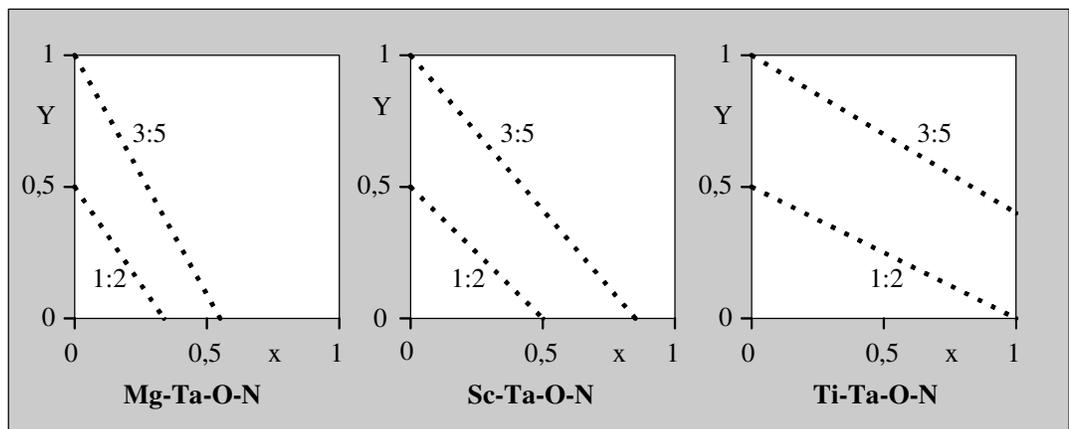


Abb. 15: Auftragungen des Stickstoffgehaltes gegen die Kationenstöchiometrie für die Systeme Mg-Ta-O-N, Sc-Ta-O-N und Ti-Ta-O-N. Die Kationen-zu-Anionenverhältnisse sind mit 1:2 und 3:5 gegeben.

In den Schaubildern, die in dieser Arbeit zur Darstellung verwendet werden (**Abb. 15**), wird der Stickstoffanteil der Anionen Y gegen die Kationenzusammensetzung x aufgetragen. Je nach der Ladung des Doterkations (+2, +3 oder +4) fällt der Wert Y bei zunehmender Kationendotierung unterschiedlich steil ab. Die verschiedenen Geraden verlaufen nicht parallel.

Stöchiometrieänderungen, die parallel zu einer der Geraden mit konstantem Kationen-zu-Anionenverhältnis verlaufen, sind im Sinne einer gekoppelten Kationen-Anionen-Substitution zu deuten.

4.3 Morphologie der Präparate

Aus REM-Aufnahmen geht hervor, dass die Morphologie des Tantaloxids vom Herstellungsprozess abhängt. Ta_2O_5 , das durch Sol-Gel-Synthese mit anschließendem Calcinieren bei 600°C gewonnen wurde (**Abb. 16**), ist röntgenamorph. Es besteht nicht aus erkennbaren Kristalliten, sondern aus Blöcken von amorphem Material. Wird das gleiche Material bei 1000°C calciniert (**Abb. 18**), dann bilden sich deutlich unterscheidbare Kristallite. Diese sind zu einer porösen Struktur verwachsen, die aus der Kompaktierung der amorphen Blöcke hervorgeht. Auch das Röntgendiffraktogramm weist die Substanz als kristallin aus. Die Kristallite in der käuflichen Ta_2O_5 -Probe (**Abb. 20**) sind nochmals größer und zu dichtgesinterten Agglomeraten verwachsen.

Aus jedem der Oxide wurde durch Ammonolyse TaON präpariert. Alle Ammonolyseprodukte weisen im Groben das gleiche Erscheinungsbild auf wie die Oxide (**Abb. 17**, **Abb. 19**, **Abb. 21**). Jedoch haben sich feine Poren gebildet, die aus der Volumenverkleinerung bei der Ammonolysereaktion herrühren. Ta_2O_5 besitzt eine Dichte von $8,28 \text{ g/cm}^3$; beim TaON beträgt sie $11,02 \text{ g/cm}^3$. Nach neueren Untersuchungen [66] ist die Reaktion von Ta_2O_5 -Kristalliten zu TaON bzw. Ta_3N_5 topotaktisch.

An den dotierten Tantaloxidnitriden, die im Rahmen dieser Arbeit hergestellt wurden, wurden vergleichbare Beobachtungen wie bei TaON aus amorphem Ta_2O_5 gemacht.

Die Berechnung der Kristallitgrößen aus den Halbwertsbreiten der Röntgenreflexe ergab für Oxidnitride, die aus amorphen Mischoxiden hergestellt wurden Werte zwischen ca. 20 nm bei schlecht kristallisierenden Phasen und ca. 100 nm bei gut kristallisierenden Phasen. Bei den Tantaloxidnitriden handelt es sich um Verbindungen mit sehr hohen zu erwartenden Schmelzpunkten. Diese lassen sich nicht experimentell bestimmen, da schon bei niedrigeren Temperaturen Zersetzung eintritt. Der Schmelzpunkt von Ta_2O_5 liegt bei ca. 1870°C . Durch den Stickstoff im Anionengitter der Oxidnitride steigt der kovalente Bindungsanteil und damit die zu erwartenden Schmelztemperaturen. Damit wird verständlich, dass die in dieser Arbeit typischen Synthesebedingungen – 600°C bis 1000°C über eine Dauer von ca. 16 Stunden – nicht zu Präparaten mit größeren Kristalliten führen.

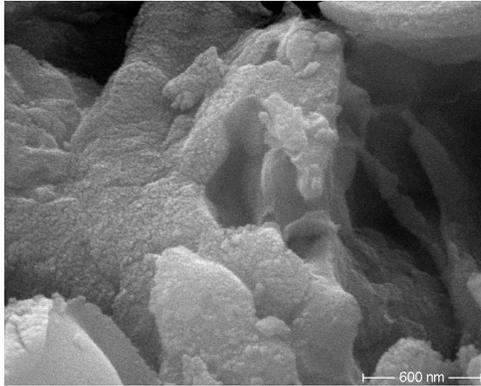


Abb. 16: Ta_2O_5 nach Sol-Gel-Verfahren hergestellt, bei 600°C calciniert

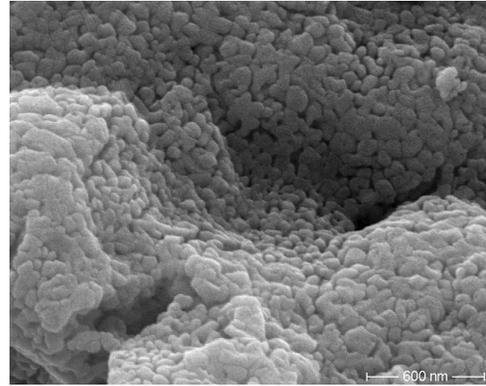


Abb. 17: TaON aus Ta_2O_5 , **Abb. 16**

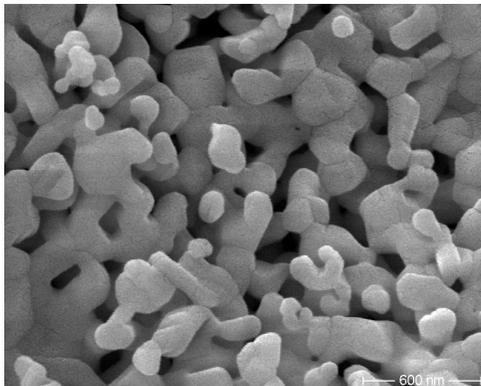


Abb. 18: Ta_2O_5 nach Sol-Gel-Verfahren hergestellt, bei 1000°C calciniert

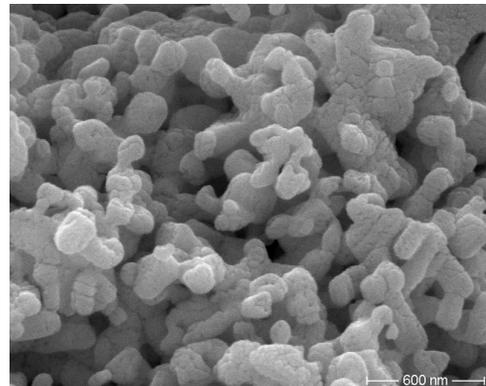


Abb. 19: TaON aus Ta_2O_5 , **Abb. 18**

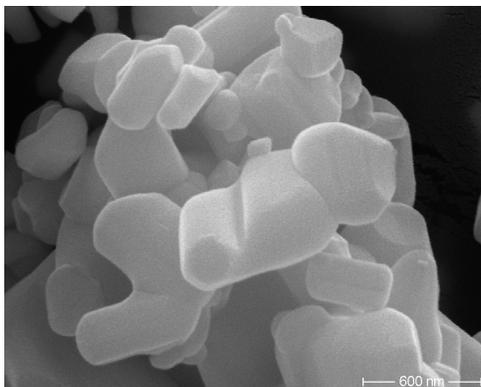


Abb. 20: käufliches Ta_2O_5

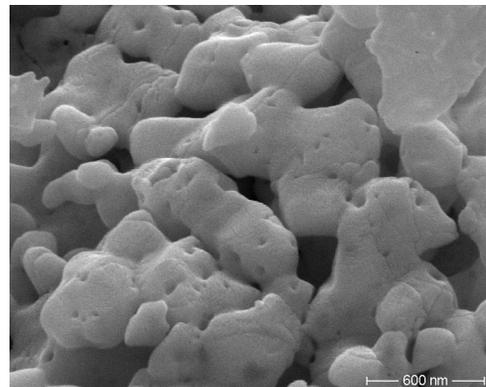


Abb. 21: TaON aus Ta_2O_5 , **Abb. 20**

4.4 Notwendigkeit von amorphen Precursoren

Für die Entstehung von dotierten Tantaloxidnitriden bei der Ammonolyse von Mischoxiden ist die Beschaffenheit der Precursormaterialien von entscheidender Bedeutung. Es wird nur dann die gewünschte Dotierung erhalten, wenn die eingesetzten Mischoxide („ $A_xB_yO_z$ “) in röntgenamorpher Form vorliegen. Dies wird dadurch gewährleistet, dass bei der Präparation der Mischoxide eine Temperatur von 600°C nicht überschritten wird. Tantaloxid und ternäre Tantaloxide bleiben bei dieser Temperatur aufgrund ihrer hohen Schmelzpunkte röntgenamorph, während z.B. TiO_2 schon bei ca. 400°C kristallisiert. Diese Temperatur ist minimal erforderlich, um die organischen Bestandteile des Polymers zu entfernen und so zum Oxid zu gelangen.

Kristalline Precursoren sind aus mehreren Gründen für die Darstellung von dotierten Oxidnitriden ungeeignet. Zum einen wirkt sich die Gitterenergie von kristallinen Phasen negativ aus, da sie einen zusätzlichen Beitrag zur Aktivierungsenergie für die Weiterreaktion liefert. Weiterhin sind keine kristallinen ternären Oxide mit beliebigen Kation A zu Kation B - Verhältnissen erhältlich. Die Präparate liegen dann in Fällen, bei denen die gewählte Zusammensetzung nicht genau einer ternären Phase mit ganzzahligem Kation A zu Kation B - Verhältnis entspricht, als Gemische von Phasen unterschiedlicher Zusammensetzung vor, wobei die einzelnen Phasen bei der Ammonolyse unterschiedlich reaktiv sind.

Bei den Versuchen, dotierte Tantaloxidnitride zu synthetisieren, wurden zuerst ternäre Oxide durch Festkörperreaktion präpariert. Diese waren in den meisten Fällen mehrphasig. Im System Y-Ta-O entstanden typischerweise Phasengemische aus YTa_7O_{19} , YTa_3O_9 und $YTaO_4$ wobei nur YTa_7O_{19} bei der Ammonolyse zu Oxidnitriden weiterreagierte. Durch Sol-Gel-Methoden lassen sich diese drei ternären Oxide weitgehend phasenrein erhalten, was jedoch bei der Ammonolyse ebenfalls nicht zu befriedigenden Resultaten führte. In Ammonolyseprodukten von YTa_7O_{19} wurden anhand von Röntgendiffraktometrie fluoritartige Phasen neben anderen kristallinen Phasen festgestellt.

4.5 Das System Ta-O-N

4.5.1 Neue Phase im System Ta-O-N

Im System Ta-O-N wurde eine bislang unbekannte Phase gefunden. Aus den Ergebnissen der N/O-Analyse ergibt sich die Zusammensetzung $\sim\text{TaO}_{1,12}\text{N}_{0,92}$, was recht nahe bei TaON liegt. Daher handelt es sich möglicherweise um eine neue Modifikation von TaON neben dem bekannten β -TaON mit Baddeleyit-Struktur. Das Präparat wurde durch Ammonolyse von β -Ta₂O₅ (99,99%, Sigma-Aldrich) mit trockenem NH₃ bei einem Gasdurchfluss von ca. 2 Blasen/s am Blasenähler (< 5 l/h) erhalten. Die Reaktionstemperatur war 850°C und die Dauer 5h.

Die neue Phase ist metastabil. Bei ca. 900°C (unter Argon) findet eine Phasenumwandlung zum Baddeleyit-Typ statt (**Abb. 24**). Ein Röntgenpulverdiagramm von TaON mit Baddeleyit-Struktur wird in **Abb. 25** gezeigt.

Die Indizierung der Röntgenreflexe ergab eine monokline Elementarzelle mit den Parametern $a = 1294,46(4)$ pm, $b = 387,736(8)$ pm, $c = 670,51(2)$ pm und $\beta = 107,459(2)^\circ$. Die ermittelte Struktur (**Abb. 22**, **Tab. 10**, **Tab. 11**) entspricht der Struktur von VO₂(B). Diese Struktur enthält Schichten von kantenverknüpften Oktaedern, wobei die Schichten untereinander durch Eckenverknüpfungen verbunden sind.

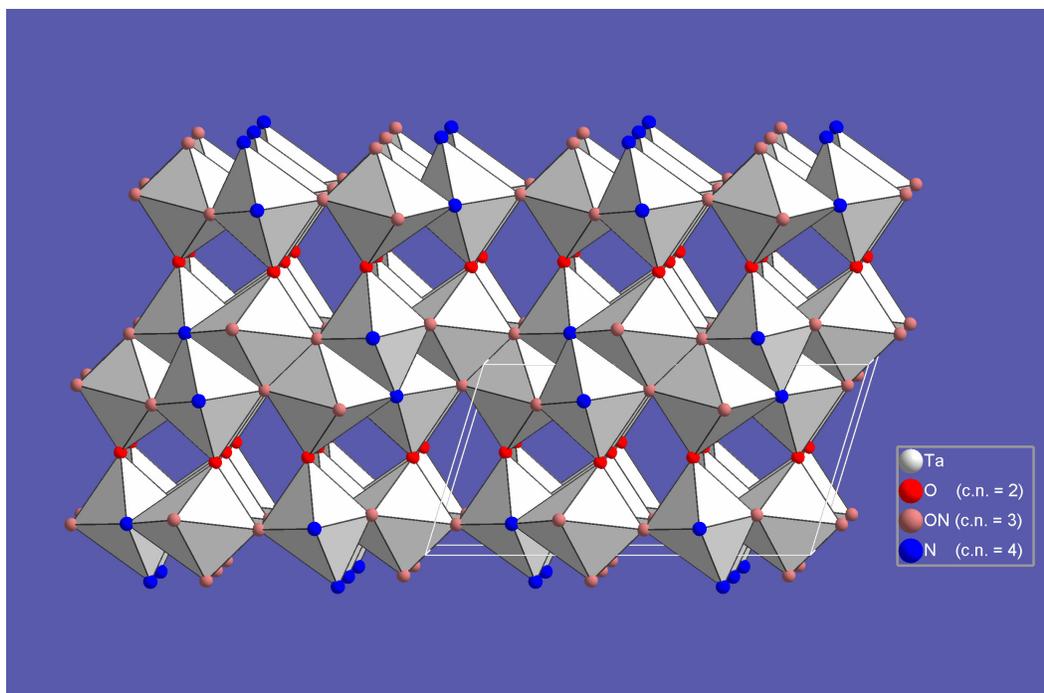


Abb. 22: VO₂(B)-analoges Strukturmodell der neuen Phase im System Ta-O-N mit der zu erwartenden Anionenordnung

Alle Kationen sind sechsfach koordiniert. Die Anionen liegen mit drei verschiedenen Koordinationszahlen vor. Es sind insgesamt vier Anionenlagen vorhanden, eine davon mit der Koordinationszahl 2, zwei mit der Koordinationszahl 3 und eine mit der Koordinationszahl 4. Aus der Anwendung der elektrostatischen Valenzregel lässt sich mit grösster Wahrscheinlichkeit schliessen, dass die zwei Anionensorten entsprechend der Koordinationszahlen geordnet auf die unterschiedlichen Anionenlagen verteilt sind. Das bedeutet, dass die zweifach koordinierten Anionenlagen mit O^{2-} -Ionen, die vierfach koordinierten Anionenlagen mit N^{3-} -Ionen und die dreifach koordinierten Anionenlagen gemischt besetzt sind.

Bei der Rietveld-Verfeinerung liess sich noch keine perfekte Übereinstimmung des Strukturmodells mit der Messung erreichen (**Abb. 23**). Es bleibt noch ein relativ hoher R_{wp} -Wert von 11,4 %. Einige Details dieser Struktur sind also noch ungeklärt. Dies hängt möglicherweise mit der Schichtstruktur und den dadurch zusammen mit einer Variation der Anionenstöchiometrie möglichen kristallographischen Scherebenen zusammen. Das Strukturmodell mit $VO_2(B)$ -Struktur darf man allerdings als im Wesentlichen richtig ansehen.

Diese Struktur wurde außerdem – meist neben anderen Phasen – bei Präparaten in den Systemen Li-Ta-O-N (1 Kat.-% Li), Mg-Ta-O-N (1 Kat.-% Mg), B-Ta-O-N (62,5 Kat.-% B), Al-Ta-O-N (10; 20; 25 Kat.-% Al) und Ga-Ta-O-N (30 Kat.-% Ga) gefunden. Bei diesen Präparaten sind die Röntgenreflexe breiter als bei der ternären Phase im System Ta-O-N.

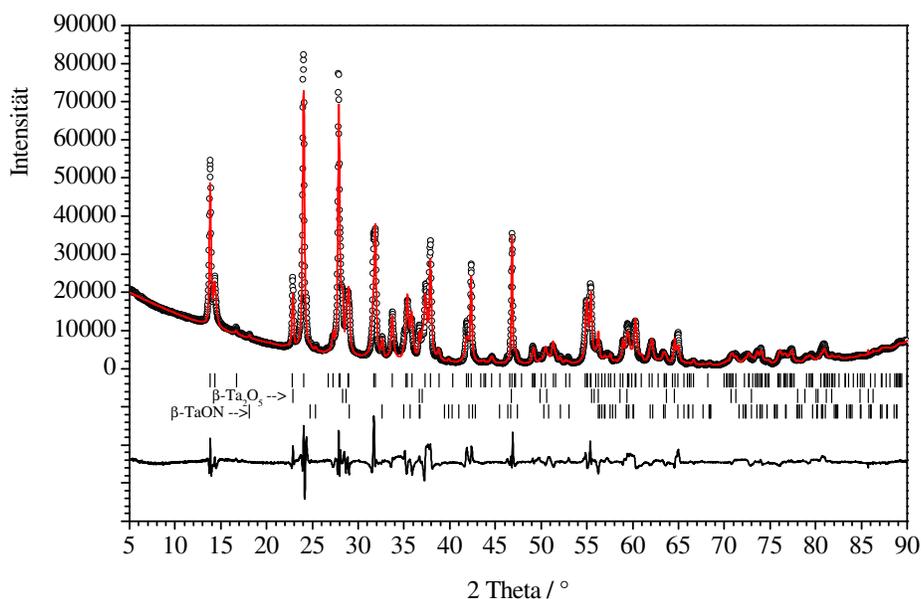


Abb. 23: Röntgenpulverdiagramm der neuen Phase im System Ta-O-N mit den Ergebnissen der Strukturaufklärung (rot)

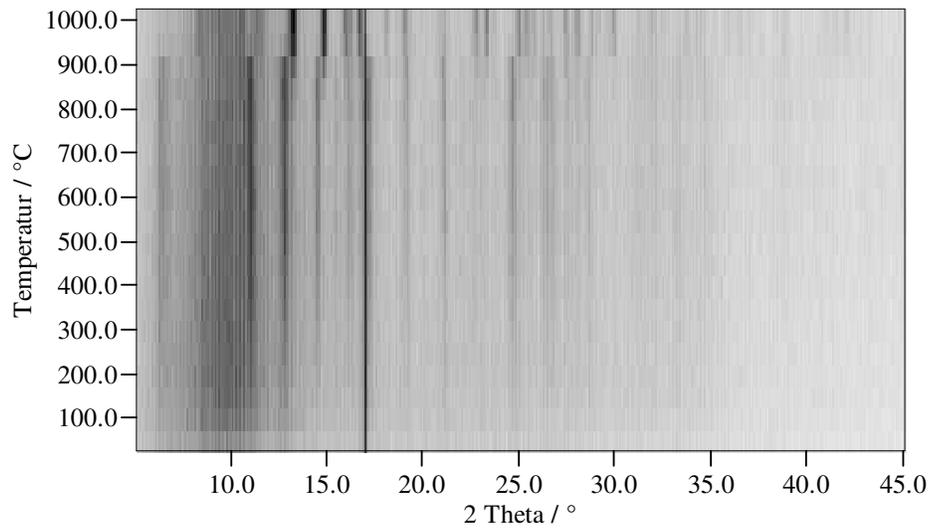


Abb. 24: Hochtemperaturverhalten (Röntgenpulverdiagramme, Mo $K_{\alpha 1}$ -Strahlung) der neuen Phase im System Ta-O-N. Der Reflex bei $2\theta = 17^\circ$ ist ein Artefakt, verursacht durch den Ofen

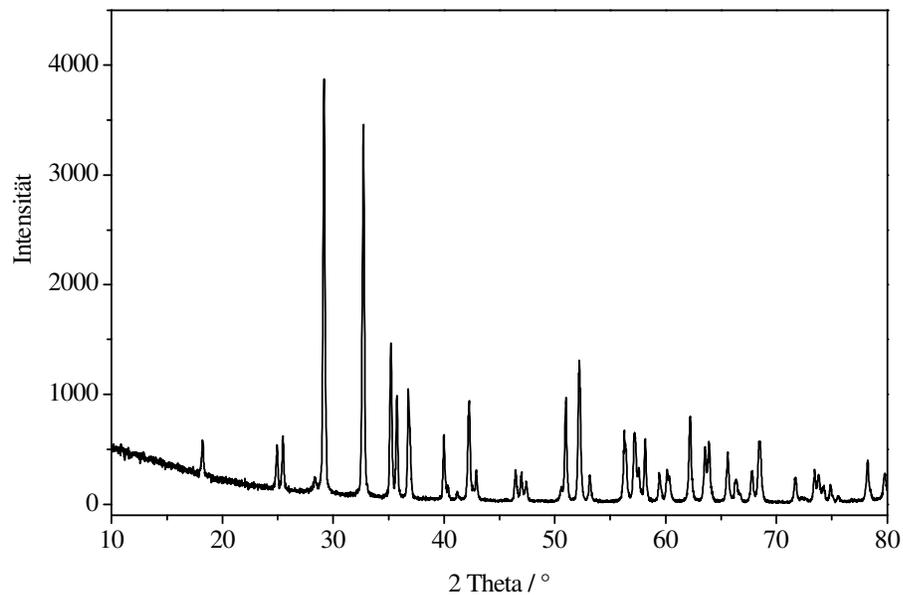


Abb. 25: Röntgenpulverdiagramm (Cu $K_{\alpha 1}$ -Strahlung) von β -TaON mit Baddeleyit-Struktur

Tab. 10: Strukturelle Daten der neuen Phase im System Ta-O-N

Strukturtyp	isotyp zu VO ₂ (B)
Raumgruppe	<i>C2/m</i>
Kristallsystem	monoklin
Gitterparameter	$a = 1294,46(4)$ pm $b = 387,736(8)$ pm $c = 670,51(2)$ pm $\beta = 107,459(2)^\circ$
Elementarzellvolumen	$321,03(2) \cdot 10^6$ pm ³
Formeleinheiten	$Z = 4$
Berechnete Dichte	$\rho = 8,73$ g/cm ³
Diffraktometer	Siemens D-5000
Wellenlänge	$\lambda = 1,54053$ Å (Cu K _{α1})
Anzahl der Profilpunkte	4553
Winkelbereich 2θ	5-90°
Anzahl der verfeinerten Parameter	28
R_{wp}	11,4 %
R_{Bragg}	7,4 %
R_{exp}	1,2 %
S	9,5

Tab. 11: Atomparameter der neuen Phase im System Ta-O-N

Atom	Wyckoff	x	y	z	Besetzung	B _{iso}
Ta 1	4 <i>i</i>	0,3069(3)	0	0,2008(5)	1	0,91(9)
Ta 2	4 <i>i</i>	0,6011(3)	0	0,2054(5)	1	1,19(9)
O 1	4 <i>i</i>	0,382(2)	0	0,513(4)	1	-2,5(10)
O 2	4 <i>i</i>	0,171(2)	0	0,211(4)	0,5	-3,3(10)
N 2	4 <i>i</i>	0,171(2)	0	0,211(4)	0,5	-3,3(10)
O 3	4 <i>i</i>	0,452(3)	0	0,133(5)	0,5	0,9(10)
N 3	4 <i>i</i>	0,452(3)	0	0,133(5)	0,5	0,9(10)
N 4	4 <i>i</i>	0,799(4)	0	0,165(6)	1	3,4(10)

4.5.2 Sinterung von TaON

Die Sinterung von (Oxid-)Nitriden der Übergangsmetalle bereitet erhebliche Schwierigkeiten, da die Zersetzungstemperaturen oft weit unterhalb der erwarteten Schmelzpunkte liegen.

Die Frage ob es möglich ist, pulverförmiges TaON zu sintern, sollte mit einem Experiment geklärt werden. Dazu wurde TaON mit einer uniaxialen Presse zu Tabletten gepresst. Eine Tablette wurde unter feuchtem Ammoniak mit einer Durchflussrate von 10 l/h für 7 Tage auf 1100°C erhitzt. Die Farbe der Tablette blieb dabei unverändert (olivgrün). Unter trockenem Ammoniak würde bei dieser hohen Temperatur eine Reduktion zu TaN stattfinden. Durch den Wassergehalt des feuchten Ammoniaks jedoch wird das TaON vor Reduktion geschützt.

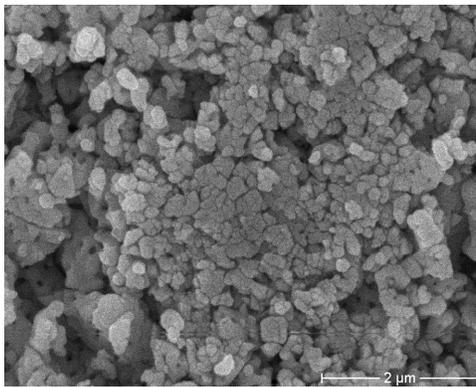


Abb. 26: TaON vor dem Sintern

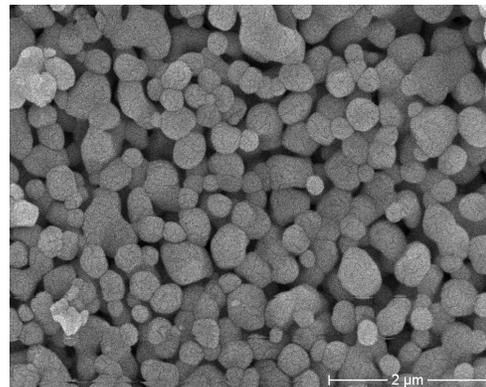


Abb. 27: TaON nach dem Sintern

Es wurden elektronenmikroskopische Aufnahmen von ungesinterten (**Abb. 26**) und von gesinterten (**Abb. 27**) Presslingen gemacht. Auf dem Bild des ungesinterten TaON sind relativ kleine und kantige Partikel zu sehen. Das gesinterte TaON besteht aus größeren runden Partikeln, die miteinander verwachsen sind. An einigen Stellen lassen sich Dreikornkontakte erkennen.

Damit wurde gezeigt dass es möglich ist, TaON-Pulver unter Atmosphärendruck zu Keramiken zu sintern.

4.5.3 Grünes und gelbes TaON

Gelbes TaON wurde aus olivgrünem TaON durch Nachbehandlung an Luft bei ca. 700°C für mehrere Minuten hergestellt. Ebenfalls lässt es sich direkt erhalten bei der Ammonolyse von Ta₂O₅ mit feuchtem Ammoniak bei 1000°C.

Die Absorptionskanten von grünem und von gelbem TaON (**Abb. 28**, **Abb. 29**) wurden zu 470 nm bzw. 450 nm bestimmt. Jedoch fällt die Absorption im langwelligen Bereich hinter der Absorptionskante beim grünen TaON nicht auf den Wert Null. Zwischen ca. 500 nm und 860 nm werden alle Wellenlängen gleichmäßig absorbiert. Einen entsprechenden Verlauf zeigt das UV/Vis-Spektrum von Ta₃N₅ im Bereich oberhalb der Absorptionskante bei ca. 600 nm. Hieraus resultiert die mangelhafte farbliche Brillanz von konventionell hergestelltem TaON (olivgrün) und Ta₃N₅ (ziegelrot). Die olivgrüne Farbe des TaON lässt sich als Mischfarbe aus einem gelben und einem schwarzen Anteil auffassen. Für das menschliche Auge ergibt sich der Farbeindruck „olivgrün“.

Dieses Absorptionsverhalten ist ein Hinweis auf das Vorhandensein von Elektronen im Leitungsband. Tantal liegt vermutlich zu einem Teil in der Oxidationsstufe +4 vor. Für eine Ta₃N₅-Probe wurde durch ESR-Spektroskopie (Elektronenspinresonanz) nachgewiesen, dass sie eine ESR-aktive Spezies, möglicherweise Ta⁴⁺, enthält (**Abb. 30**). Für grünes TaON gelang dies bisher nicht.

Bei gelbem TaON fällt die Absorption im langwelligen Bereich auf Null. Vermutlich liegt hier alles Tantal in der höchsten Oxidationsstufe +5 vor. Aus der Lage der Absorptionskante bei ca. 450 nm ergibt sich nur ein blassgelber Farbton, wodurch undotiertes TaON nicht als Farbpigment attraktiv ist.

Die Hypothese, dass die Farbe von grünem TaON von einer Verunreinigung mit Nb herrührt [51], soll hier verworfen werden, da gelbes TaON auch bei der Ammonolyse von Ta₂O₅ mit feuchtem Ammoniak bei 1000°C erhalten wurde. Unter diesen Synthesebedingungen ist nicht anzunehmen, dass Nb seine maximale Oxidationsstufe von +5 beibehält. Beispielsweise führten Versuche, Mg-dotierte Nioboxidnitride durch Ammonolyse mit feuchtem Ammoniak zu erhalten schon bei 700°C zu schwarzen Präparaten, die zum Teil aus Nb₄N₅ bestanden. Mit trockenem Ammoniak reagiert Nb₂O₅ bei 800°C vollständig zu NbN. Weitere Gründe hierfür liefert die Auswertung der UV/Vis-Spektren von Mg- bzw. Sc-dotierten Tantaloxidnitriden mit Anatas-Struktur (vgl. 4.6.7) sowie von Sc-dotiertem Ta₃N₅ (vgl. 4.9.5). Die Absorption fällt auch dort nach der Absorptionskante auf Null, ohne dass die Präparate einer thermischen Nachbehandlung an Luft unterzogen wurden. Eine wahrscheinlichere Ursache der Farbe von grünem TaON und von ziegelrotem Ta₃N₅ ist eine teilweise Reduktion von Ta⁵⁺ zu niedrigeren Oxidationsstufen.

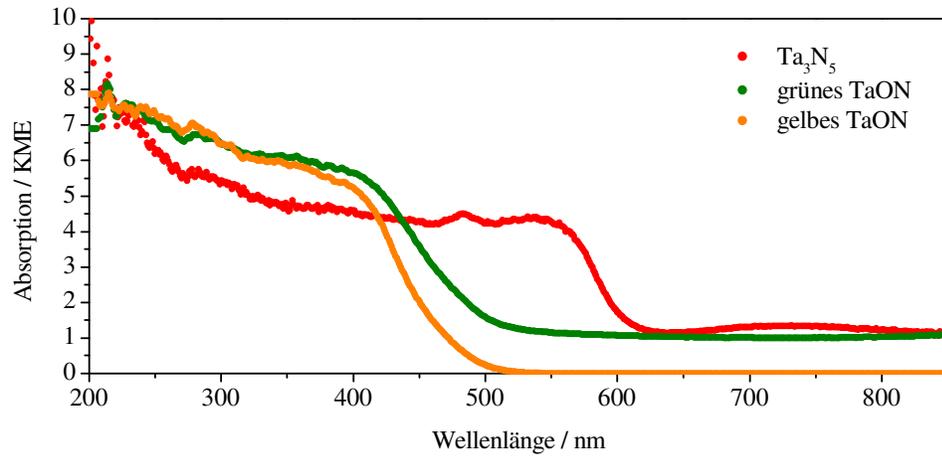


Abb. 28: UV/Vis-Reflexionsspektren von grünem und gelbem TaON sowie Ta₃N₅. Absorption in Kubelka-Munk-Einheiten (KME).

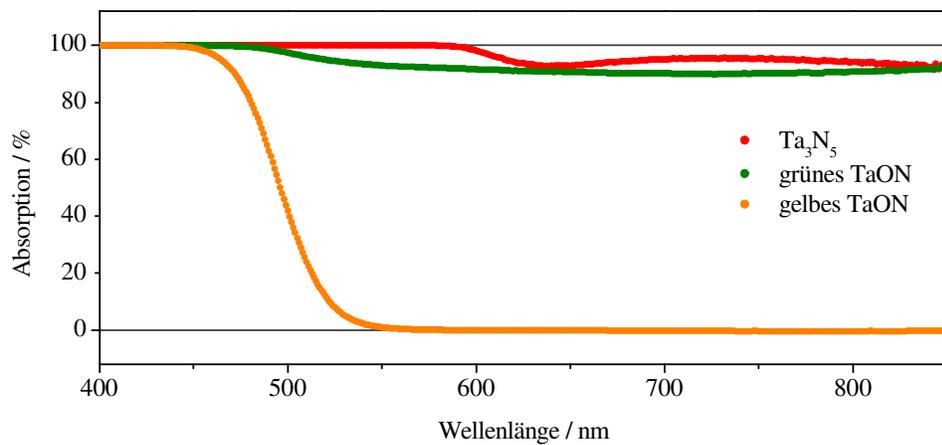


Abb. 29: UV/Vis-Reflexionsspektren von grünem und gelbem TaON sowie Ta₃N₅. Absorption in %.

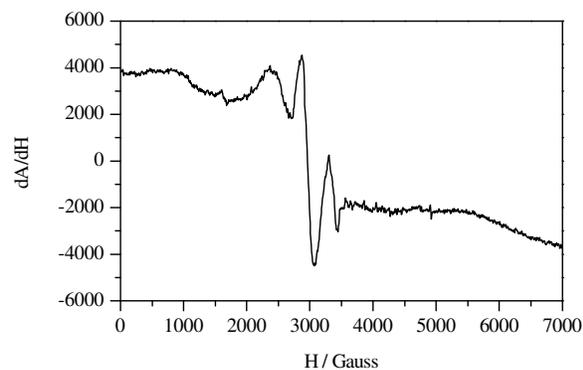


Abb. 30: ESR-Spektrum einer Ta₃N₅-Probe

4.6 Anatas-Phasen im System Mg-Ta-O-N und Sc-Ta-O-N



Abb. 31: Farbscan von
 $\text{Mg}_{0,05}\text{Ta}_{0,95}\text{O}_{1,15}\text{N}_{0,85}$

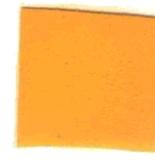


Abb. 32: Farbscan von
 $\text{Sc}_{0,15}\text{Ta}_{0,85}\text{O}_{1,3}\text{N}_{0,7}$

4.6.1 Die Systeme Mg-Ta-O-N und Sc-Ta-O-N

Das System Mg-Ta-O-N wurde im Bereich zwischen 0 und 50 Kationen-% Mg untersucht. Dabei wurde bei 5 Kationen-% Mg eine Phase mit Anatas-Struktur gefunden. Weiterhin lassen sich in das Kristallgitter von Ta_3N_5 bis zu 10 Kationen-% Mg bei gleichzeitiger Substitution von N durch O einbauen (Abb. 33). Bei Dotierung mit 1 Kat.-% Mg wurde neben TaON die in 4.5.1 beschriebene Phase mit $\text{VO}_2(\text{B})$ -Struktur erhalten.

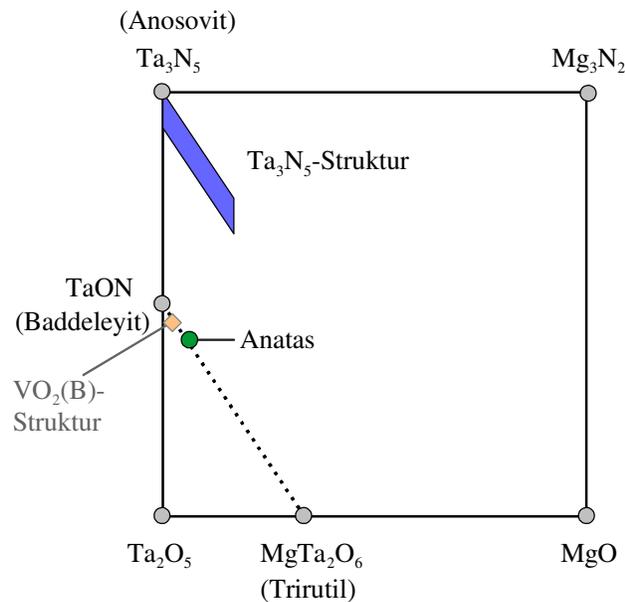


Abb. 33: Schematische Darstellung aller gefundenen Phasen (farbige Punkte und Flächen) im System Mg-Ta-O-N, es sind jeweils die Strukturtypen der Verbindungen angegeben.

Im System Sc-Ta-O-N wurde die größte Zahl an strukturell verschiedenen Phasen erhalten (**Abb. 34**). In der Ta_3N_5 -Struktur lassen sich (bei gleichzeitigem Sauerstoffeinbau in das Anionengitter) bis zu 35% der Kationen mit Sc^{3+} substituieren. Im Bereich von 33 bis 70 Kationen-% Sc existieren Phasen mit Bixbyit-Struktur und variablem Stickstoffgehalt bei jeweils gleicher Kationenzusammensetzung. Bei 15 Kationen-% Sc wurde eine Phase mit Anatas-Struktur gefunden. Weiterhin wurden bei um 30 Kationen-% Sc Rutil-Phasen beobachtet, jedoch nur als mehrphasige Präparate mit einem Rutil-Anteil von bis ca. 80 %.

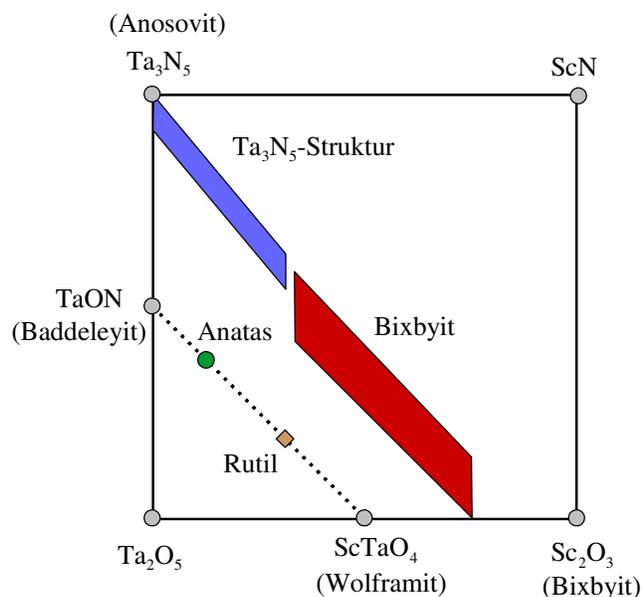


Abb. 34: Schematische Darstellung aller gefundenen Phasen (farbige Punkte und Flächen) im System Sc-Ta-O-N, es sind jeweils die Strukturtypen der Verbindungen angegeben.

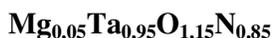
4.6.2 Synthese

Als Ausgangssubstanzen wurden Reihen von röntgenamorphen Mischoxiden $Mg_xTa_{1-x}O_{2,5-1,5x}$ mit $x = 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25$ und $0,33$ und $Sc_xTa_{1-x}O_{2,5-x}$ mit $x = 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25; 0,30; 0,35; 0,40; 0,45$ und $0,50$ verwendet. Diese wurden nach der Citrat-Methode hergestellt. Das abschließende Calcinieren der Mischoxide erfolgte über 18 h bei einer Temperatur von $600^\circ C$, so dass röntgenamorphe Pulver entstanden.

Die Mischoxide wurden einer Ammonolyse mit feuchtem Ammoniak bei einer Durchflussrate von 25 l/h unterzogen. Dabei wurde für 16 h auf $800^\circ C$ aufgeheizt.

4.6.3 Zusammensetzung

Die Stickstoff-Gehalte der Präparate im System Mg-Ta-O-N verlaufen im Diagramm (**Abb. 35**) näherungsweise auf einer Geraden zwischen TaON (0 Kat.-% Mg, 50 An.-% N) und MgTa_2O_6 (33 Kat.-% Mg; 0 An.-% N), die der 1:2-Stöchiometrie entspricht. Bei über 33 Kat.-% Mg werden nur noch geringe Mengen Stickstoff eingebaut. Die allgemeine Summenformel der Zusammensetzungen auf der Geraden mit 1:2-Stöchiometrie lautet $\text{Mg}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_{1+3x}\text{N}_{1-3x}$. Abweichungen der Messwerte von Stickstoff- und Sauerstoffgehalt von dieser Geraden sollten vorerst vernachlässigt werden. Da der Mg-Gehalt der Anatas-Phase $x = 0,05$ entspricht, hat sie die folgende Summenformel:



Die Stickstoff-Gehalte der Präparate im System Sc-Ta-O-N verlaufen annähernd auf einer Gerade zwischen TaON und ScTaO_4 (**Abb. 36**). Die allgemeine Summenformel der Zusammensetzungen auf dieser Geraden lautet $\text{Sc}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_{1+2x}\text{N}_{1-2x}$. Da der Sc-Gehalt der Anatas-Phase $x = 0,15$ entspricht, hat sie die folgende Summenformel:



Fasst man diese Verbindungen formal als Mischkristallbildungen aus den Verbindungen TaON und MgTa_2O_6 bzw. ScTaO_4 auf, so kommt man zu den folgenden Formulierungen:

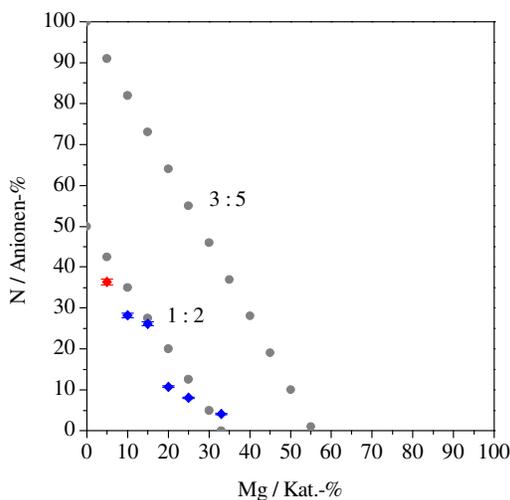
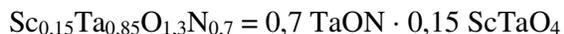
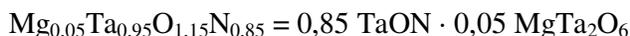


Abb. 35: Stickstoffgehalte der Präparate im System Mg-Ta-O-N bei Ammonolyse mit feuchtem Ammoniak bei 800°C. Roter Punkt: phasenreines Präparat mit Anatas-Struktur. Graue Punkte: 1:2- und 3:5-Stöchiometrie.

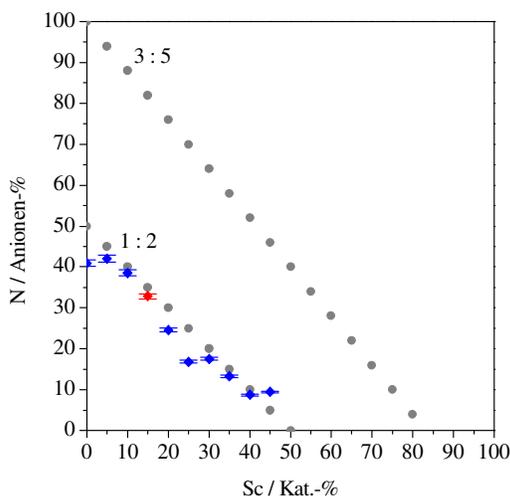


Abb. 36: Stickstoffgehalte der Präparate im System Sc-Ta-O-N bei Ammonolyse mit feuchtem Ammoniak bei 800°C. Roter Punkt: phasenreines Präparat mit Anatase-Struktur. Graue Punkte: 1:2- und 3:5-Stöchiometrie.

4.6.4 Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Phasenzusammensetzungen der Ammonolyseprodukte aus den Mischoxiden $\text{Mg}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_{2,5-1,5x}$ im Bereich $0 \leq x \leq 0,33$ sind in **Abb. 37** dargestellt. Bei einem Gehalt von 5 Kationen-% Mg erhält man phasenreine Präparate von oranger Farbe mit Anatase-Struktur. Bei höheren Mg-Gehalten bildet sich zunehmend eine Rutil-Phase. Bei $x = 1/3$ ist die Stöchiometrie von MgTa_2O_6 (Trirutil-Struktur) erreicht. An dem Präparat mit $x = 1/3$ wurde jedoch eine einfache Rutil-Struktur mit statistisch verteilten Kationen festgestellt. Dies ist auf die relativ niedrige Synthesetemperatur (800°C) zurückzuführen, bei der die Ausordnung der Kationen noch nicht stattfindet.

Die Phasenzusammensetzungen der Ammonolyseprodukte im System Sc-Ta-O-N sind in **Abb. 38** gezeigt. Bei einem Gehalt von 15 Kationen-% Sc erhält man phasenreine Präparate von gelber Farbe mit Anatase-Struktur. Bei höheren Sc-Gehalten bildet sich zunehmend eine Rutil-Phase. Die Phasenzusammensetzungen bei Sc-Gehalten von 40 bis 50 Kationen-% ließen sich nicht quantitativ bestimmen. Bei 50 Kat.-% Sc ist die Stöchiometrie von ScTaO_4 (Wolframit-Struktur) erreicht. Die Wolframit-Struktur ist eine Brookit-Struktur mit zwei Kationensorten auf verschiedenen Gitterplätzen.

Die Stabilisierung der Anatase-Phase ist nicht auf den Ionenradius von Magnesium bzw. Scandium zurückzuführen. Mg^{2+} bzw. Sc^{3+} besitzen mit 72 pm bzw. 75 pm (C.N. = 6) größere Ionenradien als das Ta^{5+} -Kation mit 64 pm (C.N. = 6). Eine Dotierung mit Kationen von größerem Radius sollte eine Erhöhung der Koordinationszahl begünstigen. Statt dessen wird die Koordinationszahl der Kationen von 7 (TaON) auf 6 vermindert. Wahrscheinlicher ist, dass der Dotierungseffekt auf der Kationenladung beruht. Hierfür spricht, dass nur 5 Kationen-% Mg^{2+} (3 Ladungen Differenz zu Ta^{5+}) zur Stabilisierung der Anatase-Phase genügen, während bei Dotierung mit Sc^{3+} (2 Ladungen Differenz zu Ta^{5+})

15 Kationen-% erforderlich sind. Die Ionenradien von Mg^{2+} und Sc^{3+} sind ähnlich. Eine noch höhere Dotierionen-Konzentration ist bei Stabilisierung mit Ti^{4+} erforderlich. Die Anatas-Phasen $\text{Ti}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_{1+x}\text{N}_{1-x}$, $0,52 \leq x \leq 0,87$ [5] enthalten 52 bis 87 Kationen-% Ti^{4+} . Das Ti^{4+} -Ion besitzt einen Ionenradius von 62 pm (C.N. = 6) und eine Differenz von einer Ladung zu Ta^{5+} .

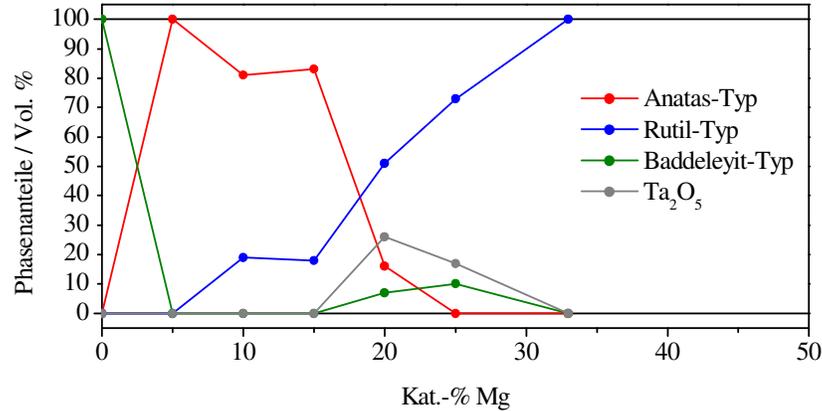


Abb. 37: Phasenanteile der Präparate im System Mg-Ta-O-N bei Ammonolyse mit feuchtem Ammoniak bei 800°C

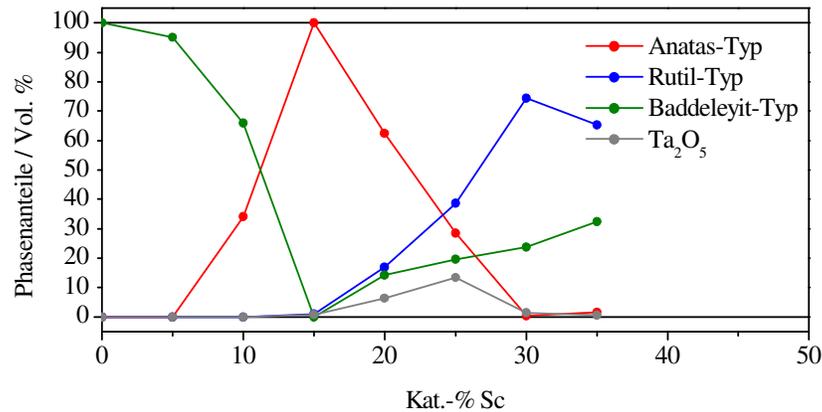


Abb. 38: Phasenanteile der Präparate im System Sc-Ta-O-N bei Ammonolyse mit feuchtem Ammoniak bei 800°C

Die Phase $\text{Mg}_{0,05}\text{Ta}_{0,95}\text{O}_{1,15}\text{N}_{0,85}$ mit Anatas-Struktur wurde in der Raumgruppe $I4_1/amd$ mit den Gitterparametern $a = 391,986(6)$ pm und $c = 1011,19(3)$ pm indiziert. Das Verhältnis c/a ergibt sich zu 2,58. Es lässt sich aus den Synchrotron-Röntgenbeugungsdaten (**Abb. 39**) keine Abweichung von der tetragonalen Symmetrie, etwa im Sinne einer Struktur in der orthorhombischen Raumgruppe $Imma$ mit Anionenordnung (siehe 4.6.5.1) feststellen. Wird die Rietveld-Verfeinerung mit einem Strukturmodell in der Raumgruppe $Imma$ durchgeführt, so gilt für die erhaltenen Gitterparameter im Rahmen der Messgenauigkeit $a = b$.

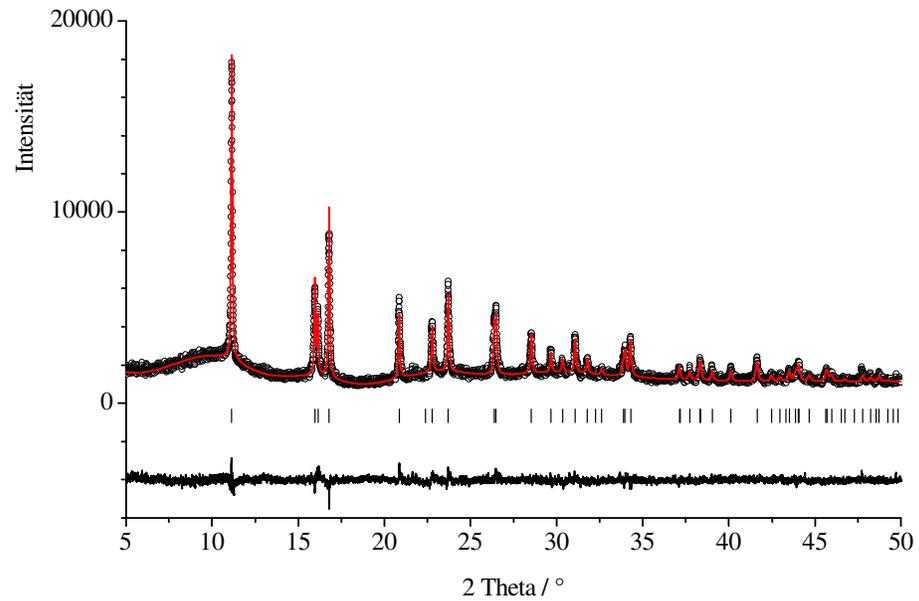


Abb. 39: Röntgenpulverdiagramm (Synchrotron) von $\text{Mg}_{0.05}\text{Ta}_{0.95}\text{O}_{1.15}\text{N}_{0.85}$ mit den Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung (rot)

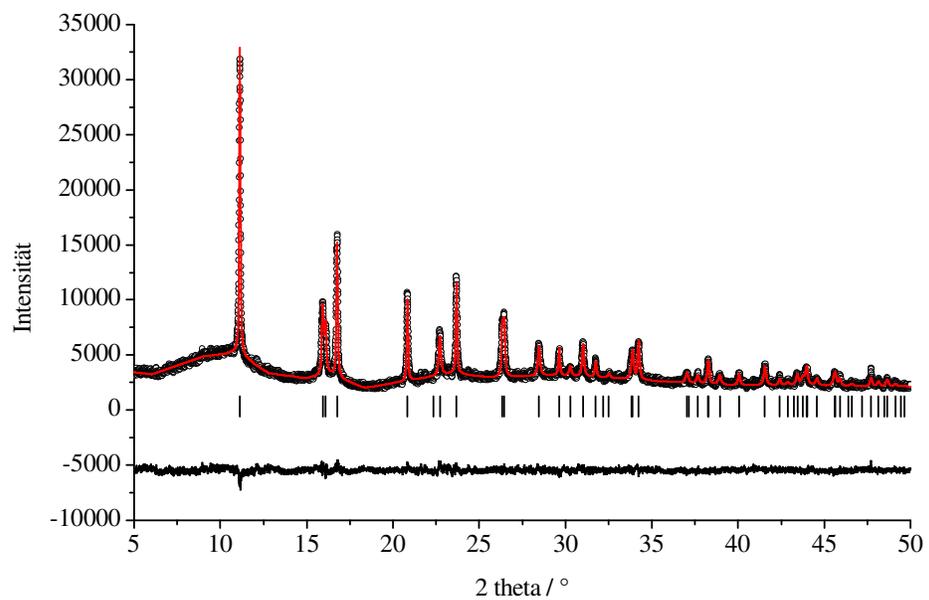


Abb. 40: Röntgenpulverdiagramm (Synchrotron) von $\text{Sc}_{0.15}\text{Ta}_{0.85}\text{O}_{1.3}\text{N}_{0.7}$ mit den Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung (rot)

Tab. 12: Strukturelle Daten von $\text{Mg}_{0,05}\text{Ta}_{0,95}\text{O}_{1,15}\text{N}_{0,85}$ aus der Synchrotron-Messung

Molare Masse	203,42 g/mol
Strukturtyp	Anatas
Raumgruppe	$I4_1/amd$
Kristallsystem	tetragonal
Gitterparameter	$a = 391,986(6)$ pm $c = 1011,19(3)$ pm $c/a = 2,58$
Elementarzellvolumen	$V = 155,373(6) \cdot 10^6$ pm ³
Formeleinheiten	$Z = 4$
Berechnete Dichte	$\rho = 8,71$ g/cm ³
Diffraktometer	B2 / HASYLAB
Wellenlänge	70,990 pm
Anzahl der Profilpunkte	11249
Winkelbereich 2θ	5-50°
Anzahl der verfeinerten Parameter	27
R_{wp}	6,8 %
R_{Bragg}	9,0 %
R_{exp}	2,4 %
S	2,8

Tab. 13: Atomparameter von $\text{Mg}_{0,05}\text{Ta}_{0,95}\text{O}_{1,15}\text{N}_{0,85}$ aus der Synchrotron-Messung

Atom	Wyckoff	x	y	z	Besetzung	B_{iso}
Ta 1	$4b$	0	1/4	3/8	0,95	0,34(3)
Mg 1	$4b$	0	1/4	3/8	0,05	0,34(3)
O 1	$8e$	0	1/4	0,584(1)	0,575	1,8(3)
N 1	$8e$	0	1/4	0,584(1)	0,425	1,8(3)

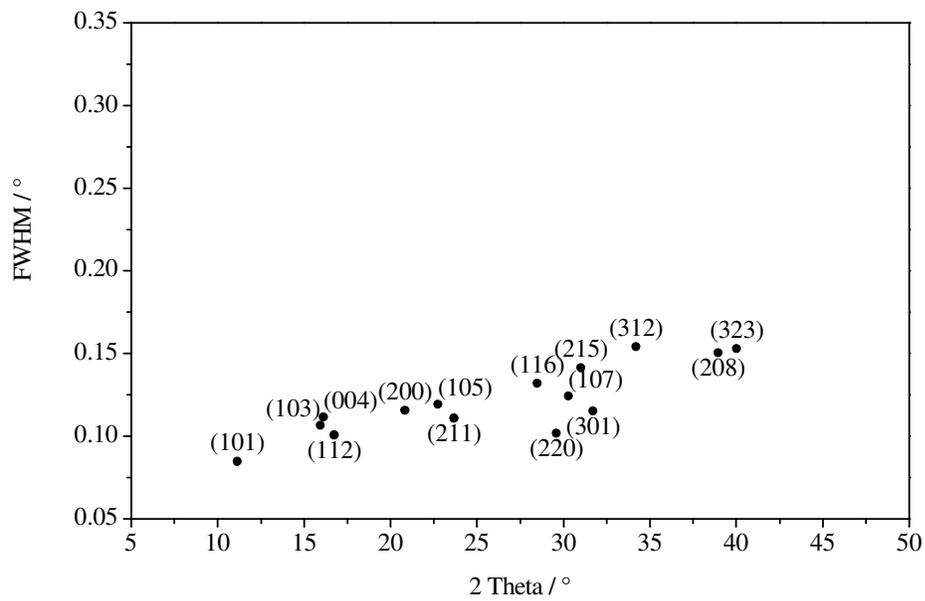


Abb. 41: Verteilung von ausgewählten Halbwertsbreiten im Röntgenpulverdiagramm von $\text{Mg}_{0,05}\text{Ta}_{0,95}\text{O}_{1,15}\text{N}_{0,85}$.

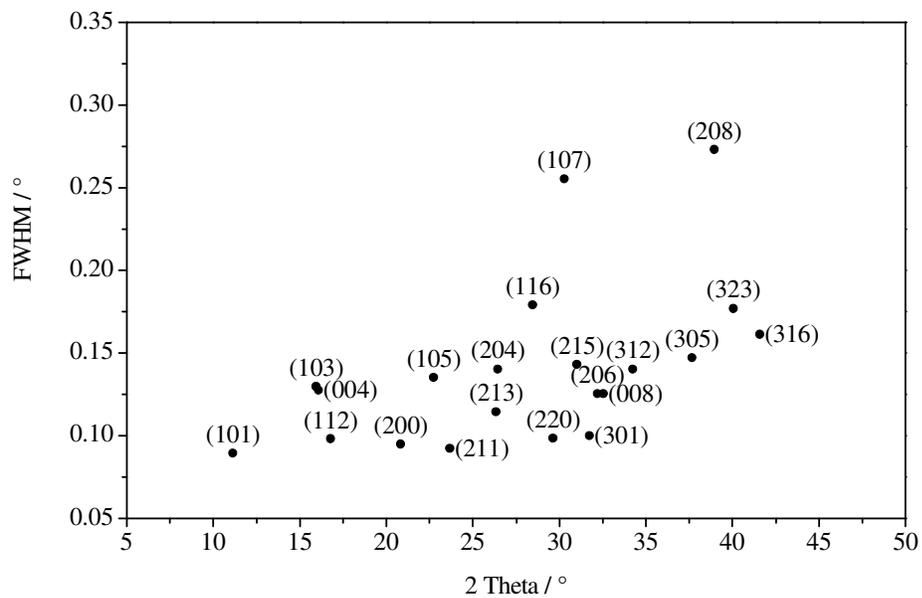


Abb. 42: Verteilung von ausgewählten Halbwertsbreiten im Röntgenpulverdiagramm von $\text{Sc}_{0,15}\text{Ta}_{0,85}\text{O}_{1,3}\text{N}_{0,7}$.

Tab. 14: Strukturelle Daten von $\text{Sc}_{0,15}\text{Ta}_{0,85}\text{O}_{1,3}\text{N}_{0,7}$ aus der Synchrotron-Messung

Molare Masse	190,86 g/mol
Strukturtyp	Anatas
Raumgruppe	$I4_1/amd$
Kristallsystem	tetragonal
Gitterparameter	$a = 392,472(2)$ pm $c = 1014,11(2)$ pm $c/a = 2,58$
Elementarzellvolumen	$V = 156,20 \cdot 10^6 \text{pm}^3$
Formeleinheiten	$Z = 4$
Berechnete Dichte	$\rho = 8,15 \text{g/cm}^3$
Diffraktometer	B2 / HASYLAB
Wellenlänge	70,990 pm
Anzahl der Profilpunkte	11249
Winkelbereich 2θ	5-50°
Anzahl der verfeinerten Parameter	32
R_{wp}	5,1 %
R_{Bragg}	7,6 %
R_{exp}	1,7 %
S	3,0

Tab. 15: Atomparameter von $\text{Sc}_{0,15}\text{Ta}_{0,85}\text{O}_{1,3}\text{N}_{0,7}$ aus der Synchrotron-Messung

Atom	Wyckoff	x	y	z	Besetzung	B_{iso}
Ta 1	$4b$	0	1/4	3/8	0,85	0,27(3)
Sc 1	$4b$	0	1/4	3/8	0,15	0,27(3)
O 1	$8e$	0	1/4	0,5886(7)	0,65	1,1(2)
N 1	$8e$	0	1/4	0,5886(7)	0,35	1,1(2)

Die Halbwertsbreiten der Röntgenreflexe (Synchrotron) wurden jeweils durch eine strukturlose Profilanpassung ermittelt. Für $\text{Mg}_{0,05}\text{Ta}_{0,95}\text{O}_{1,15}\text{N}_{0,85}$ ist keine anisotrope Verbreiterung von bestimmten Reflexen feststellbar (**Abb. 41**). Die Auswertung der Reflexbreiten bei $\text{Sc}_{0,15}\text{Ta}_{0,85}\text{O}_{1,3}\text{N}_{0,7}$ ergibt eine anisotrope Verbreiterung von bestimmten Reflexen (**Abb. 42**). In der Rietveld-Verfeinerung konnte die anisotrope Reflexverbreiterung durch die Verwendung des entsprechenden Rechenmodells (anisotropic lorentzian size broadening (spherical harmonic)) und der dazugehörigen Parameter erfasst werden.

Eine mögliche Ursache für die anisotrope Verbreiterung ist das Vorhandensein von kristallographischen Scherebenen in unregelmäßigen Abständen. Diese sind von substöchiometrischem Titandioxid TiO_{2-x} in Rutilstruktur bekannt. Hier liegen Scherebenen mit höherem Verknüpfungsgrad (zusätzliche Kantenverknüpfungen, Flächenverknüpfungen) der TiO_6 -Oktaeder vor. Bei $\text{Sc}_{0,15}\text{Ta}_{0,85}\text{O}_{1,3}\text{N}_{0,7}$ ist zusätzlich zu dieser Möglichkeit ein Anionenüberschuss (AX_{2+x}) denkbar, woraus Scherebenen mit niedrigerem Verknüpfungsgrad (mehr Eckenverknüpfungen) der Koordinationspolyeder resultieren. Die Ergebnisse der N/O-Analyse sind mit einem leichten Anionenüberschuss gut vereinbar, daher kann angenommen werden, dass es sich um eine Anatas-Phase mit kristallographischen Scherebenen handelt. Die Summenformel lautet unter Berücksichtigung des Anionenüberschusses $\text{Sc}_{0,15}\text{Ta}_{0,85}\text{O}_{1,3+1,5x}\text{N}_{0,7-x}$. Zum Beweis dieser Hypothese wären HR-TEM-Aufnahmen nötig (Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie).

4.6.5 Untersuchungen zu einer möglichen Ordnung im Anionengitter

Durch Neutronenbeugungsexperimente sollte geklärt werden, ob die Anionen des Kristallgitters geordnet vorliegen, oder ob sie statistisch verteilt sind.

4.6.5.1 Mögliche Anionenordnungen im Anatas-Typ

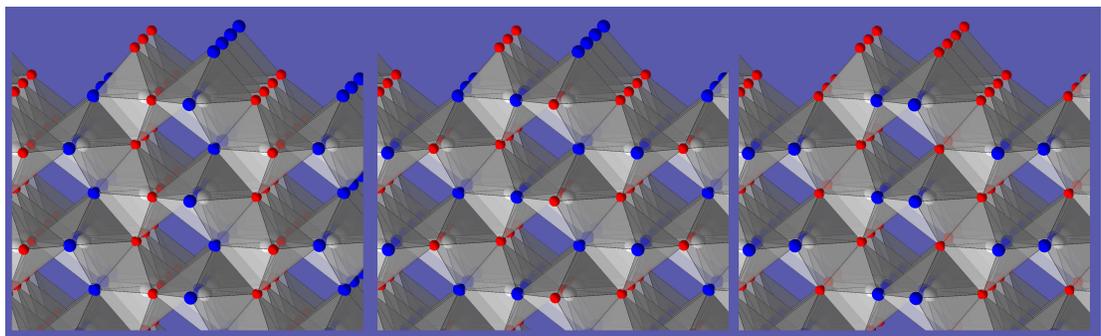
Mit den Zusammensetzungen $\text{Mg}_{0,05}\text{Ta}_{0,95}\text{O}_{1,15}\text{N}_{0,85}$ und $\text{Sc}_{0,15}\text{Ta}_{0,85}\text{O}_{1,3}\text{N}_{0,7}$ wurden Oxidnitride mit Anatas-Struktur erhalten. Um mittels Neutronenbeugungsmethoden zu klären, ob im Anionengitter eine geordnete Verteilung von Sauerstoff und Stickstoff vorliegt, müssen zunächst die verschiedenen Möglichkeiten einer Anionenordnung bekannt sein. In der Raumgruppe $I4_1/amd$ ist nur eine mit Anionen zu besetzende Position vorhanden. Unter den maximalen translationengleichen Untergruppen (**Tab. 16**) sind drei vorhanden, die eine geordnete Verteilung von Sauerstoff- und Stickstoffatomen auf zwei verschiedene Lagen ermöglichen [67]. Dies sind $I\bar{4}m2$, $I4_1md$ und $Imma$. In jeder dieser Untergruppen ergibt sich eine andere Ordnung der Anionen.

In Untersuchungen an TiNF ([40], [68]) welches im Anatas-Strukturtyp kristallisiert, und Co^{2+} -dotiertem TiNF [69] wurde keine Anionenordnung gefunden.

Die berechneten Neutronendiffraktogramme der drei Anionenordnungen zeigen nur sehr geringe Unterschiede untereinander und zu einer statistischen Anionenverteilung (**Abb. 44**, **Abb. 45**, **Abb. 46**). Die Entscheidung aufgrund der Messdaten, in welcher Variante die Verbindung vorliegt, wird dadurch schwierig. Bei den Strukturen mit Anionenordnung 1 und 3 sind Überstruktureflektive zu erwarten; deren Intensität ist jedoch gering. Sollte eine dieser Anionenordnungen vorliegen, so werden die Überstruktureflektive möglicherweise vom Untergrundrauschen der Messung verdeckt. Bei der Struktur mit Anionenordnung 2 werden keine Überstruktureflektive erzeugt. Zwischen Anionenordnung 2 und statistisch verteilten Anionen zu unterscheiden, ist schwierig. Die Struktur mit Anionenordnung 3 ist orthorhombisch, so dass sie sich möglicherweise durch Reflexaufspaltungen infolge einer Abweichung von der tetragonalen Symmetrie erkennen lässt. Durch Röntgenpulverdiffraktometrie (4.6.4) wurde jedoch keine Abweichung von der tetragonalen Symmetrie nachgewiesen.

Tab. 16: Die Raumgruppe $I4_1/amd$ und ihre translationengleichen maximalen Untergruppen

Raumgruppe Nr.	Symbol	Index der Symmetrie- reduktion	Kationen- lagen	Anionen- lagen	Mögliche Anionenordnung
141	$I4_1/amd$	-	1	1	-
122	$I\bar{4}2d$	2	1	1	-
119	$I\bar{4}m2$	2	2	2	Nr. 1
109	$I4_1md$	2	1	2	Nr. 2
98	$I4_122$	2	1	1	-
88	$I4_1/a$	2	1	1	-
74	$Imma$	2	1	2	Nr. 3
70	$Fddd$	1	1	1	-

**Abb. 43:** links: O/N-Ordnung 1 in der Raumgruppe $I\bar{4}m2$, Mitte: Anionenordnung 2 in der Raumgruppe $I4_1md$, rechts: Anionenordnung 3 in der Raumgruppe $Imma$

4.6.5.2 Neutronenbeugung**Tab. 17:** Strukturelle Daten für TaON in Anatasstruktur mit vier verschiedenen Anionenordnungen zur Berechnung von Neutronenbeugungsdiagrammen

Anionenordnung		ungeordnet	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3
Raumgruppe		$I4_1/amd$	$I\bar{4}m2$	$I4_1md$	$Imma$
Kristallsystem		tetragonal	tetragonal	tetragonal	orthorhombisch
Gitterparameter	a	391,55	391,55	391,55	391,55
/ pm	b				391,55
	c	1010,20	1010,20	1010,20	1010,20
Profilfunktion		Pseudo-Voigt			
Profilparameter		U = 0,27; V = -0,37; W = 0,37; η = 0,46			

Tab. 18: Atomparameter für TaON in Anatas-Struktur ohne Anionenordnung

Atom	Wyckoff	x	y	z	Besetzung	B_{iso}
Ta 1	4b	0	0,25	0,375	1	0,5
O 1	8e	0	0,25	0,1692	1	0,5
N 1	8e	0	0,25	0,1692	1	0,5

Tab. 19: Atomparameter für TaON in Anatas-Struktur mit Anionenordnung Nr. 1

Atom	Wyckoff	x	y	z	Besetzung	B_{iso}
Ta 1	2b	0	0	0,5	1	0,5
Ta 2	2d	0	0,5	0,75	1	0,5
O 1	4e	0	0	0,7058	1	0,5
N 2	4f	0	0,5	0,9558	1	0,5

Tab. 20: Atomparameter für TaON in Anatas-Struktur mit Anionenordnung Nr. 2

Atom	Wyckoff	x	y	z	Besetzung	B_{iso}
Ta 1	4a	0	0	0,375	1	0,5
O 1	4a	0	0	0,5808	1	0,5
N 2	4a	0	0	0,1692	1	0,5

Tab. 21: Atomparameter für TaON in Anatas-Struktur mit Anionenordnung Nr. 3

Atom	Wyckoff	x	y	z	Besetzung	B_{iso}
Ta 1	4e	0	0,25	0,375	1	0,5
O 1	4e	0	0,25	0,5808	1	0,5
N 2	4e	0	0,25	0,1692	1	0,5

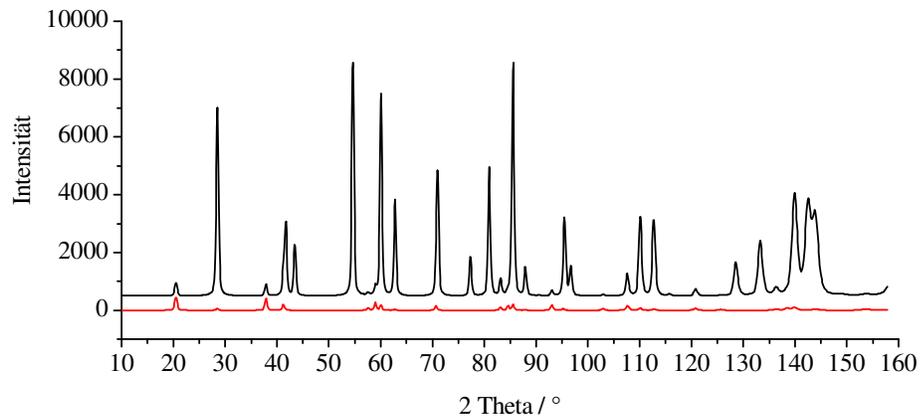


Abb. 44: Berechnetes Neutronenpulverdiagramm für TaON in Anatasstruktur in der Anionenordnung Nr. 1. Rot: Differenz zur Struktur mit statistisch verteilten Anionen

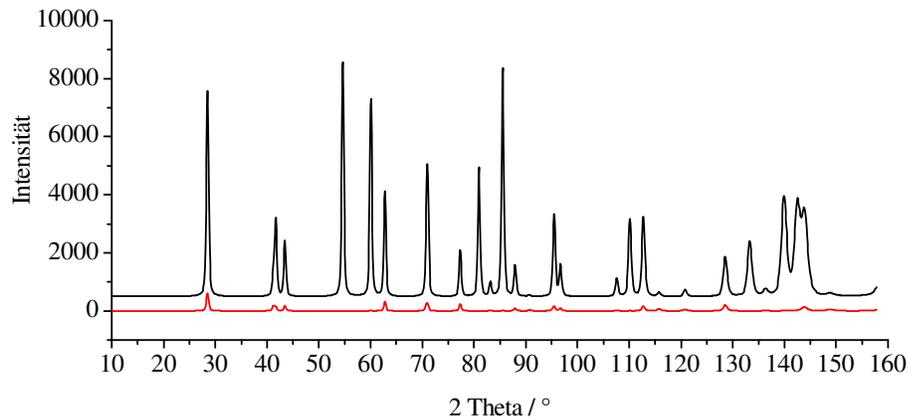


Abb. 45: Berechnetes Neutronenpulverdiagramm für TaON in Anatasstruktur in der Anionenordnung Nr. 2. Rot: Differenz zur Struktur mit statistisch verteilten Anionen

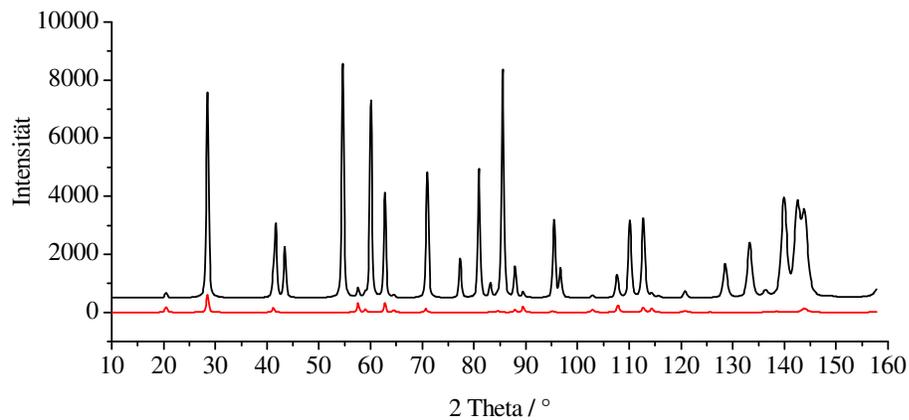


Abb. 46: Berechnetes Neutronenpulverdiagramm für TaON in Anatasstruktur in der Anionenordnung Nr. 3. Rot: Differenz zur Struktur mit statistisch verteilten Anionen

Tab. 22: Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung von $\text{Mg}_{0,05}\text{Ta}_{0,95}\text{O}_{1,15}\text{N}_{0,85}$ mit vier verschiedenen Anionenordnungen

Anionenordnung		ungeordnet	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3
Raumgruppe		$I4_1/amd$	$I\bar{4}m2$	$I4_1md$	$Imma$
Kristallsystem		tetragonal	tetragonal	tetragonal	orthorhombisch
Gitterparameter	<i>a</i>	391,545(6)	391,643(4)	391,638(4)	391,67(3)
/ pm	<i>b</i>				391,58(3)
	<i>c</i>	1010,20(2)	1010,38(2)	1010,38(2)	1010,37(2)
Formeleinheiten		Z = 4	Z = 4	Z = 4	Z = 4
Diffraktometer		E9 / BENSC			
Wellenlänge		$\lambda_1 = 179,722 \text{ pm}; \lambda_2 = 180,315 \text{ pm}; \lambda_2 / \lambda_1 = 0,05$			
Anzahl der Profilpunkte		1479			
Winkelbereich 2 θ		10-160°			
Anzahl der verfeinerten Parameter		12	11	12	13
R_{wp}		7,7 %	8,0 %	8,0 %	8,2 %
R_{Bragg}		5,8 %	5,8 %	5,8 %	6,0 %
R_{exp}		3,8 %	3,8 %	3,8 %	3,8 %
S		2,03	2,11	2,12	2,17

Tab. 23: Atomparameter von $\text{Mg}_{0,05}\text{Ta}_{0,95}\text{O}_{1,15}\text{N}_{0,85}$ ohne Anionenordnung

Atom	Wyckoff	x	y	z	Besetzung	B_{iso}
Mg 1	4 <i>b</i>	0	0,25	0,375	0,05	0,46(4)
Ta 1	4 <i>b</i>	0	0,25	0,375	0,95	0,46(4)
O 1	8 <i>e</i>	0	0,25	0,1693(2)	0,575	0,51(3)
N 1	8 <i>e</i>	0	0,25	0,1693(2)	0,425	0,51(3)

Tab. 24: Atomparameter von $\text{Mg}_{0,05}\text{Ta}_{0,95}\text{O}_{1,15}\text{N}_{0,85}$ mit Anionenordnung Nr. 1

Atom	Wyckoff	x	y	z	Besetzung	B_{iso}
Mg 1	2b	0	0	0,5	0,05	0,28(4)*
Ta 1	2b	0	0	0,5	0,95	0,28(4)*
Mg 2	2d	0	0,5	0,75	0,05	0,28(4)*
Ta 2	2d	0	0,5	0,75	0,95	0,28(4)*
O 1	4e	0	0	0,2973(6)	0,15	0,40(3)*
N 1	4e	0	0	0,294(3)	0,85	0,40(3)*
O 2	4f	0	0,5	0,544(3)	1	0,40(3)*
N 2	4f	0	0,5	0,544(3)	0	0,40(3)*

* Constraints: $B_{\text{iso}}(\text{Mg1}, \text{Ta1}) = B_{\text{iso}}(\text{Mg2}, \text{Ta2})$ und $B_{\text{iso}}(\text{O1}, \text{N1}) = B_{\text{iso}}(\text{O2}, \text{N2})$

Tab. 25: Atomparameter von $\text{Mg}_{0,05}\text{Ta}_{0,95}\text{O}_{1,15}\text{N}_{0,85}$ mit Anionenordnung Nr. 2

Atom	Wyckoff	x	y	z	Besetzung	B_{iso}
Mg 1	4a	0	0	0,3610(9)	0,05	0,24(5)
Ta 1	4a	0	0	0,3610(9)	0,95	0,24(5)
O 1	4a	0	0	0,5672(1)	0,15	0,30(4)*
N 1	4a	0	0	0,567(1)	0,85	0,30(4)*
O 2	4a	0	0	0,155(1)	1	0,30(4)*
N 2	4a	0	0	0,155(1)	0	0,30(4)*

* Constraint: $B_{\text{iso}}(\text{O1}, \text{N1}) = B_{\text{iso}}(\text{O2}, \text{N2})$

Tab. 26: Atomparameter von $\text{Mg}_{0,05}\text{Ta}_{0,95}\text{O}_{1,15}\text{N}_{0,85}$ mit Anionenordnung Nr. 3

Atom	Wyckoff	x	y	z	Besetzung	B_{iso}
Mg 1	4e	0	0,25	0,3767(3)	0,05	0,18(5)
Ta 1	4e	0	0,25	0,3767(3)	0,95	0,18(5)
O 1	4e	0	0,25	0,5824(5)	0,15	0,35(4)*
N 1	4e	0	0,25	0,5824(5)	0,85	0,35(4)*
O 2	4e	0	0,25	0,1710(7)	1	0,35(4)*
N 2	4e	0	0,25	0,1710(7)	0	0,35(4)*

* Constraint: $B_{\text{iso}}(\text{O1}, \text{N1}) = B_{\text{iso}}(\text{O2}, \text{N2})$

Aus den Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerungen folgt, dass das Strukturmodell mit statistisch verteilten Anionen eine nur geringfügig bessere Übereinstimmung mit der Messung liefert. Die Differenz ist zu klein, um eindeutig zwischen den verschiedenen Strukturmodellen zu unterscheiden. Eine endgültige Entscheidung sollte durch bessere Neutronenbeugungsmessungen (geringeres Rauschen) und theoretische Berechnungen gestützt werden.

Aus der elektrostatischen Valenzregel ergibt sich im Gegensatz zu TaON mit Baddeleyit-Struktur kein Hinweis auf eine Anionenordnung, da in der Anatas-Struktur alle Anionen dreifach koordiniert sind.

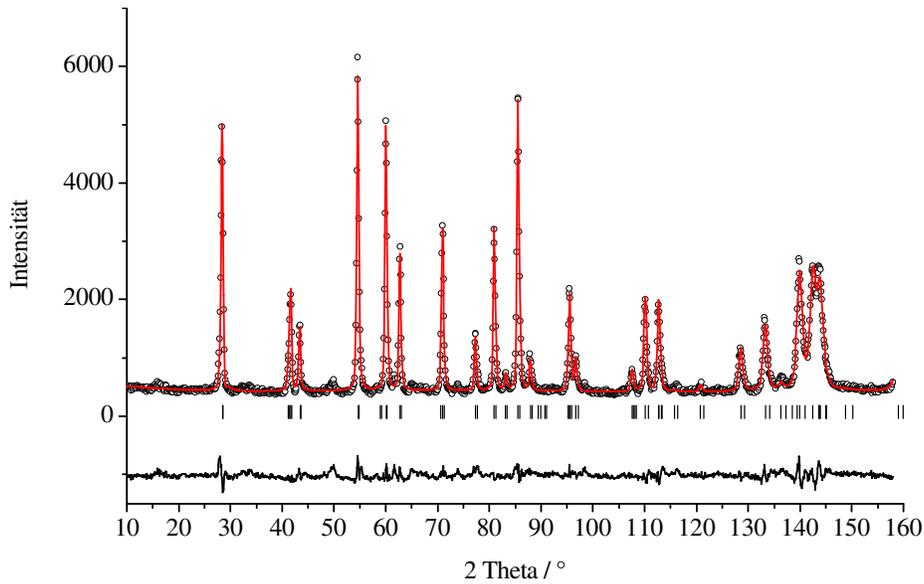


Abb. 47: Neutronenpulverdiagramm von $Mg_{0,05}Ta_{0,95}O_{1,15}N_{0,85}$ mit den Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung in der Raumgruppe $I4_1/amd$ (rot)

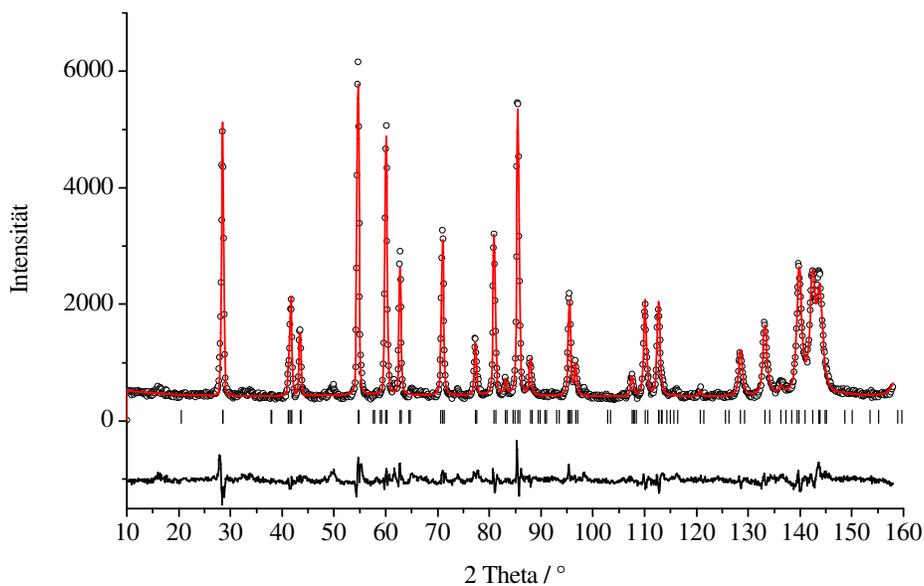


Abb. 48: Neutronenpulverdiagramm von $Mg_{0,05}Ta_{0,95}O_{1,15}N_{0,85}$ mit den Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung in der Raumgruppe $I\bar{4}m2$ (rot)

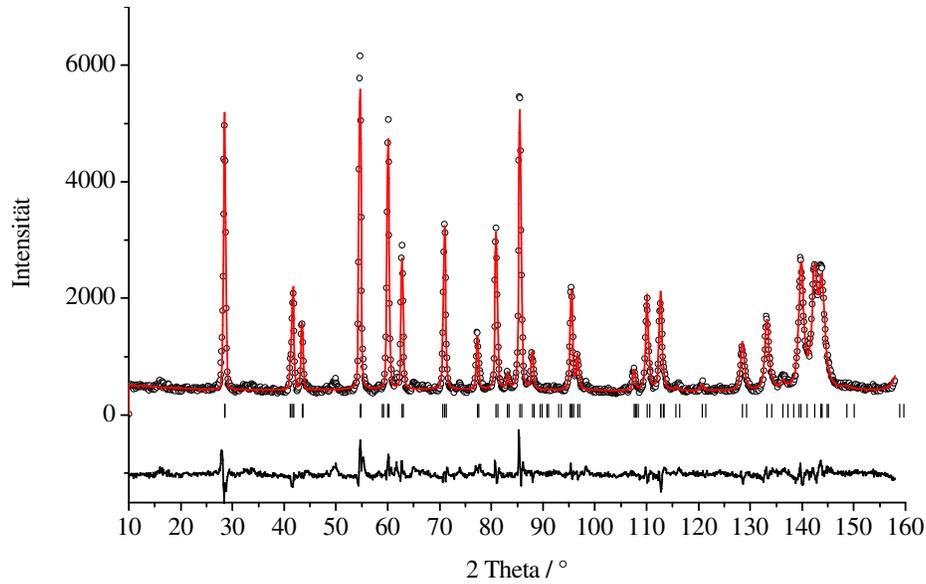


Abb. 49: Neutronenpulverdiagramm von $\text{Mg}_{0.05}\text{Ta}_{0.95}\text{O}_{1.15}\text{N}_{0.85}$ mit den Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung in der Raumgruppe $I4_1md$ (rot)

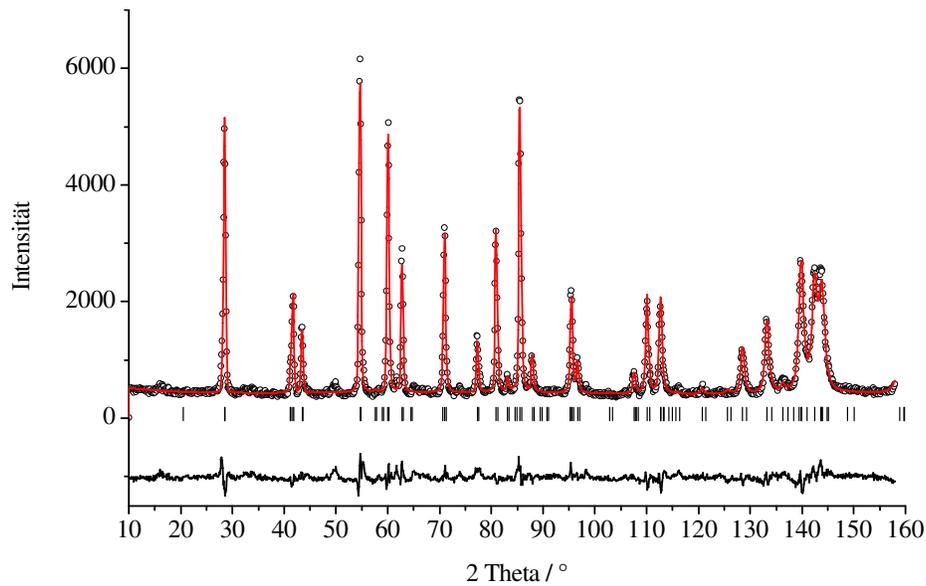


Abb. 50: Neutronenpulverdiagramm von $\text{Mg}_{0.05}\text{Ta}_{0.95}\text{O}_{1.15}\text{N}_{0.85}$ mit den Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung in der Raumgruppe $Imma$ (rot)

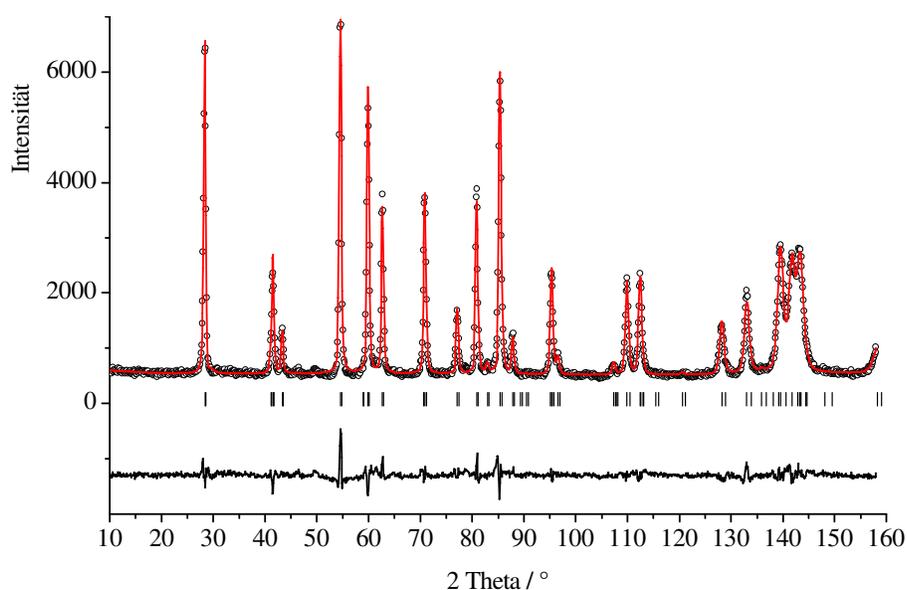


Abb. 51: Neutronenpulverdiagramm von $\text{Sc}_{0,15}\text{Ta}_{0,85}\text{O}_{1,3}\text{N}_{0,7}$ mit den Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung in der Raumgruppe $I4_1/amd$ (rot)

Tab. 27: Strukturelle Daten von $\text{Sc}_{0,15}\text{Ta}_{0,85}\text{O}_{1,3}\text{N}_{0,7}$ aus der Neutronenbeugungs-Messung

Molare Masse	190,86 g/mol
Strukturtyp	Anatas
Raumgruppe	$I4_1/amd$
Kristallsystem	tetragonal
Gitterparameter	$a = 391,91(1)$ pm $c = 1012,61(4)$ pm $cla = 2,58$
Elementarzellvolumen	$V = 155,53 \cdot 10^6$ pm ³
Formeleinheiten	$Z = 4$
Diffraktometer	E9 / BENSC
Wellenlänge	$\lambda_1 = 179,722$ pm; $\lambda_2 = 180,315$ pm; $\lambda_2 / \lambda_1 = 0,05$
Anzahl der Profilpunkte	1529
Winkelbereich 2θ	10-160°
Anzahl der verfeinerten Parameter	17
R_{wp}	6,25 %
R_{Bragg}	3,99 %
R_{exp}	3,45 %
S	1,81

Tab. 28: Atomparameter von $\text{Sc}_{0,15}\text{Ta}_{0,85}\text{O}_{1,3}\text{N}_{0,7}$ aus der Neutronenbeugungs-Messung

Atom	Wyckoff	x	y	z	Besetzung	B_{iso}
Ta 1	4b	0	1/4	3/8	0,85	0,49(4)
Sc 1	4b	0	1/4	3/8	0,15	0,49(4)
O 1	8e	0	1/4	0,1692(1)	0,65	0,63(3)
N 1	8e	0	1/4	0,1692(1)	0,35	0,63(3)

4.6.5.3 Berechnung der Gitterenergien

Mithilfe der Software MAPLE [70] wurden Gitterenergien für TaON in Anatas-Struktur mit drei verschiedenen Anionenordnungen in den Raumgruppen $I\bar{4}m2$, $I4_1md$ und $Imma$ berechnet. Weiterhin wurde eine ungeordnete Anionenverteilung auf zwei verschiedenen Wegen angenähert. Bei der ersten Berechnung wurde ein Strukturmodell in der Raumgruppe $I4_1/amd$ verwendet, in dem die Anionenladungen gleich -2,5 gesetzt wurden, um der statistischen Anionenverteilung zu entsprechen. In einer zweiten Berechnung wurde ein Strukturmodell in der Raumgruppe $P1$ aufgestellt. In diesem Modell stehen 8 verschiedene Anionengitterplätze zur Verfügung. Werden jeweils vier davon mit O-Atomen und vier mit N-Atomen besetzt, so ergeben sich 70 verschiedene Kombinationen. Für jede der Kombinationen wurde mit MAPLE die Gitterenergie berechnet. Es resultieren 12 verschiedene Energien. Die Gitterenergie der ungeordneten Struktur wurde als Mittelwert aus diesen 12 Energien berechnet.

Für jede der berechneten Strukturen wird eine andere Gitterenergie berechnet (**Tab. 29**). Der geordneten Struktur in der Raumgruppe $I4_1md$ kommt mit 20653 kJ/mol die höchste Gitterenergie zu. Die ungeordnete Struktur hat mit 20503 kJ/mol bzw. 20446 kJ/mol die bei weitem niedrigste Gitterenergie.

Für die Berechnungen durch MAPLE wird angenommen, dass sich die Gitterenergie ausschließlich aus den Coulomb-Wechselwirkungen von Ionen (Ta^{5+} , O^{2-} , N^{3-}) bei gegebener Symmetrie ergibt. In den realen Verbindungen sind aber zu erheblichen Teilen kovalente Wechselwirkungen vorhanden, weshalb die MAPLE-Werte nicht mit den wirklichen Gitterenergien übereinstimmen. In neueren Untersuchungen [71], in denen die Gitterenergien von Zr_2ON_2 bei verschiedenen Anionenverteilungen sowohl durch MAPLE als auch durch Berechnungen auf höherem Niveau (Dichtefunktionaltheorie) mit der Software CRYSTAL03 [72] berechnet wurden, ergab sich jedoch für beide Methoden die gleiche Tendenz im Hinblick auf die günstigste Anionenverteilung. Im Rahmen einer Kooperation wurden auch für TaON in Anatas-Struktur Gitterenergien für die

verschiedenen Anionenordnungen berechnet¹ (Tab. 30). Die Gitterparameter und Atomkoordinaten können bei diesen Berechnungen optimiert werden, so dass sie Werte annehmen, die einem Energieminimum entsprechen. Die so erhaltenen Gitterparameter a , b und c stimmen mit einer Abweichung von $\pm 2\%$ mit den aus Röntgenbeugungsmessungen für $\text{Mg}_{0,05}\text{Ta}_{0,95}\text{O}_{1,15}\text{N}_{0,85}$ berechneten Werten überein. Wie bei den MAPLE-Berechnungen wird hier ebenfalls für die Anionenordnung Nr. 2 die höchste Gitterenergie berechnet.

Tab. 29: Strukturelle Daten für TaON in Anatasstruktur mit vier verschiedenen Anionenordnungen zur Berechnung von Gitterenergien

Anionenordnung	ungeordnet	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3
Raumgruppe	$I4_1/amd$	$I\bar{4}m2$	$I4_1md$	$Imma$
Kristallsystem	tetragonal	tetragonal	tetragonal	orthorhombisch
Gitterparameter / pm	a	391,55	391,55	391,55
	b			391,55
	c	1010,20	1010,20	1010,20
MAPLE / kJ/mol	a) 20446 ($I4_1/amd$) b) 20503 ($70 \times P1$)	20620	20653	20601

Tab. 30: Ergebnisse der DFT-Berechnungen

Anionenordnung		Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3
Gitterparameter / pm	a	390	390	394
	b	390	390	394
	c	1032	1030	1006
Gitterenergie / kJ/mol		-2026	-2046	-2033

¹ Diese Berechnungen wurden von Dr. Thomas Bredow an der Universität Hannover durchgeführt.

Aus der Konfigurationsentropie ergibt sich immer ein Energiegewinn einer statistischen Anionenverteilung gegenüber einer geordneten Anionenverteilung. Sie wird nach der Formel

$$S_{con} = R(x \ln x + (1 - x) \ln(1 - x)) \quad (4.12)$$

berechnet [71]. Der Anteil von O an den Anionen ist x . Mit $x = 0,5$ und der Gaskonstante $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ergibt sich $S_{con} = -5,7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Bei der Synthesetemperatur von 1073 K (800°C) resultiert ein Energiebetrag von $-6,1 \text{ kJ mol}^{-1}$. Die Energiedifferenz zwischen Anionenordnung 2 und ungeordneter Anionenverteilung ist mit 150 kJ mol^{-1} wesentlich größer. Der Beitrag der Konfigurationsentropie ist demnach zu klein, um zu einer Bevorzugung der ungeordneten Anionenverteilung zu führen.

4.6.6 Hochtemperaturverhalten

Durch DTA/TG-Messung wurde ermittelt, dass an Luft ab 410°C ($\text{Mg}_{0,05}\text{Ta}_{0,95}\text{O}_{1,15}\text{N}_{0,85}$) bzw. 450°C ($\text{Sc}_{0,15}\text{Ta}_{0,85}\text{O}_{1,3}\text{N}_{0,7}$) die Reaktion mit Sauerstoff zum Oxid stattfindet.

Unter Inertgas findet bei $\text{Mg}_{0,05}\text{Ta}_{0,95}\text{O}_{1,15}\text{N}_{0,85}$ ab ca. 910°C eine Phasenumwandlung vom Anatas- zum Baddeleyit-Typ statt (**Abb. 53**). Die Umwandlung erfolgt allmählich über einen Temperaturbereich zwischen 900°C und 1000°C und schließt ein Zweiphasengebiet ein (**Abb. 55**). Nach dem Abkühlen bleibt die Baddeleyit-Struktur erhalten. Es handelt sich daher um eine irreversible Phasenumwandlung. Der Temperaturbereich der Phasenumwandlung liegt bei der Sc-haltigen Anatas-Phase höher, zwischen ca. 1000°C und ca. 1100°C (**Abb. 54**). Im Vergleich zur Anatas-Rutil-Phasenumwandlung in TiO_2 bei ca. 600°C liegen die Umwandlungstemperaturen der Tantaloxidnitride wesentlich höher.

Da die Phasenumwandlung über ein Zweiphasengebiet verläuft, handelt es sich wahrscheinlich um eine Phasenumwandlung 1. Ordnung. Die Raumgruppen von Edukt ($I4_1/amd$) und Produkt ($P2_1/c$) stehen zwar in einer Gruppe-Untergruppe-Beziehung [73] (**Abb. 52**), was für eine displazive Phasenumwandlung oder einen Ordnungs-Unordnungs-Übergang Voraussetzung ist. Es liegen aber in der entstehenden Baddeleyit-Struktur völlig andere Koordinationspolyeder und Polyederverknüpfungen vor als in der Anatas-Struktur, so dass man von einer rekonstruktiven Phasenumwandlung ausgehen kann.

Die Anatas-Phase ist metastabil, daher erfolgt ab einer bestimmten Temperatur die irreversible Phasenumwandlung. Dies wird auch durch MAPLE-Berechnungen bestätigt. Für TaON in Anatas-Struktur mit der energetisch günstigsten Anionenordnung wird ein MAPLE-Wert von 20653 kJ/mol (siehe 4.6.5.3) berechnet, während TaON in Baddeleyit-Struktur mit 20808 kJ/mol die thermodynamisch stabilere Modifikation darstellt.

Die Substanzen sind nach der Phasenumwandlung schwarz, was auf eine zumindest teilweise Reduktion von Ta(V) hindeutet. Diese tritt unter reduzierender Atmosphäre typischerweise bei Temperaturen über 950°C auf. Die N/O-Analysen zeigen jedoch, dass

kein signifikanter Verlust von Stickstoff auftritt. Einen weiteren Beleg für den Erhalt des Stickstoffs gibt die Hochtemperaturneutronenbeugungsmessung von $\text{Mg}_{0,05}\text{Ta}_{0,95}\text{O}_{1,15}\text{N}_{0,85}$ (**Abb. 60**). Hier lässt sich als Produkt der Phasenumwandlung bei 1000°C die Baddeleyit-Struktur mitsamt der von TaON bekannten Anionenordnung (Strukturmodell 1 in **Tab. 31**) nachweisen. Zum Vergleich wurden drei verschiedene Strukturmodelle zur Rietveld-Verfeinerung verwendet: $\text{Mg}_{0,05}\text{Ta}_{0,95}\text{O}_{1,15}\text{N}_{0,85}$ mit geordneten Anionen, TaON mit geordneten Anionen und $\text{Mg}_{0,05}\text{Ta}_{0,95}\text{O}_{1,15}\text{N}_{0,85}$ mit statistisch verteilten Anionen, jeweils in Baddeleyit-Struktur (**Tab. 31**). Das erste Modell liefert mit $S = 1,62$ die weitaus beste Profilanpassung, während das Modell mit statistischer Anionenverteilung mit $S = 2,20$ eindeutig falsch ist. Bei letzterem Strukturmodell mussten die isotropen Temperaturfaktoren der Anionen daran gehindert werden, unterschiedliche Werte anzunehmen („Constraint“). Wird diese Beschränkung weggelassen, dann ergeben sich weit auseinander liegende Werte für die zwei verschiedenen kristallographischen Lagen. Auf diese Weise werden zwei unterschiedliche Atome angenähert, was nicht im Sinn dieses Strukturmodells ist.

Aus der Neutronenbeugungsmessung wurden auch die thermischen Ausdehnungskoeffizienten von $\text{Mg}_{0,05}\text{Ta}_{0,95}\text{O}_{1,15}\text{N}_{0,85}$ bestimmt (**Abb. 58**). Die linearen Ausdehnungskoeffizienten wurden mit $\alpha_a = 0,31 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ (parallel zur a -Achse) und $\alpha_c = 0,71 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ (parallel zur c -Achse) bestimmt. Der Volumenausdehnungskoeffizient ergibt sich zu $\gamma = 1,33 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. Im Bereich der Phasenumwandlung fällt der Gitterparameter a der verbleibenden Anatas-Phase stark ab. Die thermischen Ausdehnungskoeffizienten von $\text{Sc}_{0,15}\text{Ta}_{0,85}\text{O}_{1,3}\text{N}_{0,7}$ wurden aus Röntgenbeugungsdaten zu $\alpha_a = 0,24 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_c = 0,90 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ und $\gamma = 1,38 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ bestimmt (**Abb. 57**). Infolge der stark unterschiedlichen linearen Ausdehnungskoeffizienten α_a und α_c wird die Elementarzelle durch die thermische Ausdehnung in c -Richtung gestreckt. Das Verhältnis c/a ändert sich von 2,58 bei 25°C zu 2,59 ($\text{Mg}_{0,05}\text{Ta}_{0,95}\text{O}_{1,15}\text{N}_{0,85}$) bzw. 2,60 ($\text{Sc}_{0,15}\text{Ta}_{0,85}\text{O}_{1,3}\text{N}_{0,7}$) bei ca. 900°C .

DTA/TG-Messungen unter Vakuum wurden im Bereich von 25°C bis 1000°C durchgeführt, hierbei war weder ein signifikanter Masseverlust (etwa infolge von N_2 -Abgabe) noch ein zur Phasenumwandlung gehörender DTA-Peak zu erkennen. Ein DTA-Peak ließ sich auch bei einem Vergleichsexperiment unter Luft mit TiO_2 Anatas nicht messen. Die Umwandlungstemperatur der TiO_2 -Probe wurde durch temperaturabhängige Röntgenbeugungsmessungen auf ca. 600°C bestimmt.

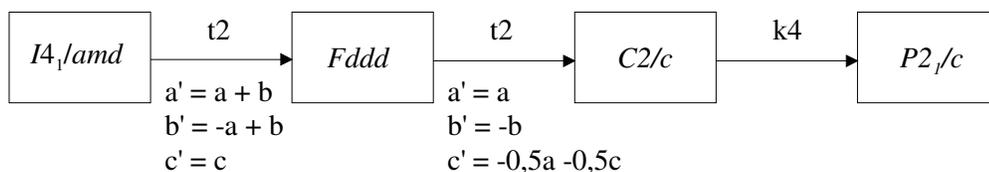


Abb. 52: Gruppe-Untergruppe-Beziehung zwischen $I4_1/amd$ und $P2_1/c$ [73]

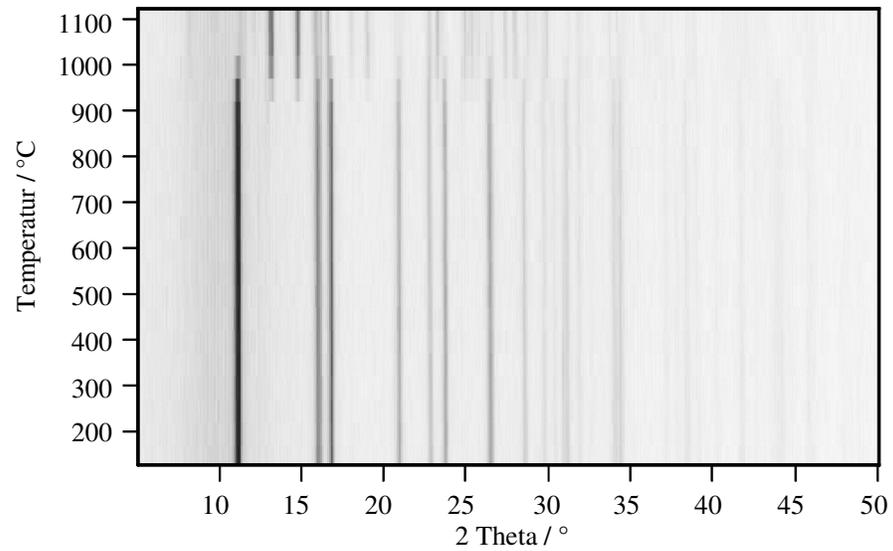


Abb. 53: Röntgenpulverdiagramme der Umwandlung von $\text{Mg}_{0.05}\text{Ta}_{0.95}\text{O}_{1.15}\text{N}_{0.85}$ im Temperaturbereich zwischen 900°C und 1000°C unter Argon vom Anatas- in den Baddeleyit-Typ

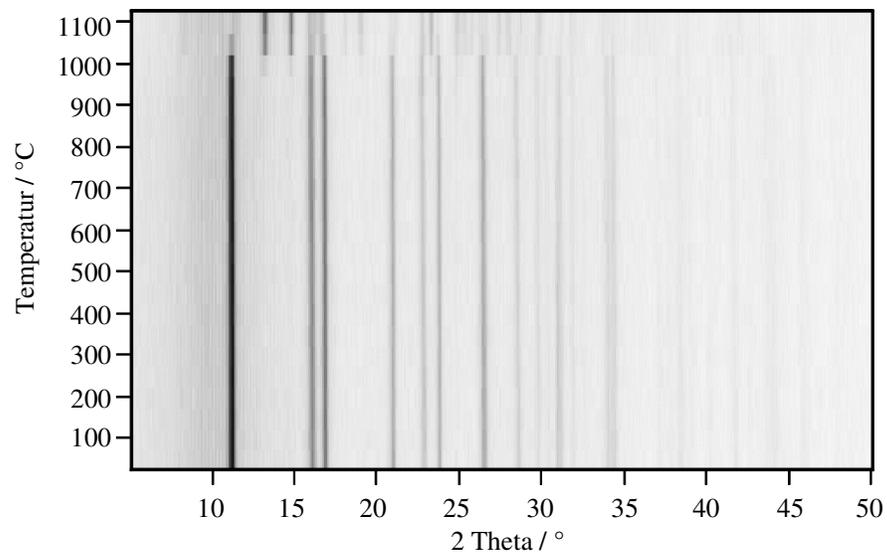


Abb. 54: Röntgenpulverdiagramme der Umwandlung von $\text{Sc}_{0.15}\text{Ta}_{0.85}\text{O}_{1.3}\text{N}_{0.7}$ im Temperaturbereich zwischen 1000°C und 1100°C unter Argon vom Anatas- in den Baddeleyit-Typ

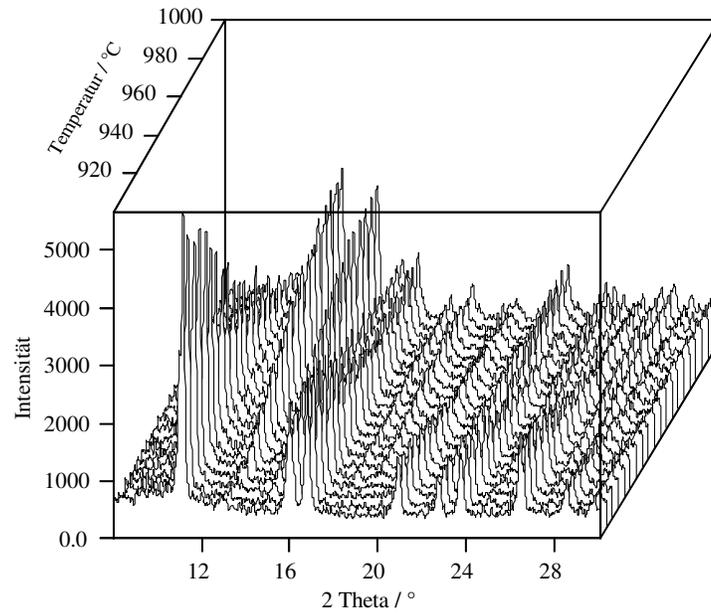


Abb. 55: Röntgenpulverdiagramme der Umwandlung von $\text{Mg}_{0,05}\text{Ta}_{0,95}\text{O}_{1,15}\text{N}_{0,85}$ im Temperaturbereich zwischen 900°C und 1000°C unter Argon vom Anatas- in den Baddeleyit-Typ

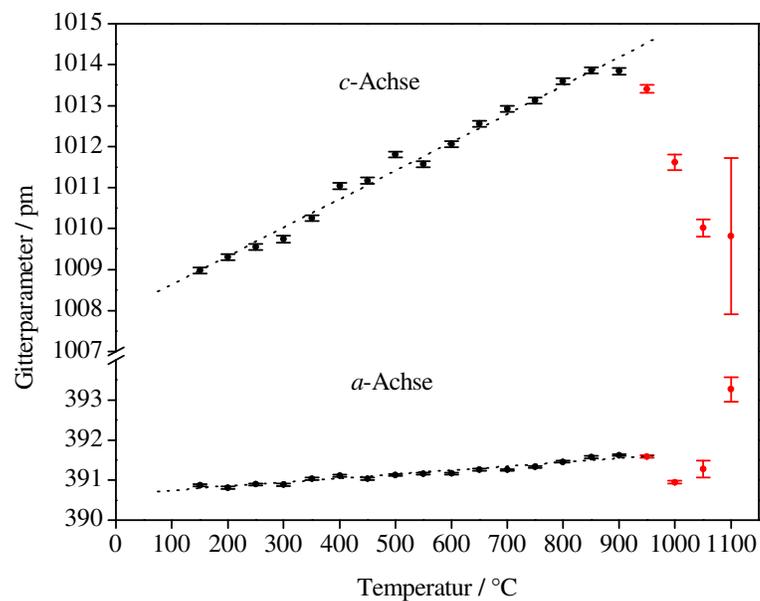


Abb. 56: Lineare Thermische Ausdehnung von $\text{Mg}_{0,05}\text{Ta}_{0,95}\text{O}_{1,15}\text{N}_{0,85}$ aus Röntgenbeugungsdaten im Temperaturbereich 150°C – 1100°C . rote Markierungen: mehrphasiger Bereich

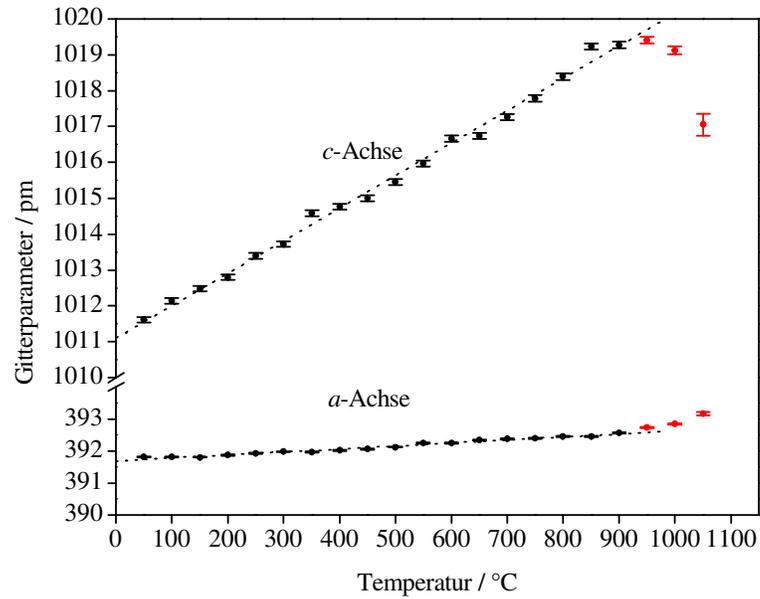


Abb. 57: Lineare Thermische Ausdehnung von $\text{Sc}_{0,15}\text{Ta}_{0,85}\text{O}_{1,3}\text{N}_{0,7}$ aus Röntgenbeugungsdaten im Temperaturbereich $50^\circ\text{C} - 1050^\circ\text{C}$. rote Markierungen: mehrphasiger Bereich

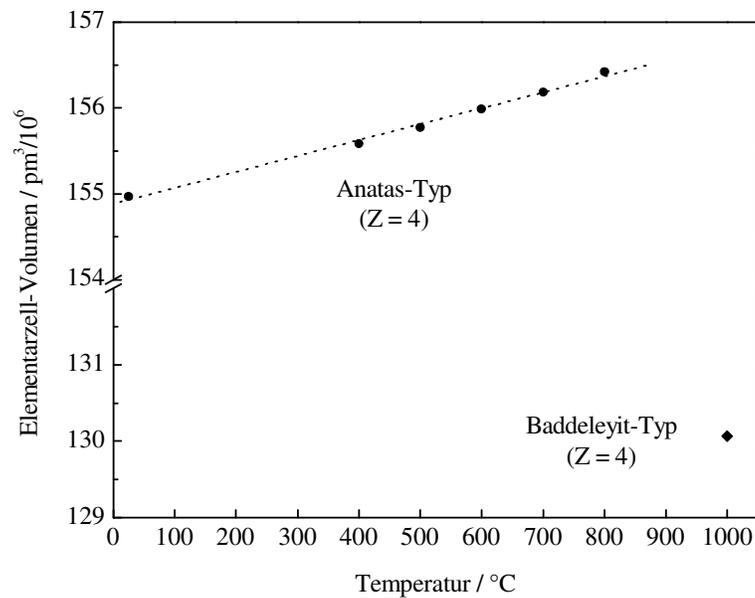


Abb. 58: Thermische Volumenausdehnung von $\text{Mg}_{0,05}\text{Ta}_{0,95}\text{O}_{1,15}\text{N}_{0,85}$ aus Neutronenbeugungsdaten bei 25°C und $400^\circ\text{C} - 1000^\circ\text{C}$

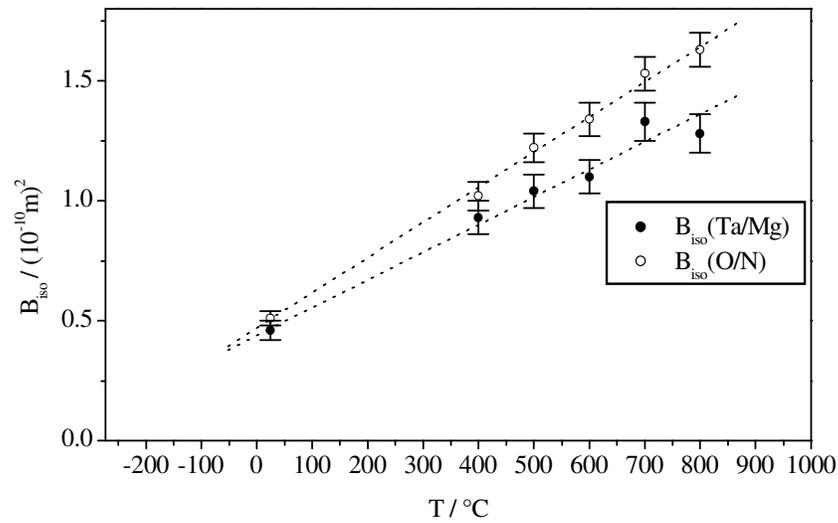


Abb. 59: Isotrope Debye-Waller-Faktoren der Kationen und Anionen von $\text{Mg}_{0,05}\text{Ta}_{0,95}\text{O}_{1,15}\text{N}_{0,85}$ aus Neutronenbeugungsdaten bei 25°C und 400°C – 1000°C

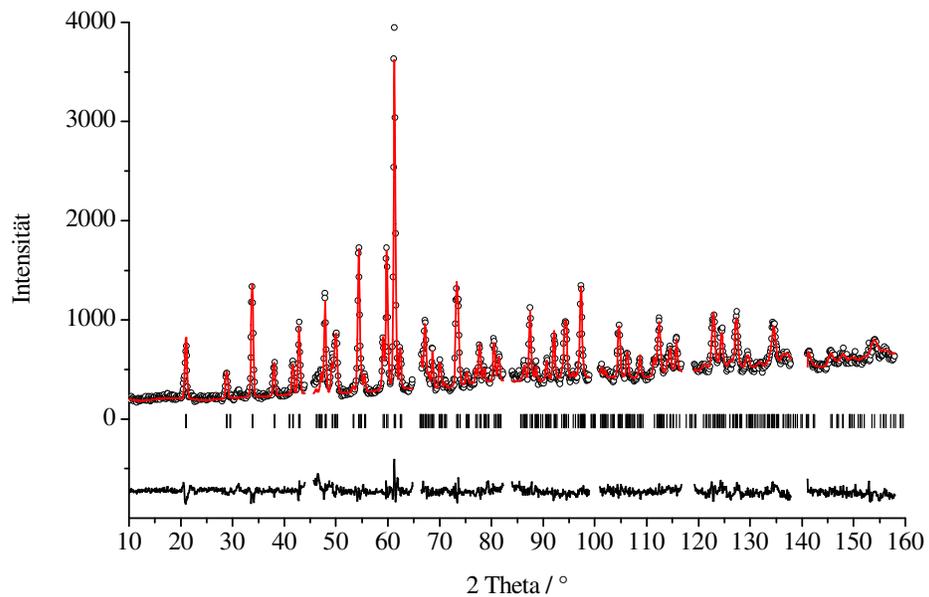


Abb. 60: Neutronenpulverdiagramm bei 1000°C von $\text{Mg}_{0,05}\text{Ta}_{0,95}\text{O}_{1,15}\text{N}_{0,85}$ nach der Phasenumwandlung mit den Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung (rot). Die Beugungsreflexe des Tantal-Probenbehälters wurden ausgeschlossen.

Tab. 31: Strukturelle Daten von $\text{Mg}_{0,05}\text{Ta}_{0,95}\text{O}_{1,15}\text{N}_{0,85}$ mit Baddeleyit-Struktur bei 1000°C aus dem Neutronenbeugungsexperiment

Strukturmodell	1 geordnete Anionen	2 Referenz:TaON ohne Dotierung	3 ungeordnete Anionen
Molare Masse	203,42 g/mol	203,42 g/mol	203,42 g/mol
Strukturtyp	Baddeleyit	Baddeleyit	Baddeleyit
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_1/c$
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Gitterparameter	$a = 500,24(2)$ pm	$a = 500,24(2)$ pm	$a = 500,27(2)$
	$b = 505,41(2)$ pm	$b = 505,41(2)$ pm	$b = 505,34(2)$
	$c = 522,11(2)$ pm	$c = 522,11(2)$ pm	$c = 522,12(2)$
	$\beta = 99,827(2)^\circ$	$\beta = 99,827(2)^\circ$	$\beta = 99,829(3)^\circ$
Elementarzellvolumen	$130,07 \cdot 10^6$ pm ³	$130,07 \cdot 10^6$ pm ³	$130,07 \cdot 10^6$ pm ³
Formeleinheiten	Z = 4	Z = 4	Z = 4
Diffraktometer	E9 / BENSC		
Wellenlänge	$\lambda_1 = 179,722$ pm; $\lambda_2 = 180,315$ pm; $\lambda_2 / \lambda_1 = 0,05$		
Anzahl der Profilpunkte	1351		
Winkelbereich 2 θ	10 – 160°		
Anzahl der verfeinerten Parameter	22	21	21
R_{wp}	7,3 %	7,5 %	9,9 %
R_{Bragg}	9,8 %	10,2 %	16,7 %
R_{exp}	4,5 %	4,5 %	4,5 %
S	1,62	1,67	2,20

Tab. 32: Atomparameter von $\text{Mg}_{0,05}\text{Ta}_{0,95}\text{O}_{1,15}\text{N}_{0,85}$ bei 1000°C aus dem Neutronenbeugungsexperiment (Strukturmodell 1, geordnete Anionen)

Atom	Wyckoff	x	y	z	Besetzung	B_{iso}
Ta 1	4e	0,2881(9)	0,0416(8)	0,2126(9)	0,95	1,33(8)
Mg 1	4e	0,2881(9)	0,0416(8)	0,2126(9)	0,05	1,33(8)
O 1	4e	0,4431(7)	0,7543(7)	0,4794(6)	0,15	1,44(7)
N 1	4e	0,4431(7)	0,7543(7)	0,4794(6)	0,85	1,44(7)
O 2	4e	0,061(1)	0,3281(9)	0,349(1)	1	1,43(9)

Tab. 33: Atomparameter von $\text{Mg}_{0,05}\text{Ta}_{0,95}\text{O}_{1,15}\text{N}_{0,85}$ bei 1000°C aus dem Neutronenbeugungsexperiment (Strukturmodell 2, TaON)

Atom	Wyckoff	x	y	z	Besetzung	B_{iso}
Ta 1	4e	0,2863(9)	0,0414(8)	0,2119(9)	1	1,13(8)
N 1	4e	0,4425(7)	0,7546(7)	0,4790(7)	1	1,58(7)
O 1	4e	0,060(1)	0,3281(9)	0,349(1)	1	1,19(9)

Tab. 34: Atomparameter von $\text{Mg}_{0,05}\text{Ta}_{0,95}\text{O}_{1,15}\text{N}_{0,85}$ bei 1000°C aus dem Neutronenbeugungsexperiment (Strukturmodell 3, ungeordnete Anionen)

Atom	Wyckoff	x	y	z	Besetzung	B_{iso}
Ta 1	4e	0,293(1)	0,039(1)	0,218(1)	0,95	1,2(1)
Mg 1	4e	0,293(1)	0,039(1)	0,218(1)	0,05	1,2(1)
O 1	4e	0,444(1)	0,752(1)	0,480(1)	0,575	1,69(8)*
N 1	4e	0,444(1)	0,752(1)	0,480(1)	0,425	1,69(8)*
O 2	4e	0,061(1)	0,3193(9)	0,349(1)	0,575	1,69(8)*
N 2	4e	0,061(1)	0,3193(9)	0,349(1)	0,425	1,69(8)*

* Constraint: $B_{\text{iso}}(\text{O1}, \text{N1}) = B_{\text{iso}}(\text{O1}, \text{N2})$

4.6.7 UV/Vis-Spektrometrie

Die Absorptionskanten von $\text{Mg}_{0,05}\text{Ta}_{0,95}\text{O}_{1,15}\text{N}_{0,85}$ (orange) und $\text{Sc}_{0,15}\text{Ta}_{0,85}\text{O}_{1,3}\text{N}_{0,7}$ (gelb) mit Anatas-Struktur wurden zu 560 nm bzw. 490 nm bestimmt. Die Werte für die Bandlücken ergeben sich daraus zu 2,22 eV bzw. 2,54 eV. Die Absorption fällt im langwelligen Bereich nach der Absorptionskante in beiden Fällen auf Null, wodurch beide Verbindungen in brillanten Farben erscheinen.

Trotz höherem Sauerstoffgehalt liegen die Absorptionskanten beider Verbindungen bei wesentlich langwelligeren Werten als jene von TaON. Dieser Befund widerspricht jedoch nicht dem Konzept von Philips, van Vechten und Jorgensen, da dieses nur den Vergleich von Verbindungen mit gleicher Kristallstruktur zulässt. Die Lage der Absorptionskante von (bis jetzt) hypothetischem TaON in Anatas-Struktur lässt sich auf einen Wert von ca. 600 nm schätzen. Diese Verbindung sollte daher rot sein.

Die Phasen $\text{Ti}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_{1+x}\text{N}_{1-x}$; $0,52 \leq x \leq 0,87$ mit Anatas-Struktur zeigen eine olivgrüne Farbe [5]. Die teilweise Reduktion der Kationen unter Ammonolysebedingungen lässt sich hier nicht ganz vermeiden. Durch im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Versuche wurde festgestellt, dass diese Phasen sich durch eine Behandlung bei ca. 800°C an Luft reoxidieren lassen, wodurch sie eine gelbe Farbe erhalten.

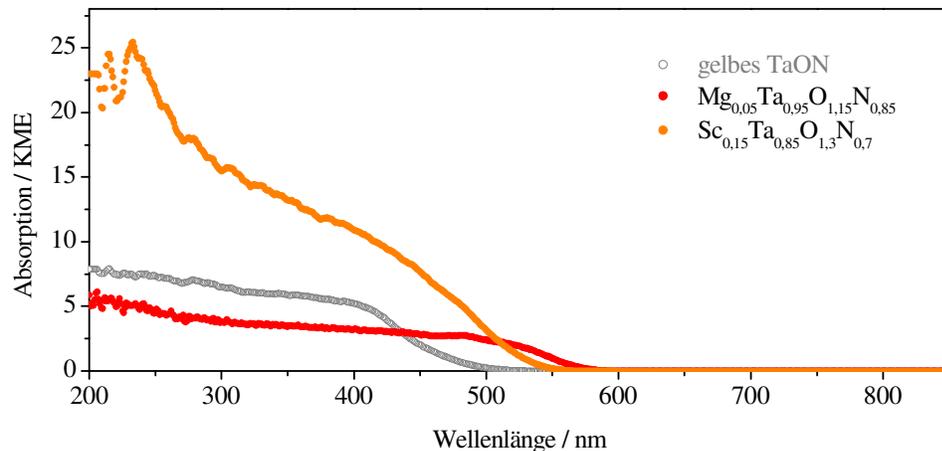


Abb. 61: UV/Vis-Reflexionsspektren von $\text{Mg}_{0,05}\text{Ta}_{0,95}\text{O}_{1,15}\text{N}_{0,85}$ und $\text{Sc}_{0,15}\text{Ta}_{0,85}\text{O}_{1,3}\text{N}_{0,7}$. Absorption in Kubelka-Munk-Einheiten (KME).

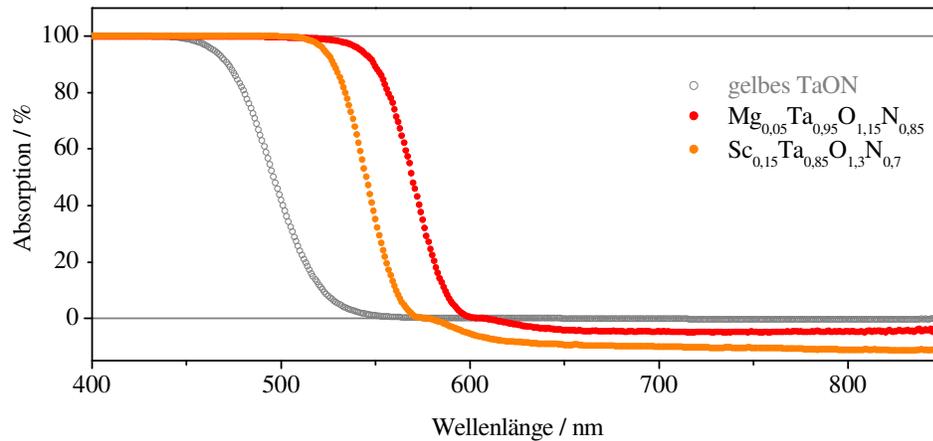


Abb. 62: UV/Vis-Reflexionsspektren von $\text{Mg}_{0,05}\text{Ta}_{0,95}\text{O}_{1,15}\text{N}_{0,85}$ und $\text{Sc}_{0,15}\text{Ta}_{0,85}\text{O}_{1,3}\text{N}_{0,7}$. Absorption in %.

4.6.8 Druckinduzierte Phasenumwandlung

Da bekannt ist, dass TiO_2 Anatas sich unter Druckeinwirkung in Rutil umwandelt, wurde untersucht, ob die Anatas-Phasen $\text{Mg}_{0,05}\text{Ta}_{0,95}\text{O}_{1,15}\text{N}_{0,85}$ und $\text{Sc}_{0,15}\text{Ta}_{0,85}\text{O}_{1,3}\text{N}_{0,7}$ ein entsprechendes Verhalten zeigen. Dazu wurden Proben für eine Dauer von 12 und 48 Stunden in einer Kugelmühle gemahlen.

Die Anatas-Phasen verschwinden mit zunehmender Behandlungsdauer und es werden Reflexe einer neuen Phase sichtbar. Die Röntgenreflexe der entstandenen Phase sind sehr breit, was eine geringe Kristallinität des Produkts anzeigt. Das Beugungsmuster lässt sich als das einer Baddeleyit-Struktur identifizieren. Die intensivsten Reflexe der TaON-Struktur bei $2\theta = 29,1^\circ$ und $32,7^\circ$ sind gut erkennbar. Die Farbe wechselt von orange bzw. gelb nach hellbraun. Die N/O-Analyse ergibt für $\text{Mg}_{0,05}\text{Ta}_{0,95}\text{O}_{1,15}\text{N}_{0,85}$ Gehalte von 9,8 % O / 5,6 % N vor und 17,6 % O / 3,0 % N nach der Behandlung im Mörser und für $\text{Sc}_{0,15}\text{Ta}_{0,85}\text{O}_{1,3}\text{N}_{0,7}$ Gehalte von 9,8 % O / 5,6 % N vor und 19,3% O / 2,7% N nach der Behandlung. Dies zeigt, dass durch das Mörsern an Luft ein Teil des Stickstoffs in der Probe verloren geht und durch Sauerstoff ersetzt wird.

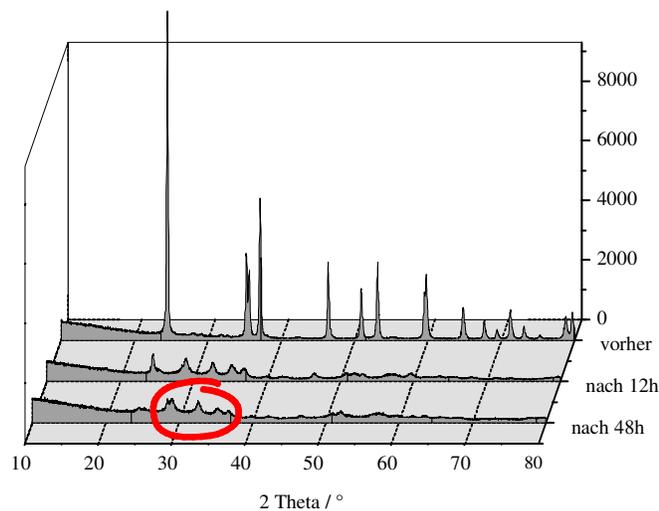


Abb. 63: Druckinduzierte Umwandlung von $\text{Mg}_{0,05}\text{Ta}_{0,95}\text{O}_{1,15}\text{N}_{0,85}$ in der Kugelmühle. Röntgenpulverdiagramme vor der Behandlung, nach 12 h und nach 48 h.

4.6.9 Lithium-Intercalation

In TiO_2 mit Anatas-Struktur lässt sich durch Behandlung mit Butyllithium oder auf elektrochemischem Weg Lithium intercalieren. Die Symmetrie des Kristallgitters wird dabei orthorhombisch (Raumgruppe *Imma*) (Kap. 2.4), was sich deutlich an einer Aufspaltung der Reflexe erkennen lässt. Bei ca. 500°C findet eine Phasenumwandlung zur Spinell-Struktur statt. Durch einige Experimente sollte untersucht werden, ob die Phasen $\text{Mg}_{0,05}\text{Ta}_{0,95}\text{O}_{1,15}\text{N}_{0,85}$ und $\text{Sc}_{0,15}\text{Ta}_{0,85}\text{O}_{1,3}\text{N}_{0,7}$ ein analoges Verhalten zeigen.

$\text{Mg}_{0,05}\text{Ta}_{0,95}\text{O}_{1,15}\text{N}_{0,85}$ und $\text{Sc}_{0,15}\text{Ta}_{0,85}\text{O}_{1,3}\text{N}_{0,7}$ wurden unter Inertgas mit einem Überschuss Butyllithium (2,5 M Lsg. in Hexanfraktion) versetzt. Die Ansätze wurden übernacht stehengelassen. Danach wurden die Proben mit absolutem n-Hexan ausgespült. Die Reaktionsprodukte haben eine schwarzbraune Farbe. Die Lithium-Gehalte der entstandenen Phasen $\text{Li}_x\text{Mg}_{0,05}\text{Ta}_{0,95}\text{O}_{1,15}\text{N}_{0,85}$ bzw. $\text{Li}_x\text{Sc}_{0,15}\text{Ta}_{0,85}\text{O}_{1,3}\text{N}_{0,7}$ wurden nicht genauer bestimmt. Aus den Röntgendiffraktogrammen ergibt sich, dass keine orthorhombische Verzerrung des Kristallgitters stattfindet. Die Gitterparameter sind jedoch leicht verändert. Für $\text{Li}_x\text{Mg}_{0,05}\text{Ta}_{0,95}\text{O}_{1,15}\text{N}_{0,85}$ ergibt sich $a = 393,38(5)$ pm und $c = 1008,2(1)$ pm. Für $\text{Li}_x\text{Sc}_{0,15}\text{Ta}_{0,85}\text{O}_{1,3}\text{N}_{0,7}$ ergibt sich $a = 393,97(6)$ pm und $c = 1009,4(2)$ pm. Das Verhältnis c/a ändert sich in beiden Fällen von $c/a = 2,58$ bei den unbehandelten Phasen auf $c/a = 2,56$ bei den intercalierten Phasen.

In den temperaturabhängigen Messungen bis 1000°C wurde bei ca. 850°C eine Umwandlung festgestellt, deren Produkte aufgrund ihrer geringen Kristallinität nicht identifiziert werden konnten.

Unter den gleichen Versuchsbedingungen wurde auch ein Experiment mit TiO_2 (Anatas) durchgeführt. Hierbei wurden alle erwarteten Effekte (siehe oben) beobachtet.

4.7 Bixbyit-Phasen im System Sc-Ta-O-N

4.7.1 Das System Sc-Ta-O-N

Im System Sc-Ta-O-N existieren im Bereich von 33 bis 75 Kationen-% Sc Phasen mit Bixbyit-Struktur und variablem Stickstoffgehalt bei jeweils gleicher Kationen-zusammensetzung. Das Diagramm in **Abb. 64** wurde bereits in Kap. 4.6.1 vollständig erläutert.

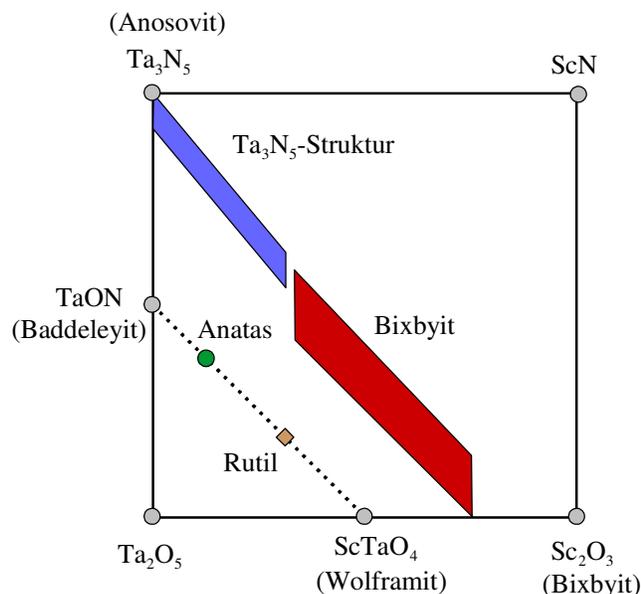


Abb. 64: Schematische Darstellung aller gefundenen Phasen (farbige Punkte und Flächen) im System Sc-Ta-O-N, es sind jeweils die Strukturtypen der Verbindungen angegeben.

4.7.2 Synthese

Es wurde eine Reihe von röntgenamorphen Mischoxiden $\text{Sc}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_{2,5-x}$ mit $x = 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25; 0,30; 0,33; 0,35; 0,40; 0,45; 0,50; 0,60; 0,70; 0,80$ und $0,90$ verwendet. Diese wurden mit trockenem Ammoniak 16 Stunden bei 700°C behandelt. Es entstehen braune Pulver.

Eine Reihe von Ammonolyseprodukten mit minimalem Stickstoffgehalt wurde bei einer Durchflussrate von 5 l/h, eine Reihe mit mittlerem Stickstoffgehalt bei 25 l/h und eine weitere Reihe mit maximalem Stickstoffgehalt bei 50 l/h hergestellt.

Weiterhin wurde eine Reihe von Ammonolyseprodukten gleicher Kationenzusammensetzung (33 Kat.-% Sc) und unterschiedlichem N/O-Verhältnis bei Durchflussraten zwischen 5 und 50 l/h hergestellt.

Auf den Stickstoffgehalt der Produkte wirken sich viele Faktoren aus, die sicher nicht alle erfasst wurden. So bildeten sich bei gleicher Ammoniak-Durchflussrate Produkte mit wesentlich höherem Stickstoffgehalt, nachdem ein altes Ofenrohr durch eine neues ausgetauscht wurde.

4.7.3 Zusammensetzung

Die Bixbyit-Phasen im System Sc-Ta-O-N weisen eine ausgeprägte Variation in Bezug auf den Stickstoffgehalt auf. Abhängig von der NH_3 -Durchflußrate bei der Synthese werden Phasen mit unterschiedlicher Anionenzusammensetzung erhalten. Die N/O-Analysen ergeben, dass die Kationen zu Anionen-Verhältnisse der Phasen in einem mittleren Bereich zwischen 1:2 (entspricht Fluorit-Struktur ohne Anionen-Defizit) und 2:3 (entspricht Bixbyit-Struktur) liegen. Bei ≥ 80 Kat.-% Sc nähert sich der Stickstoffgehalt der A_2X_3 -Stöchiometrie (Sc_2O_3). Die Stickstoffgehalte der Präparate sind um so größer, je höher die Ammoniak-Durchflussrate bei der Ammonolyse war. Da die Stöchiometrien der Phasen mit mittlerem Stickstoffgehalt etwa in der Mitte zwischen 1:2 (= 4:8) und 2:3 (= 4:6) liegen, wird die allgemeine Summenformel zunächst unter der Annahme einer 4:7-Stöchiometrie aufgestellt:



Berücksichtigt man die Phasenbreite durch die variablen N/O-Verhältnisse bei gleicher Kationenzusammensetzung, dann muss man noch einen zusätzlichen Term in die allgemeine Summenformel einführen. Die Ladungsneutralität wird gemäß $3 \text{O}^{2-} = 2 \text{N}^{3-}$ berechnet. Die Phasenbreite aller Fluorit/Bixbyit-Phasen im System Sc-Ta-O-N wird also durch die folgende Summenformel beschrieben:



Für $x = 0,33$ gilt $-0,14 \leq y \leq 0,08$.

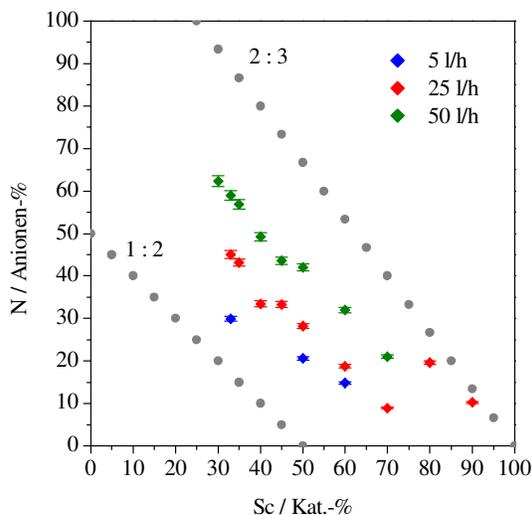


Abb. 65: Zusammensetzungen der bei 700°C entstandenen Bixbyit-Phasen im System Sc-Ta-O-N bei verschiedenen NH_3 -Durchflußraten. Graue Punkte: Stöchiometrische Verhältnisse 1:2 und 2:3

Im Vergleich zu den Fluorit-Phasen im System Y-Ta-O-N wird bei den Bixbyit-Phasen im System Sc-Ta-O-N ein wesentlich höherer Stickstoffgehalt erreicht. Eine denkbare Erklärung ist die Möglichkeit der Bixbyit-Struktur, die höhere Anionenleerstellenkonzentration durch Verschiebungen der Atome weg aus der idealen Lage, die dem Fluorit-Typ entspricht, zu kompensieren.

4.7.4 Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Dotierung mit Scandium wirkt hier in einer ähnlichen Weise wie die Stabilisierung von ZrO_2 in der kubischen Fluorit-Struktur durch z.B. Scandium- oder Yttrium-Dotierung. Aufgrund des größeren Ionenradius von Sc^{3+} (75 pm bei CN = 6) im Vergleich zu Ta^{5+} (64 pm bei CN = 6) wird die Bildung einer höhersymmetrischen kubischen Struktur gegenüber der niedersymmetrischen monoklinen Baddeleyit-Struktur begünstigt. Da die Sc^{3+} -Ionen nicht allzu groß sind, bleibt jedoch noch Raum für eine Verschiebung bestimmter Kationen aus der Position heraus, die sie in der idealen Fluorit-Struktur einnehmen würden. Daraus resultiert die Bixbyit-Struktur. Bei einer Dotierung mit Yttrium (Y^{3+} : 90 pm bei CN = 6) nehmen die Yttrium-Atome soviel Platz ein, dass diese Verschiebung nicht möglich ist. Daher entsteht die Fluorit-Struktur (vgl. 1.1).

Bei einer Ammonolyse-Temperatur von 700°C entstehen nur im Bereich von bis 20 Kat.-% Sc reine Ta_3N_5 -Phasen. Es folgt ein relativ schmales Zweiphasengebiet und ab ca. 35 Kat.-% Sc erhält man einphasige Präparate mit Bixbyit-Struktur. **Abb. 67** zeigt das Röntgenpulverdiffraktogramm einer Probe mit 33 Kat.-% Sc. Es sind deutlich die Überstrukturreflexe der Bixbyit-Struktur erkennbar. In **Abb. 73** (50 Kat.-% Sc) sind praktisch nur die Röntgenreflexe der Fluorit-Struktur sichtbar.

Die Halbwertsbreiten wurden durch eine strukturlose Profilanpassung ermittelt (**Abb. 68**). Während die mit dem Fluorit-Typ gemeinsamen Hauptreflexe (222), (400), (440), (622), (444), (800), (662) und (840, 480) durch das berechnete Beugungsmuster gut angepasst werden, sind die gemessenen Überstrukturreflexe etwas breiter als die berechneten Reflexprofile. Eine strukturelle Ursache dieser Reflexverbreiterung konnte noch nicht gefunden werden. Möglicherweise sind Antiphasendomänen vorhanden.

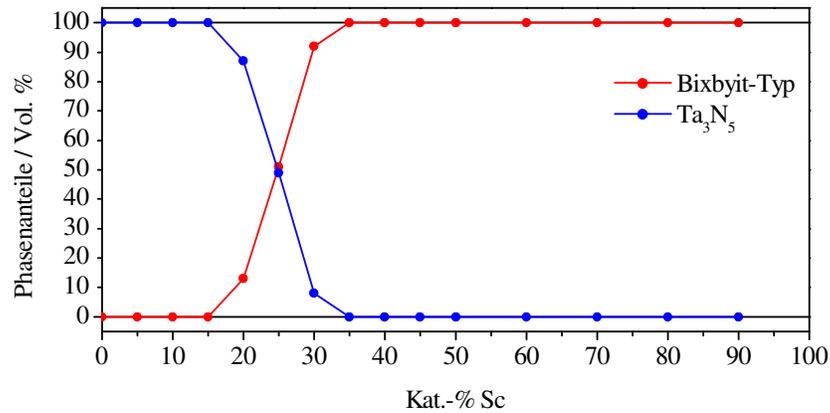


Abb. 66: Phasenanteile der Präparate im System Sc-Ta-O-N bei Ammonolyse mit trockenem Ammoniak bei 700°C

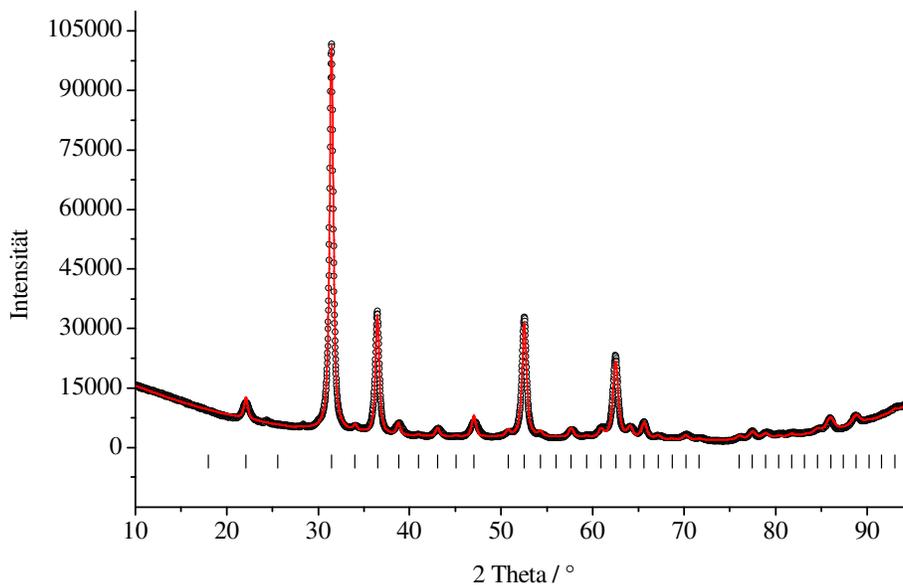


Abb. 67: Röntgenpulverdiagramm der Bixbyit-Phase $\text{Sc}_{0,33}\text{Ta}_{0,67}\text{O}_{0,74}\text{N}_{0,95}$

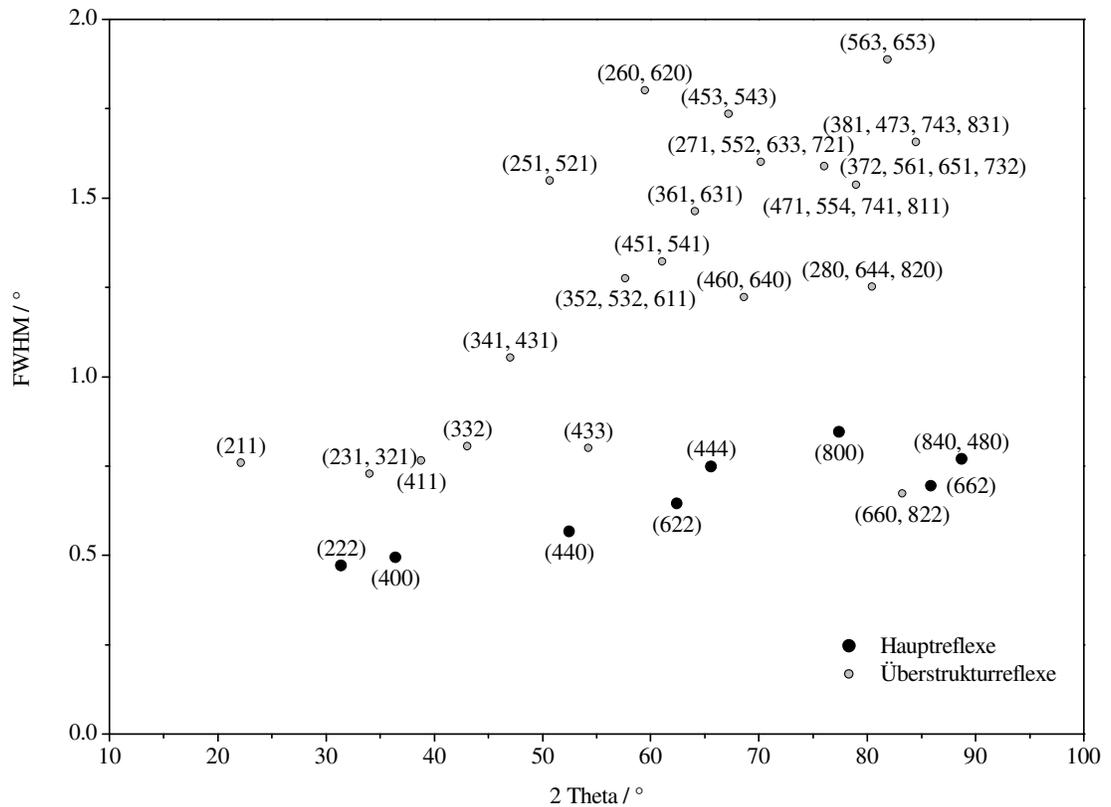


Abb. 68: Halbwertsbreiten von ausgewählten Reflexen im Röntgenpulverdiagramm von $\text{Sc}_{0,33}\text{Ta}_{0,67}\text{O}_{0,74}\text{N}_{0,95}$

Die Gitterparameter a liegen allgemein in einem Bereich von 984 bis 995 pm (**Abb. 69**) und zeigen keine eindeutig erkennbare Abhängigkeit vom Sc-Gehalt. Einen überwiegenden Einfluss auf die Gitterparameter hat das Stickstoff-zu-Sauerstoff-Verhältnis der Phasen. Das Diagramm zeigt die Gitterparameter von drei Reihen von Präparaten mit Bixbyit-Struktur. Die Reihe mit niedrigem Stickstoffgehalt (vgl. 4.7.3) weist die höchsten Gitterparameter a mit Werten von 994 bis 996 pm auf, während für die Reihe mit hohem Stickstoffgehalt die kleinsten Gitterparameter a mit Werten von 984 bis 987 pm bestimmt wurden.

Bei Phasen mit starkem Bixbyit-Charakter ist a deutlich kleiner als bei Phasen mit gleichem Sc-Gehalt und überwiegendem Fluorit-Charakter.

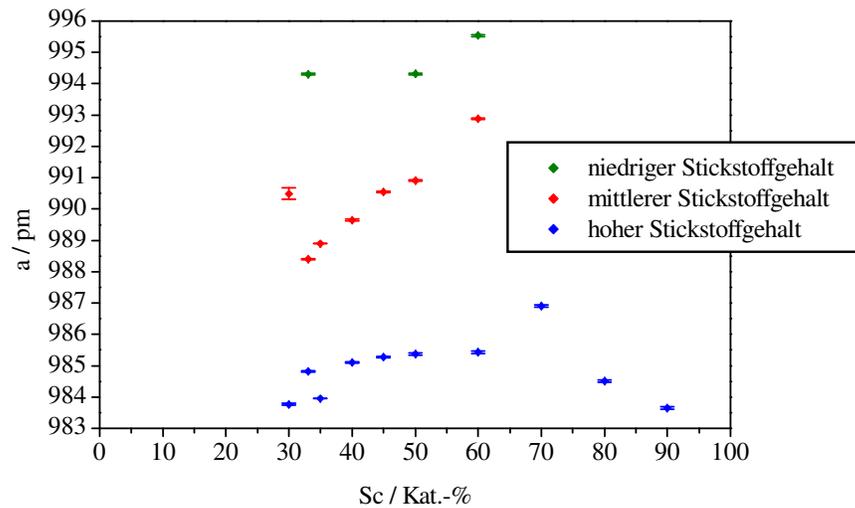


Abb. 69: Gitterparameter der Bixbyit-Phasen im System Sc-Ta-O-N in Abhängigkeit vom Sc-Gehalt.

4.7.5 Neutronenbeugung

Die Daten aus den Neutronenbeugungsmessungen wurden mittels Joint Refinement ausgewertet. Hierbei können mehrere Messungen zu einer Verfeinerung kombiniert werden. Die beiden Neutronenbeugungsmessungen wurden jeweils zusammen mit dem Röntgendiffraktogramm der gleichen Probe verfeinert.

Für $\text{Sc}_{0,35}\text{Ta}_{0,75}\text{O}_{1,01}\text{N}_{0,76}$ wird die schon durch Röntgenbeugungsmessungen bekannte Bixbyit-Struktur bestätigt.

Bei $\text{Sc}_{0,50}\text{Ta}_{0,50}\text{O}_{1,33}\text{N}_{0,45}$ sind in der Neutronenbeugungsmessung (**Abb. 72**) die Überstrukturreflexe der Bixbyit-Struktur zu erkennen, während sie in Röntgendiffraktogrammen (**Abb. 73**) nicht sichtbar sind. Die Kationen sind hier annähernd auf einer Position die dem idealen Fluorit-Typ entspricht, wodurch die Überstrukturreflexe in den Röntgenpulverdiagrammen verschwinden. In der Neutronenbeugungsmessung fällt jedoch der Beitrag der Anionen zur Streuintensität stärker ins Gewicht, wodurch die noch vorhandene Verschiebung der Anionen aus der idealen Lage nachweisbar wird.

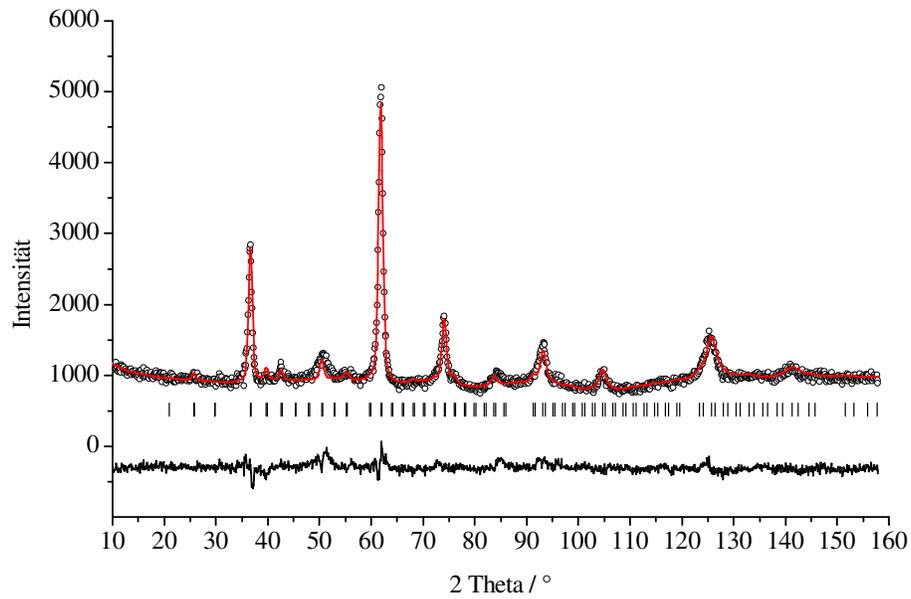


Abb. 70: Neutronenpulverdiagramm von $\text{Sc}_{0,35}\text{Ta}_{0,75}\text{O}_{1,01}\text{N}_{0,76}$ (Joint Refinement)

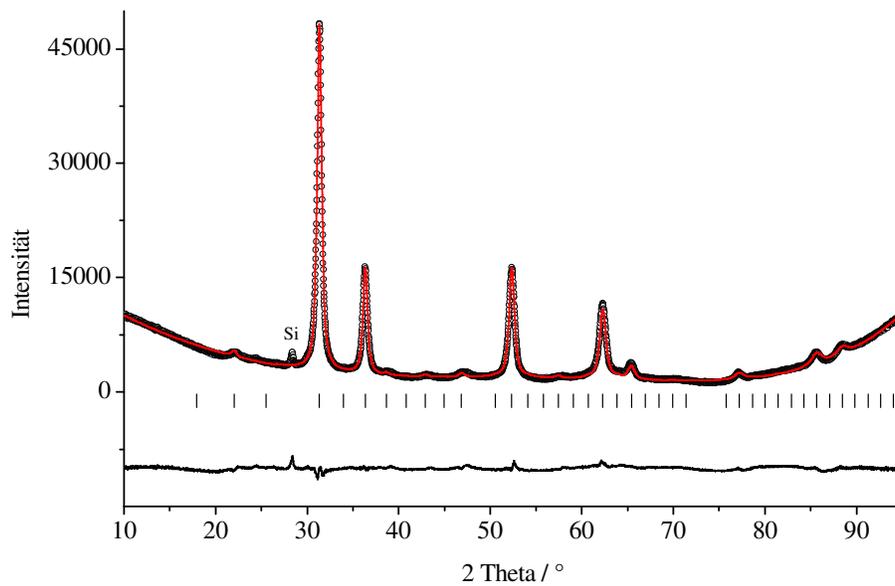


Abb. 71: Röntgenpulverdiagramm von $\text{Sc}_{0,35}\text{Ta}_{0,75}\text{O}_{1,01}\text{N}_{0,76}$ (Joint Refinement)
(Si: Probenträgerreflex)

Tab. 35: Strukturelle Daten von $\text{Sc}_{0,35}\text{Ta}_{0,75}\text{O}_{1,01}\text{N}_{0,76}$ (Joint Refinement)

Messung	Röntgenbeugung	Neutronenbeugung
Molare Masse	g/mol	
Raumgruppe	$Ia\bar{3}$	
Kristallsystem	kubisch	
Gitterparameter	$a = 987,74(1)$ pm	$a = 989,66(8)$ pm
Gewichtungsfaktor	0,5	0,5
Formeleinheiten	$Z = 32$	
Diffraktometer	Siemens D5000	E9 / BENSC
Wellenlänge	154,06 pm	$\lambda_1 = 179,722$ pm; $\lambda_2 = 180,315$ pm; $\lambda_2 / \lambda_1 = 0,05$
Anzahl der Profilpunkte	4387	1479
Winkelbereich 2θ	10-95°	10-160°
Anzahl der verfeinerten Parameter	16	
R_{wp}	5,7 %	5,1 %
R_{Bragg}	7,5 %	18,3 %
R_{exp}	1,5 %	3,1 %
S	3,80	1,65

Tab. 36: Atomparameter von $\text{Sc}_{0,35}\text{Ta}_{0,75}\text{O}_{1,01}\text{N}_{0,76}$ (Joint Refinement)

Atom	Wyckoff	x	y	z	Besetzung	B_{iso}
Ta 1	8b	0,25	0,25	0,25	0,65	2,4(10)
Sc 1	8b	0,25	0,25	0,25	0,35	2,4(10)
Ta 2	24d	0,4876(4)	0	0,25	0,65	2,3(3)
Sc 2	24d	0,4876(4)	0	0,25	0,35	2,3(3)
O 1	48e	0,383(4)	0,138(4)	0,38(5)	0,57	3,5(2)
N 1	48e	0,383(4)	0,138(4)	0,38(5)	0,43	3,5(2)
O 2	16c	0,108(8)	0,108(8)	0,108(8)	0,31	4,4(10)
N 2	16c	0,108(8)	0,108(8)	0,108(8)	0,23	4,4(10)

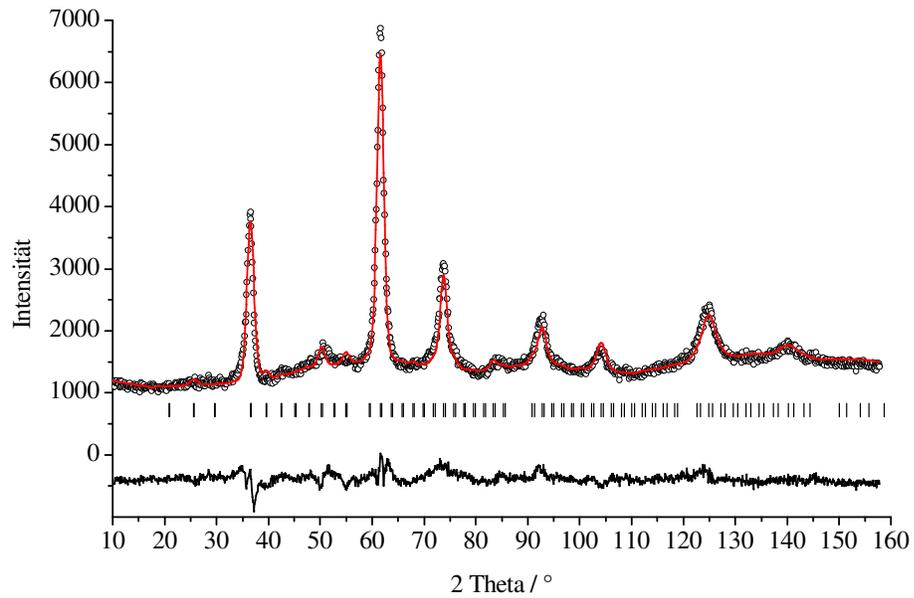


Abb. 72: Neutronenpulverdiagramm von $\text{Sc}_{0,50}\text{Ta}_{0,50}\text{O}_{1,33}\text{N}_{0,45}$ (Joint Refinement)

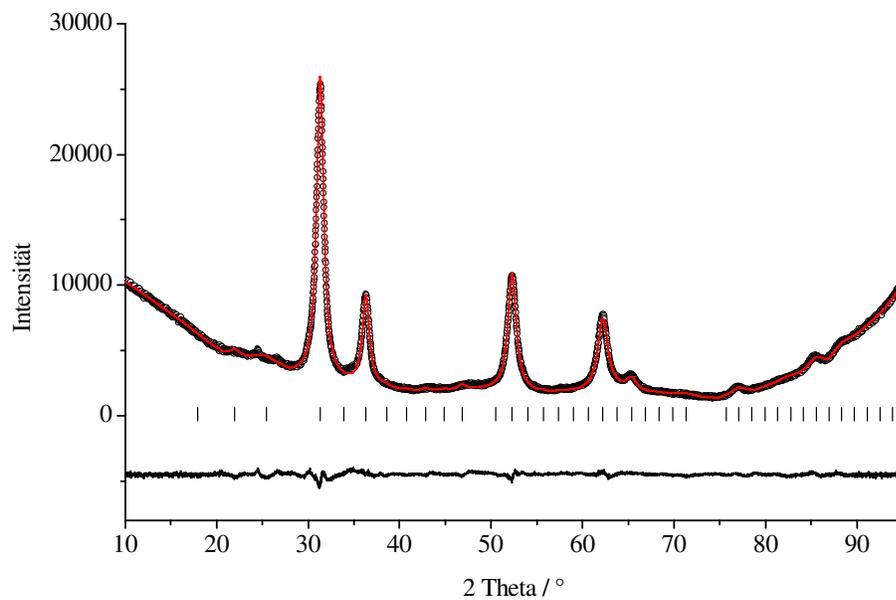


Abb. 73: Röntgenpulverdiagramm von $\text{Sc}_{0,50}\text{Ta}_{0,50}\text{O}_{1,33}\text{N}_{0,45}$ (Joint Refinement)

Tab. 37: Strukturelle Daten von $\text{Sc}_{0,50}\text{Ta}_{0,50}\text{O}_{1,33}\text{N}_{0,45}$ (Joint Refinement)

Messung	Röntgenbeugung	Neutronenbeugung
Molare Masse	g/mol	
Raumgruppe	$Ia\bar{3}$	
Kristallsystem	kubisch	
Gitterparameter	$a = 988,81(1)$ pm	$a = 993,43(6)$ pm
Gewichtungsfaktor	0,5	0,5
Formeleinheiten	$Z = 32$	
Diffraktometer	Siemens D5000	E9 / BENSC
Wellenlänge	154,06 pm	$\lambda_1 = 179,722$ pm; $\lambda_2 = 180,315$ pm; $\lambda_2 / \lambda_1 = 0,05$
Anzahl der Profilpunkte	4522	1478
Winkelbereich 2θ	10-95°	10-160°
Anzahl der verfeinerten Parameter	10	
R_{wp}	3,0 %	4,7 %
R_{Bragg}	2,8 %	12,1 %
R_{exp}	1,5 %	2,5 %
S	2,0	1,9

Tab. 38: Atomparameter von $\text{Sc}_{0,50}\text{Ta}_{0,50}\text{O}_{1,33}\text{N}_{0,45}$ (Joint Refinement)

Atom	Wyckoff	x	y	z	Besetzung	B_{iso}
Ta 1	8b	0,25	0,25	0,25	0,5	0,49(1)*
Sc 2	8b	0,25	0,25	0,25	0,5	0,49(1)*
Ta 2	24d	0,4852(2)	0	0,25	0,5	0,49(1)*
Sc 2	24d	0,4852(2)	0	0,25	0,5	0,49(1)*
O 1	48e	0,382(2)	0,142(2)	0,379(3)	0,75	2,0(2)
N 1	48e	0,382(2)	0,142(2)	0,379(3)	0,25	2,0(2)
O 2	16c	0,104(3)	0,104(3)	0,104(3)	0,42	1,5(10)
N 2	16c	0,104(3)	0,104(3)	0,104(3)	0,14	1,5(10)

* Constraint: $B_{iso}(\text{Ta}/\text{Sc 1}) = B_{iso}(\text{Ta}/\text{Sc 2})$

4.7.6 Effekt des variablen Stickstoffgehaltes auf die Struktur

Es tritt bei jeweils gleicher Kationenzusammensetzung eine Phasenbreite auf von Phasen mit niedrigerem Stickstoffgehalt und überwiegendem Fluoritcharakter und Phasen mit höherem Stickstoffgehalt und stark ausgeprägter Bixbyit-Überstruktur. Das Volumen der Elementarzelle wird mit steigendem Stickstoffgehalt kleiner. Als Ursache dafür kommt die höhere Anionenleerstellenkonzentration bei steigendem Stickstoffgehalt in Betracht. Alle zu einer Anionenleerstelle benachbarten Atome verschieben sich um einen kleinen Betrag in Richtung der Leerstelle, um die elektrostatischen Kräfte zu kompensieren. Einer Leerstelle im Anionengitter kommt formal eine positive Ladung zu. Die benachbarten Kationen werden abgestoßen und verschieben sich von der Leerstelle weg, während die benachbarten Anionen angezogen werden und sich zur Leerstelle hin verschieben (Relaxation). Dabei schrumpft das Volumen der Elementarzelle.

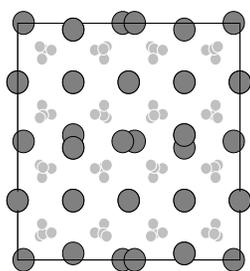


Abb. 74: Elementarzelle von $\text{Sc}_{0,33}\text{Ta}_{0,67}\text{O}_{0,69}\text{N}_{0,99}$

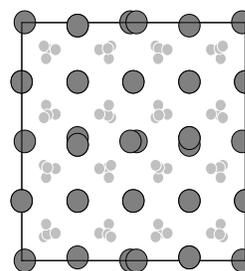


Abb. 75: Elementarzelle von $\text{Sc}_{0,33}\text{Ta}_{0,67}\text{O}_{1,10}\text{N}_{0,72}$

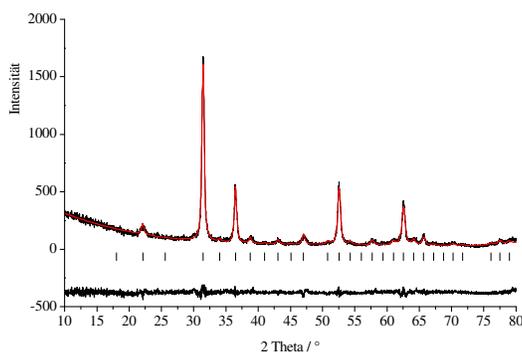


Abb. 76: Röntgenpulverdiagramm von $\text{Sc}_{0,33}\text{Ta}_{0,67}\text{O}_{0,69}\text{N}_{0,99}$

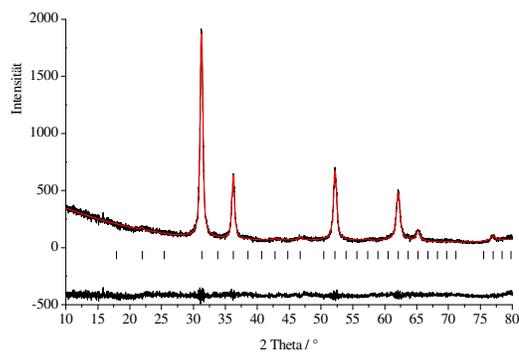


Abb. 77: Röntgenpulverdiagramm von $\text{Sc}_{0,33}\text{Ta}_{0,67}\text{O}_{1,10}\text{N}_{0,72}$

Die Phasenbreite durch den variablen Stickstoffgehalt wurde an einer Reihe von Präparaten mit konstant 33 Kationen-% Sc untersucht. Dabei zeigt sich ein linearer Abfall des Gitterparameters a von 994,30 pm bei 29,9 Anionen-% N bis 984,82 pm bei 59,0 Anionen-% N (**Abb. 78**). Ein Maß für die Ausprägung der Überstruktur ist der Wert der Atomkoordinate x des Ta/Sc-Atoms auf dem $24d$ -Gitterplatz ($x, 0, \frac{1}{4}$). Je weiter diese von 0,5 abweicht, desto stärker werden die Überstrukturreflexe im Röntgenpulverdiagramm.

Die Strukturchemie der Bixbyit-Phasen findet eine Parallele in den nichtstöchiometrischen Urannitriden (vgl. 1.1). Dort existiert ebenfalls eine Phasenbreite von Verbindungen im Bixbyit-Typ mit niedriger Konzentration von Anionenleerstellen ($U_2N_{3,5}$) und Verbindungen im Bixbyit-Typ mit hoher Konzentration von Anionenleerstellen ($\alpha-U_2N_3$). Im Phasengebiet zwischen diesen beiden äußeren Stöchiometrien verschiebt sich die Atomkoordinate x des Uranatoms auf dem $24d$ -Gitterplatz mit zunehmender Anionenleerstellenkonzentration von der normalen Lage im Fluorit-Typ weg. Gleichzeitig wird das Volumen der Elementarzelle kleiner.

Eine gewisse Phasenbreite ($\sim AX_{1,45}$ bis $\sim AX_{1,6}$) in Bezug auf die Anionenzusammensetzung wurde auch bei Zr_2ON_2 mit Bixbyit-Struktur (γ -Phase) gefunden [74]. Von der γ -Phase ist bekannt, dass sie sich bei ca. $800^\circ C$ unter teilweiser Zersetzung zu ZrN in eine kubische Fluorit-Phase umwandelt. Die Bixbyit-Phasen im System Sc-Ta-O-N liegen mit einer Phasenbreite von $\sim AX_{1,88}$ bis $\sim AX_{1,68}$ näher an der Fluorit-Stöchiometrie $AX_{2,0}$. Man kann daher vermuten, dass hier die Umwandlung in den Fluorit-Typ bei niedrigeren Temperaturen und ohne Zersetzung stattfindet. Die Umwandlungstemperatur sollte umso niedriger sein, je geringer die Konzentration an Anionenleerstellen ist. Eine experimentelle Bestätigung war bislang nicht möglich, da einerseits das Diffraktometer für temperaturabhängige Messungen keine genügenden Daten lieferte und andererseits bei den Phasen mit geringem Anionenleerstellen-Gehalt die Überstruktureflektive der Bixbyit-Struktur in Röntgenbeugungsmessungen nicht mehr erkennbar sind (vgl. 4.7.5). Um die Umwandlung in den Fluorit-Typ zu untersuchen, sollten temperaturabhängige Neutronenbeugungsmessungen durchgeführt werden.

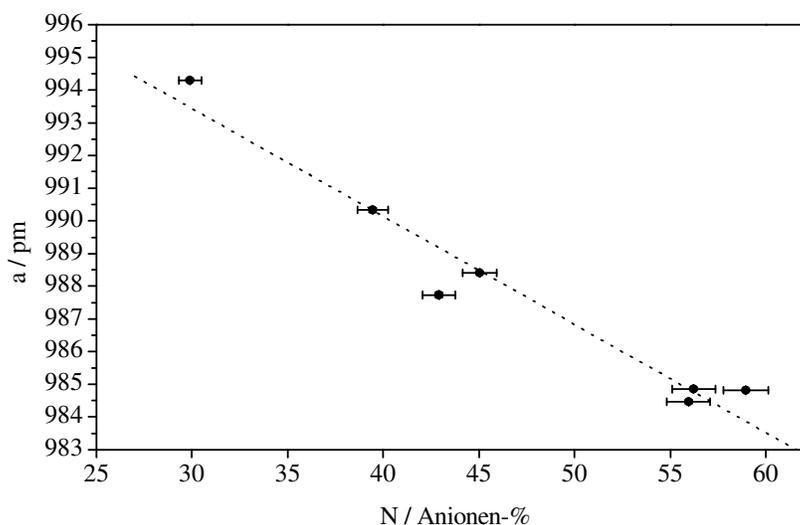


Abb. 78: Korrelation zwischen Stickstoffgehalt und Gitterparameter a bei den Bixbyit-Phasen mit 33 Kat.-% Sc im System Sc-Ta-O-N

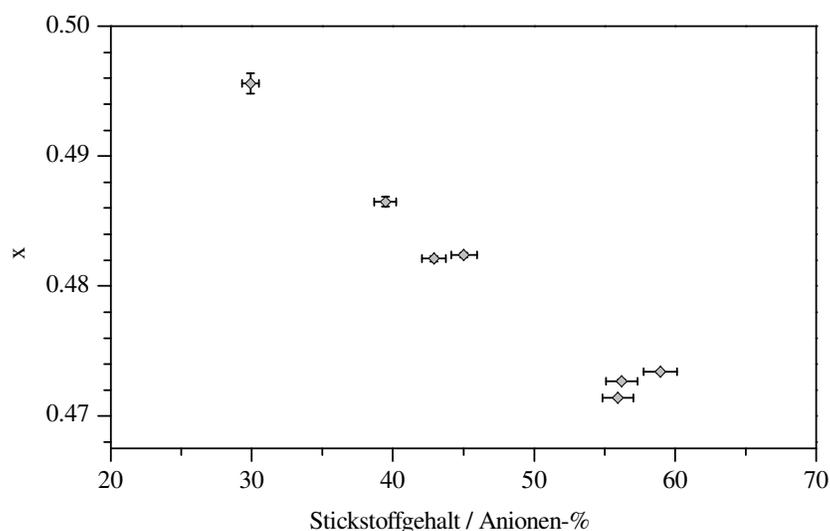


Abb. 79: Korrelation zwischen Stickstoffgehalt und der Atomkoordinate x des Ta/Sc-Atoms auf dem $24d$ -Gitterplatz bei den Bixbyit-Phasen mit 33 Kat.-% Sc im System Sc-Ta-O-N

Tab. 39: Verschiedene Präparate von gleicher Kationenstöchiometrie und unterschiedlichem Stickstoffgehalt mit Bixbyit-Struktur

a / pm	O / m%	N / m%	N / An.-%	Zusammensetzung	Stöchiometrie	X_{24d}
994,30(3)	14,2	5,3	29,9	$\text{Sc}_{0,33}\text{Ta}_{0,67}\text{O}_{1,32}\text{N}_{0,56}$	$\text{AX}_{1,88}$	0,4956(8)
990,33(6)	12,1	6,9	39,5	$\text{Sc}_{0,33}\text{Ta}_{0,67}\text{O}_{1,10}\text{N}_{0,72}$	$\text{AX}_{1,82}$	0,4865(4)
987,73(7)	11,1	7,3	42,9	$\text{Sc}_{0,33}\text{Ta}_{0,67}\text{O}_{1,02}\text{N}_{0,77}$	$\text{AX}_{1,79}$	0,4821(2)
988,41(2)	10,6	7,6	45,0	$\text{Sc}_{0,33}\text{Ta}_{0,67}\text{O}_{0,97}\text{N}_{0,80}$	$\text{AX}_{1,77}$	0,4824(2)
984,47(5)	8,1	9,0	55,9	$\text{Sc}_{0,33}\text{Ta}_{0,67}\text{O}_{0,75}\text{N}_{0,95}$	$\text{AX}_{1,70}$	0,4714(1)
984,86(5)	8,1	9,1	56,2	$\text{Sc}_{0,33}\text{Ta}_{0,67}\text{O}_{0,74}\text{N}_{0,95}$	$\text{AX}_{1,69}$	0,4727(1)
984,82(2)	7,4	9,3	59,0	$\text{Sc}_{0,33}\text{Ta}_{0,67}\text{O}_{0,69}\text{N}_{0,99}$	$\text{AX}_{1,68}$	0,4734(1)

4.7.7 Hochtemperaturverhalten

Das Hochtemperaturverhalten einiger ausgewählter Proben (A: $\text{Sc}_{0,35}\text{Ta}_{0,65}\text{O}_{0,72}\text{N}_{0,95}$; B: $\text{Sc}_{0,40}\text{Ta}_{0,60}\text{O}_{0,89}\text{N}_{0,81}$; C: $\text{Sc}_{0,45}\text{Ta}_{0,55}\text{O}_{1,24}\text{N}_{0,54}$) wurde durch temperaturabhängige Röntgenbeugungsmessungen untersucht. Repräsentativ für alle Proben wurde für Probe B im Bereich bis 350°C der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient zu $\alpha = 1,02 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ und der Volumenausdehnungskoeffizient zu $\gamma = 3,06 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ bestimmt. Es wurde ein nichtlinearer Anstieg der Gitterparameter im Temperaturbereich ab etwa 400°C festgestellt, der bei den Proben A und C deutlich ausfällt und bei Probe C weniger deutlich. Eine Phasenumwandlung, die als mögliche Ursache in Betracht kommt, ließ sich nicht direkt nachweisen. Zu erwarten ist, dass bei einer bestimmten Temperatur eine Umwandlung in den Fluorit-Typ stattfindet. Die Bixbyit-Überstrukturreflexe sollten dabei verschwinden. Diese Reflexe waren in den mit diesem Diffraktometer erhaltenen Daten jedoch nicht zu erkennen. Es handelt sich um ein Gerät mit Debeye-Scherrer-Geometrie (Transmission). Tantal als schweres Element absorbiert die Röntgenstrahlung stark und verschlechtert damit die Messungen. Oberhalb von ca. 800°C tritt die thermische Zersetzung unter Abgabe von Stickstoff ein.

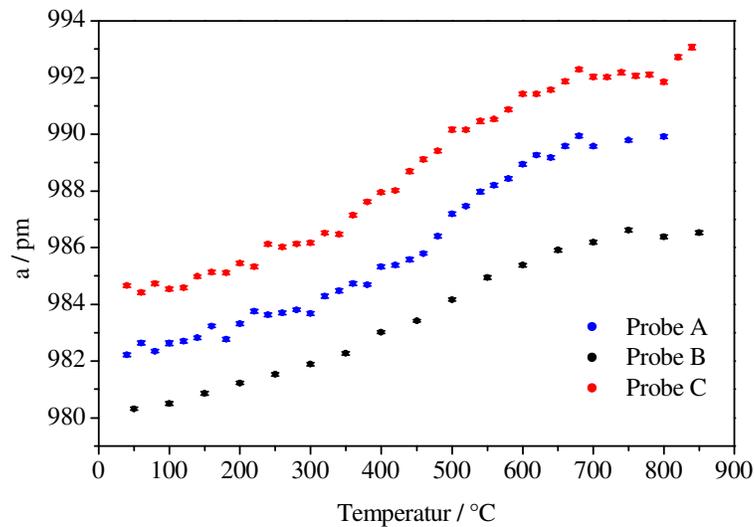


Abb. 80: Thermische Ausdehnung ausgewählter Bixbyit-Phasen im System Sc-Ta-O-N

4.8 Fluorit-Phasen im System Y-Ta-O-N

4.8.1 Das System Y-Ta-O-N

Im System Y-Ta-O-N wurden Kationenzusammensetzungen zwischen 0 und 50% Y untersucht. Dabei ließen sich bei Gehalten ab ca. 15 Kationen-% Y kubische Fluorit-Phasen feststellen.

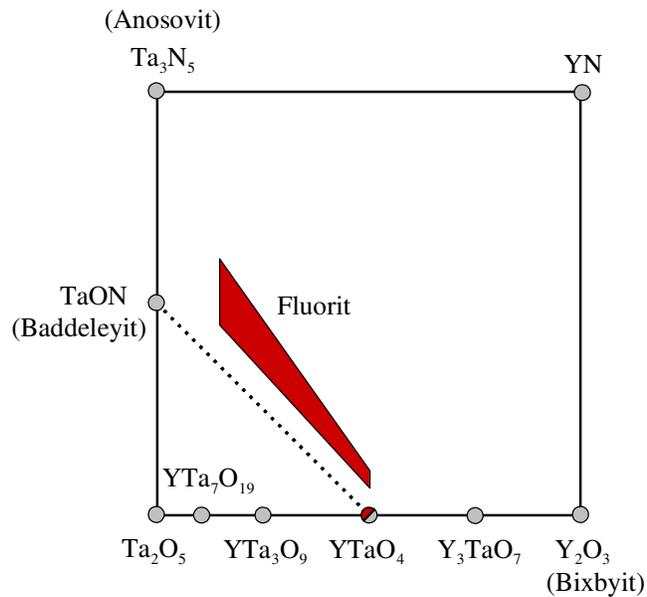


Abb. 81: Schematische Darstellung aller gefundenen Phasen (farbige Punkte und Flächen) im System Y-Ta-O-N, es sind jeweils die Strukturtypen der Verbindungen angegeben.

4.8.2 Synthese

Es wurde eine Reihe von röntgenamorphen Mischoxiden $Y_xTa_{1-x}O_{2,5-x}$ mit $x = 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25; 0,30; 0,35; 0,40; 0,45$ und $0,50$ nach der Citrat-Methode hergestellt. Diese wurden mit trockenem Ammoniak, Durchflussrate 25 l/h bei 700°C, 800°C, 850°C, 900°C, 950°C und 1000°C, 16 h behandelt. Es entstehen Pulver mit Farben im Bereich zwischen hellbraun und dunkelbraun. Die Produkte sind um so dunkler, je mehr Stickstoff sie enthalten. Bei 1000°C entstehen infolge der Reduktion von Ta⁵⁺ schwarze bis graue Produkte.

Durch Tempern des entsprechenden Mischoxids lässt sich eine Fluorit-Phase der Zusammensetzung $Y_{0,5}Ta_{0,5}O_2$ erhalten. Eine Umwandlung zur YTaO₄-Struktur mit geordneten Kationen wurde bei Temperaturen bis ca. 1000°C nicht festgestellt.

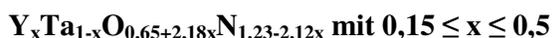
4.8.3 Zusammensetzung

Es wurden die Stickstoff- und Sauerstoffgehalte aller Präparate bei Synthesetemperaturen zwischen 700°C und 1000°C bestimmt. Der Stickstoffanteil an den Anionen fällt im Sinne der gekoppelten Kationen/Anionen-Substitution linear mit steigendem Y-Gehalt (**Abb. 82**).

Beim Vergleich der N/O-Verhältnisse bei verschiedenen Synthesetemperaturen fällt kein systematischer Zusammenhang auf.

Um zu einer allgemeinen Stöchiometrie der Fluoritphasen zu kommen, wurden für alle Kationenzusammensetzungen die mittleren Stickstoffgehalte aus allen Präparaten von 700°C bis 1000°C bestimmt (**Abb. 83**). Die so erhaltene Folge der Zusammensetzungen verläuft ab 15 Kationen-% Y annähernd parallel zur 1:2-Stöchiometrie und entspricht einer Stöchiometrie von etwa 1:1,9.

Aus den Mittelwerten wurde durch lineare Regression eine Geradengleichung erhalten. Die allgemeine Summenformel die sich daraus ergibt lautet:



Das Kationen zu Anionen – Verhältnis lässt sich aus dieser Formel wie folgt berechnen:

$$\text{Kationen: } x + (1 - x) = 1$$

$$\text{Anionen: } (0,65 + 2,18 x) + (1,23 - 2,12 x) = 1,88 + 0,06 x$$

Das stöchiometrische Verhältnis von Kationen zu Anionen ergibt sich zu ca. $AX_{1,9}$.

Aus Stöchiometrie ($\sim AX_{1,9}$) und Strukturtyp (Fluorit) folgt, dass die Fluorit-Phasen Anionendefekte enthalten. Kationen auf Zwischengitterplätzen treten auch in dotiertem Zirconiumdioxid nicht auf, daher wird diese Möglichkeit nicht weiter verfolgt. Die Konzentration von Anionenleerstellen beträgt unabhängig von der Kationenzusammensetzung immer ca. 5% der Anionengitterplätze. Da dieser Wert nahe an den optimalen Leerstellenkonzentrationen von bislang bekannten schnellen Ionenleitern mit Fluorit-Struktur liegt (vgl. 1.1), kann man erwarten dass diese Phasen bei höheren Temperaturen Anionen-Leitfähigkeit zeigen.

Als mittlere Koordinationszahl der Kationen lässt sich $8 \cdot 1,9/2 = 7,6$ berechnen.

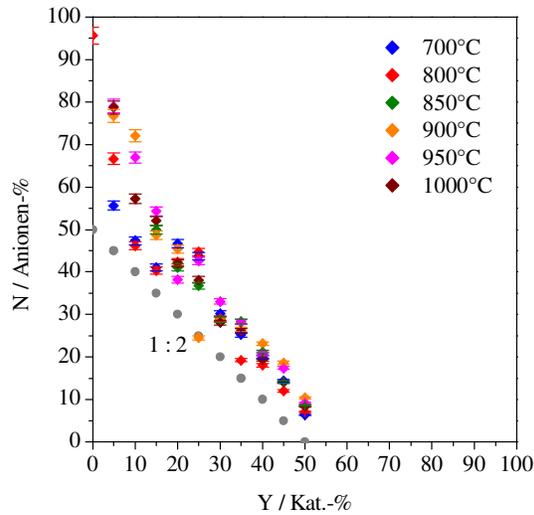


Abb. 82: Zusammensetzungen der bei 700°C bis 1000°C entstandenen Phasen im System Y-Ta-O-N Graue Punkte: Stöchiometrisches Verhältnis 1:2

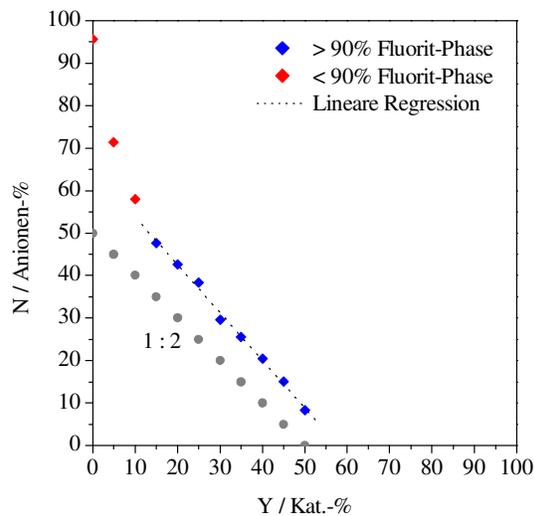


Abb. 83: Mittlere Zusammensetzungen der bei 700°C bis 1000°C entstandenen Phasen im System Y-Ta-O-N Graue Punkte: Stöchiometrisches Verhältnis 1:2

4.8.4 Röntgenpulverdiffraktometrie

Der Verlauf der Phasenzusammensetzungen (**Abb. 85**) mit zunehmendem Y-Gehalt zeigt, dass bei den gegebenen Synthesebedingungen ohne Dotierung Ta_3N_5 entsteht. Der Anteil der Ta_3N_5 -Phase geht mit zunehmendem Y-Gehalt relativ langsam zurück und erst ab 30 Kat.-% Y entstehen einphasige Präparate mit Fluorit-Struktur. Niedrigere Synthesetemperaturen führen im Bereich niedriger Y-Gehalte zu höheren Anteilen an Fluorit-Phase.

Bei einer Temperatur von 800°C (**Abb. 86**) waren jedoch nicht mehr alle Präparate der Versuchsreihe kristallin. Noch niedrigere Synthesetemperaturen sind daher nicht sinnvoll. Bei höheren Temperaturen (z.B. **Abb. 89**) wird die Ausbildung der Ta₃N₅-Phase begünstigt. Ab 1000°C (**Abb. 90**) tritt die Reduktion von Ta(V) zu niedrigeren Oxidationsstufen auf, was an der schwarzen Farbe der Präparate sowie am Vorhandensein von Ta₄N₅- und Ta₅N₆-Phasen zu erkennen ist.

In **Abb. 84** ist das Röntgendiffraktogramm von einem besonders gut gelungenen phasenreinen Präparat mit einem Y-Gehalt von 15 Kationen-%, entstanden bei 900°C, zu sehen. Es sind sehr schwache Überstrukturreflexe zu erkennen. Diese sind möglicherweise auf eine Überstruktur vom Pyrochlor-Typ zurückzuführen. Die Rietveld-Verfeinerung mit diesem Strukturmodell ergibt, dass keine Kationenordnung vorhanden ist.

Die kubische Fluorit-Phase wird durch das im Vergleich zu Ta⁵⁺ (74 pm, C.N. = 8) größere Y³⁺-Ion (102 pm, C.N. = 8) stabilisiert. Der größere Ionenradius begünstigt eine Erhöhung der Koordinationszahl der Kationen. Bei der Baddeleyit-Struktur (TaON) liegt die Koordinationszahl der Kationen bei 7, bei der Fluorit-Struktur bei 8. Berücksichtigt man, dass in den Fluorit-Phasen im System Y-Ta-O-N ca. 5% der Anionengitterplätze unbesetzt sind, so ergibt sich eine mittlere Koordinationszahl von 7,6.

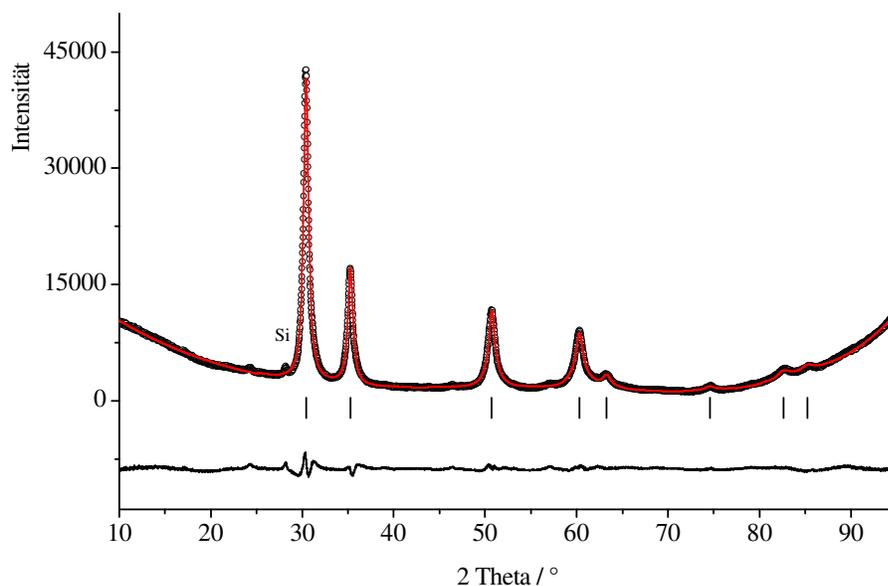


Abb. 84: Röntgenpulverdiagramm von Y_{0,15}Ta_{0,85}O_{0,62}N_{1,15} (Si: Probenträgerreflex)

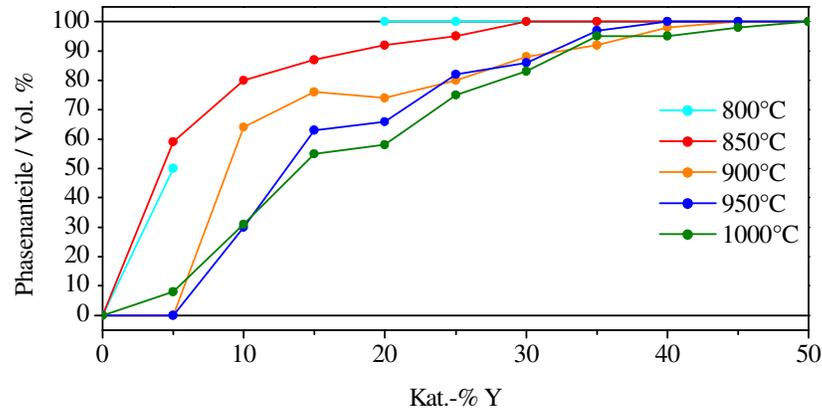


Abb. 85: Anteile an Fluorit-Phase in den Präparaten im System Y-Ta-O-N bei Ammonolyse mit trockenem Ammoniak bei Temperaturen von 800°C bis 1000°C

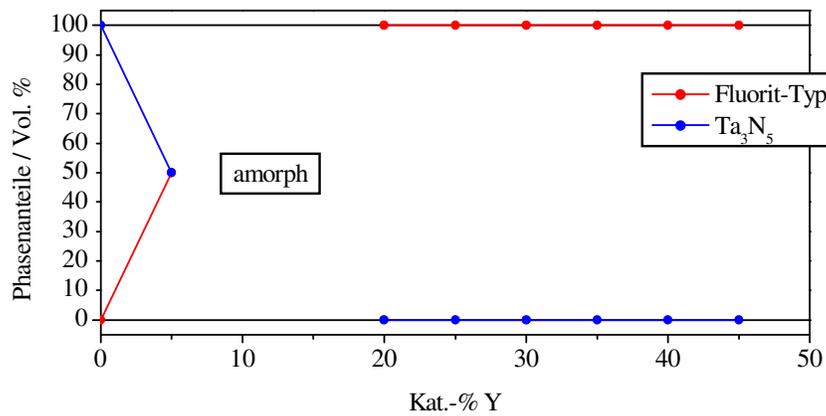


Abb. 86: Phasenanteile der Präparate im System Y-Ta-O-N bei Ammonolyse mit trockenem Ammoniak bei 800°C. Die Präparate mit 10 und 15 Kationen-% Y sind amorph.

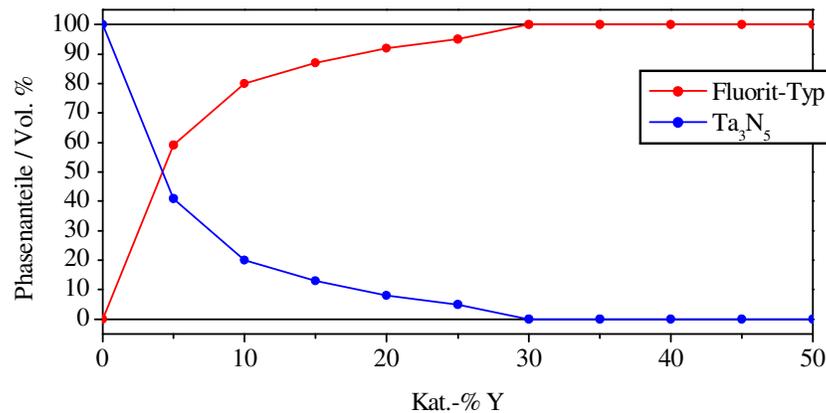


Abb. 87: Phasenanteile der Präparate im System Y-Ta-O-N bei Ammonolyse mit trockenem Ammoniak bei 850°C

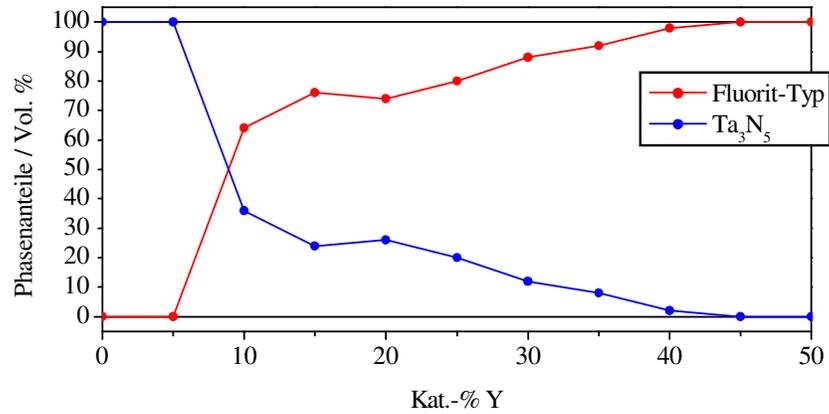


Abb. 88: Phasenanteile der Präparate im System Y-Ta-O-N bei Ammonolyse mit trockenem Ammoniak bei 900°C

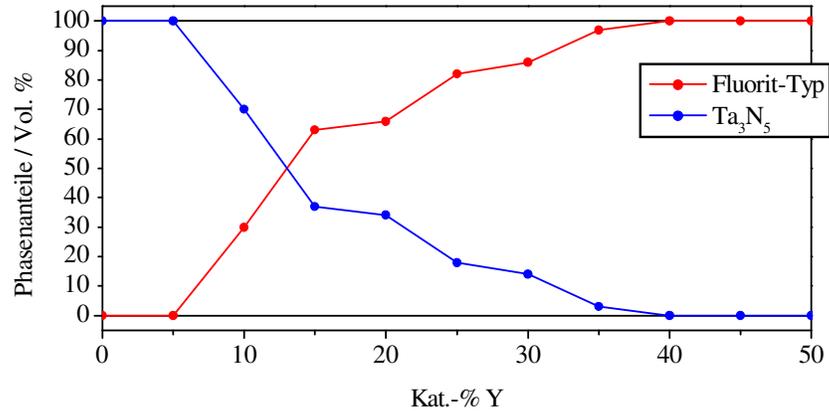


Abb. 89: Phasenanteile der Präparate im System Y-Ta-O-N bei Ammonolyse mit trockenem Ammoniak bei 950°C

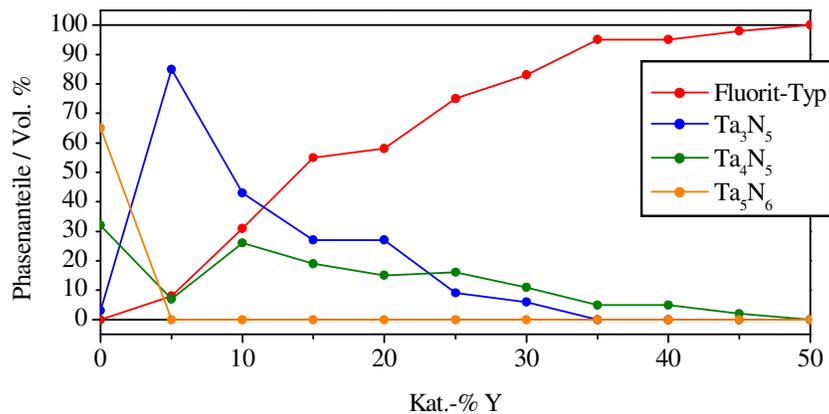


Abb. 90: Phasenanteile der Präparate im System Y-Ta-O-N bei Ammonolyse mit trockenem Ammoniak bei 1000°C

Tab. 40: Strukturelle Daten von $Y_{0,15}Ta_{0,85}O_{0,62}N_{1,15}$ aus der Röntgenbeugungsmessung

Molare Masse	192,85 g/mol
Strukturtyp	Fluorit
Raumgruppe	$Fm\bar{3}m$
Kristallsystem	kubisch
Gitterparameter	$a = 508,55(2)$ pm
Elementarzellvolumen	$V = 131,52 \cdot 10^6$ pm ³
Formeleinheiten	$Z = 4$
Berechnete Dichte	$\rho = 9,74$ g/cm ³
Diffraktometer	Siemens D5000
Wellenlänge	Cu $K_{\alpha 1}$ (1,54053 Å)
Anzahl der Profilpunkte	4522
Winkelbereich 2θ	10-95°
Anzahl der verfeinerten Parameter	17
R_{wp}	4,7 %
R_{Bragg}	2,5 %
R_{exp}	1,5 %
S	3,1

Tab. 41: Atomparameter von $Y_{0,15}Ta_{0,85}O_{0,62}N_{1,15}$ aus der Röntgenbeugungsmessung

Atom	Wyckoff	x	y	z	Besetzung	B _{iso}
Ta 1	4a	0	0	0	0,85	1,35(4)
Y 1	4a	0	0	0	0,15	1,35(4)
O 1	8c	0,25	0,25	0,25	0,3	12,2(4)
N 1	8c	0,25	0,25	0,25	0,65	12,2(4)

Bei vielen Präparaten wurde in den Röntgendiffraktogrammen eine Verbreiterung der ohnehin breiten Reflexe zur Seite der niedrigen 2 Theta-Winkel festgestellt. Daraus ergibt sich eine Variation des Gitterparameters a innerhalb eines Präparates. Eine Variation von a zwischen Phasen mit unterschiedlichem N/O-Verhältnis wurde auch bei den Bixbyit-Phasen im System Sc-Ta-O-N (vgl. 4.7.6) festgestellt. Jedoch handelt es sich dort um verschiedene Präparate bei unterschiedlichen Synthesebedingungen. Der Gitterparameter a variiert bei den Bixbyit-Phasen in einem Bereich von ca. 9 pm (entspricht 1%). Auch stehen einer Homogenisierung in Bezug auf Stickstoff- und Sauerstoff-Verteilung innerhalb einer Probe keine wesentlichen Hindernisse im Weg, insbesondere wenn die erhaltenen Fluorit-Phasen die von uns erwarteten Anionenleiter-Eigenschaften besitzen.

Anhand eines Beispiels (**Abb. 91**) wurde eine Variation von a in einem Bereich von ca. 15 pm (entspricht 3%) ermittelt. Die wahrscheinliche Ursache ist eine Inhomogenität der Präparate in Bezug auf den Y-Gehalt. In Bereichen mit höherer Y-Konzentration ist das Volumen der Fluorit-Elementarzelle größer als in Bereichen mit niedrigerer Y-Konzentration.

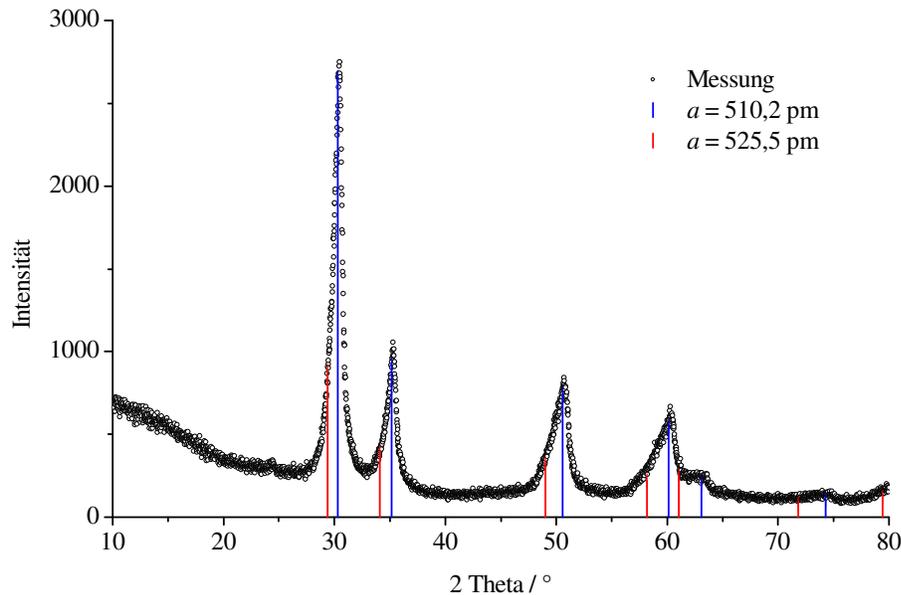


Abb. 91: Röntgenpulverdiagramm von $Y_{0,30}Ta_{0,70}O_{1,30}N_{0,59}$ mit Reflexlagen für zwei verschiedene Werte des Gitterparameters a

Die thermische Behandlung der homogenen Mischoxide bei mittleren Temperaturen führt tendenziell zu einer Entmischung der Kationen und damit zu thermodynamisch stabilen Phasen mit unterschiedlichem Y-Gehalt. Durch den großen Radienunterschied von Ta^{5+} (74 pm, C.N. = 8) und Y^{3+} (102 pm, C.N. = 8) wird die Bildung von Phasen mit Kationenordnung begünstigt. Unter Luft bilden sich die Phasen Ta_2O_5 , YTa_7O_{19} , YTa_3O_9 und $YTaO_4$. Unter Ammonolysebedingungen entsteht z.B. bei höheren Temperaturen mehr Ta_3N_5 -Phase. Eine Wirkung der thermischen Behandlung im Sinne einer Homogenisierung der Kationenverteilung innerhalb der ganzen Probe ist erst bei Temperaturen von mindestens 1300°C bis 1500°C zu erwarten. Diese Temperaturen sind nötig, um durch Festkörperreaktion von z.B. Ta_2O_5 mit Y_2O_3 ternäre Phasen herzustellen. Auch die Synthese von z.B. $SrTaO_2N$ und $BaTaO_2N$ aus SrO bzw. BaO und $TaON$ durch Festkörperreaktion unter hochreinem Stickstoff bei 1500°C ist bekannt [7].

Da im System Y-Ta-O im Gegensatz zu den Systemen M-Zr-O (M = Mg, Ca, Sc, Y) für Zusammensetzungen mit weniger als 50 Kat.-% Y keine thermodynamisch stabilen Phasen mit Fluorit-Struktur existieren, lassen sich die Fluorit-Phasen im System Y-Ta-O-N nicht als Einkristalle durch Nitridierung von entsprechenden oxidischen Einkristallen herstellen. Für die Synthese von Einkristallen in den Systemen M-Zr-O-N (M = Mg, Ca, Sc, Y) ist dies möglich. Y-Ta-Oxide mit Fluorit-Struktur sind im Bereich über 50 Kat.-% Y zwar bekannt, diese lassen sich aber nicht mehr durch Ammonolyse nitridieren.

4.8.5 Ammonolysetemperatur

Bei der Wahl der Ammonolysetemperatur muss ein Kompromiss eingegangen werden. Bei zu niedrigen Temperaturen entstehen Produkte, die zwar in der Zusammensetzung den gewünschten Fluorit-Phasen entsprechen, aber nahezu amorph sind. Bei zu hohen Temperaturen entsteht immer mehr Ta_3N_5 als Nebenphase. Ein günstiger Kompromiss, der Kristallinität und Phasenreinheit berücksichtigt, ist eine Temperatur von 850°C (**Abb. 92**).

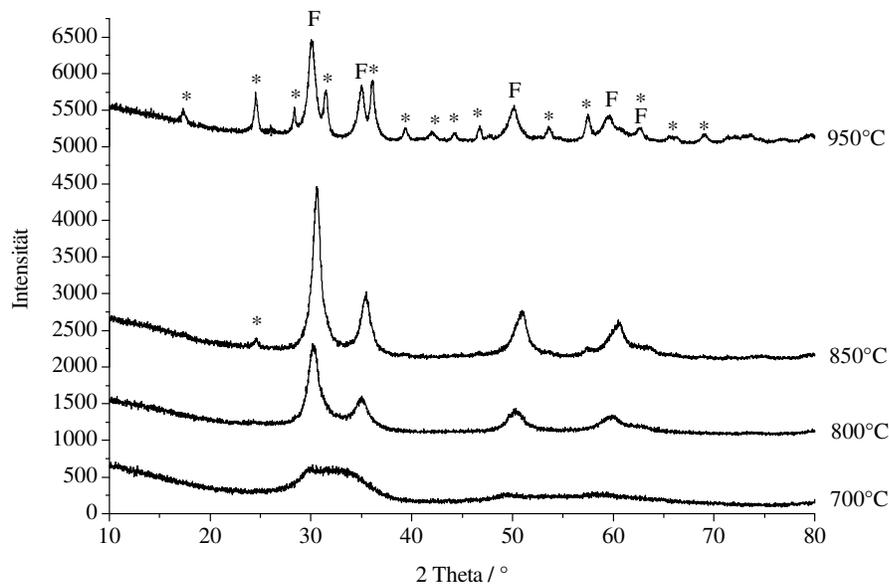


Abb. 92: Ausgewählte Röntgenpulverdiagramme von Präparaten mit 20 Kationen-% Y bei verschiedenen Ammonolyse-Temperaturen. F: Reflexe der Fluorit-Phase; *: Reflexe der Ta_3N_5 -Phase.

4.8.6 Gitterparameter

Die Gitterparameter a der Fluorit-Phasen liegen in einem Bereich von 497 bis 521 pm. Dementsprechend liegt das Volumen der Elementarzelle zwischen $122,8 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ und $141,4 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$. Mit zunehmendem Y-Gehalt wächst erwartungsgemäß der Gitterparameter a , da das Y^{3+} -Kation mit $r = 102 \text{ pm}$ (CN = 8) deutlich größer ist als das Ta^{5+} -Kation mit $r = 74 \text{ pm}$ (CN = 8). Für die Bestimmung der Gitterparameter wurden nur die Maxima der Reflexe berücksichtigt. Durch die mögliche Inhomogenität der Proben bedingt, kann nur ein qualitativer Verlauf der Gitterparameter angegeben werden (**Abb. 93**).

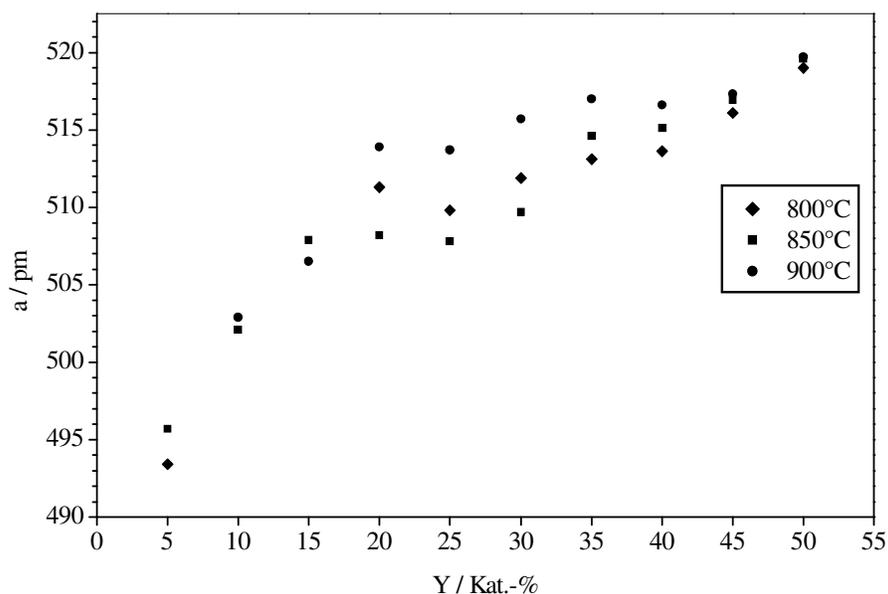


Abb. 93: Gitterparameter der Fluorit-Phasen im System Y-Ta-O-N in Abhängigkeit vom Y-Gehalt bei verschiedenen Synthesetemperaturen

4.8.7 Neutronenbeugung

Es wurden Neutronenbeugungsmessungen an zwei Proben – $\text{Y}_{0,20}\text{Ta}_{0,80}\text{O}_{1,09}\text{N}_{0,81}$ und $\text{Y}_{0,25}\text{Ta}_{0,75}\text{O}_{1,20}\text{N}_{0,70}$ – durchgeführt. Die erhaltenen Diffraktogramme zeichnen sich leider durch unscharfe schwache Reflexe und hohes Rauschen aus. Dies rührt zum Teil von der geringen Qualität der Präparate her. Es wurden für jede der beiden Proben ca. 15 Ammonolyse-Präparate zusammengegeben, so dass sich eine Probemenge von je ca. 6g ergab. Bei den Mg- und Sc-haltigen Anatas-Phasen führte dies aufgrund der guten Reproduzierbarkeit der Präparate zu keinen Problemen. Die Y-haltigen Fluorit-Phasen waren jedoch nicht in immer gleich bleibender Qualität reproduzierbar. Weiterhin fällt der hohe Untergrund auf, ca. 1500 counts, während er bei den Mg- und Sc-haltigen Anatas-Phasen bei ca. 500 counts liegt. Aus den so aufgenommenen Daten (**Abb. 94** und **Abb. 95**) ließen sich durch Rietveld-Verfeinerung keine sicheren Informationen gewinnen.

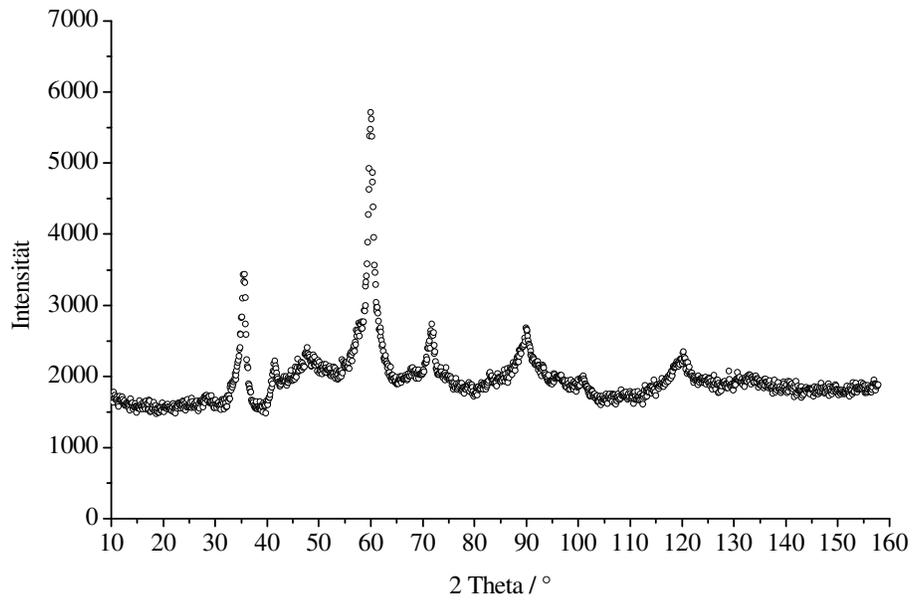


Abb. 94: Neutronenbeugungsdiagramm von $Y_{0.20}Ta_{0.80}O_{1.09}N_{0.81}$

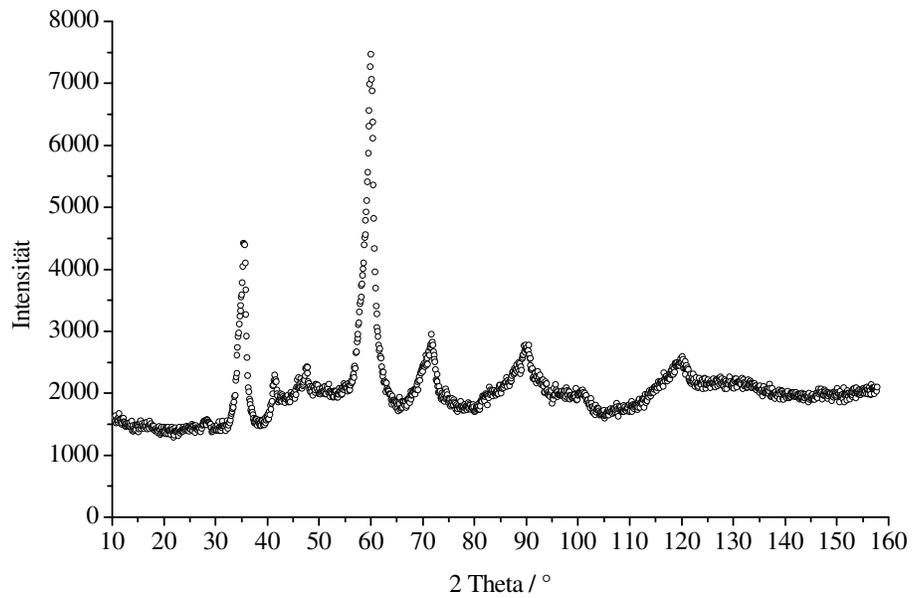


Abb. 95: Neutronenbeugungsdiagramm von $Y_{0.25}Ta_{0.75}O_{1.20}N_{0.70}$

4.8.8 Hochtemperaturverhalten

Mittels temperaturabhängiger Röntgenbeugungsmessungen unter Argon wurden die thermische Ausdehnung und die Zersetzungstemperatur einer ausgewählten Probe bestimmt (Abb. 96). Für $Y_{0,15}Ta_{0,85}O_{0,62}N_{1,15}$ wurde die lineare thermische Ausdehnung zu $\alpha \approx 0,68 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ und die Volumenausdehnung zu $\gamma \approx 2,04 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ermittelt. Zum Vergleich: der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient von YSZ ($(ZrO_2)_{0,92}(Y_2O_3)_{0,08}$) liegt bei einem höheren Wert von $\alpha = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. Bei Temperaturen oberhalb von ca. 800°C beginnt die Zersetzung unter Abgabe von Stickstoff. Die Zersetzung macht sich durch das Auftreten von TaN-Phase sowie durch einen steilen Anstieg des Gitterparameters a der Fluorit-Phase bemerkbar.

Durch die relativ niedrige Zersetzungstemperatur kann die Verbindung nicht zu Keramiken gesintert werden.

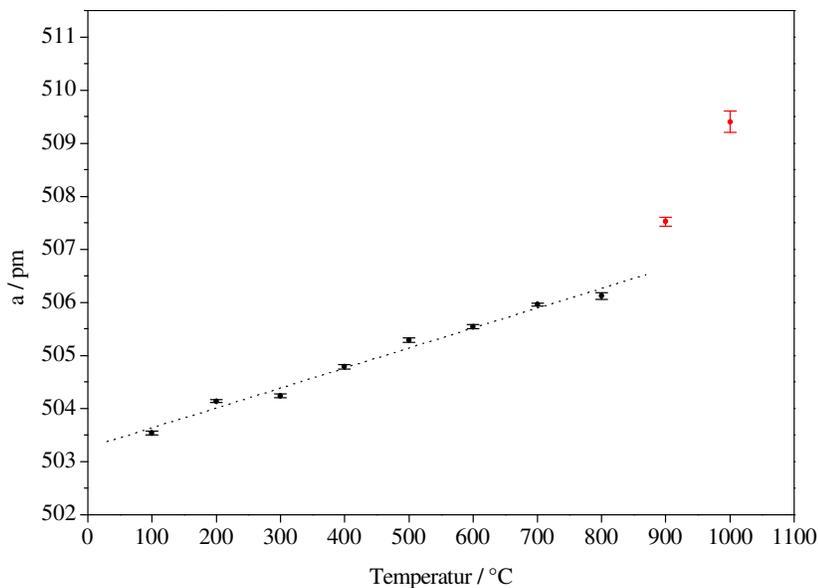


Abb. 96: Hochtemperaturverhalten von $Y_{0,15}Ta_{0,85}O_{0,62}N_{1,15}$. rote Markierungen: mehrphasiger Bereich

4.9 Dotierung von Ta₃N₅ mit Mg/O und Sc/O

4.9.1 Synthese

Als Ausgangssubstanzen wurden Reihen von röntgenamorphen Mischoxiden Mg_xTa_{1-x}O_{2,5-1,5x} mit x = 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25; 0,30; 0,35; 0,40; 0,45 und 0,50 und Sc_xTa_{1-x}O_{2,5-x} mit x = 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25; 0,30; 0,33; 0,35; 0,40; 0,45; 0,50; 0,60; 0,70; 0,80 und 0,90 nach der Citrat-Methode hergestellt.

Diese wurden einer Ammonolyse mit trockenem Ammoniak bei einer Durchflussrate von 25 l/h unterzogen. Dabei wurde für 16 h auf 700°C, 800°C, bzw. 900°C aufgeheizt.



Abb. 97: Farbscans von Präparaten mit 5, 10, 15, 20, 25, 33 und 50 Kationen-% Mg



Abb. 98: Farbscans von Präparaten mit 5, 10, 15, 20, 25, 30 und 35 Kationen-% Sc

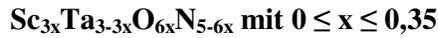
4.9.2 Zusammensetzung

Für die bei 900°C erhaltenen Präparate im System Mg-Ta-O-N gilt, dass die Stickstoffgehalte zunächst gemäß der 3:5-Stöchiometrie verlaufen (**Abb. 99**). Bei über 10 Kat.-% Mg weicht der Verlauf stark von der 3:5-Stöchiometrie ab. Dagegen entspricht er Phasengemischen aus einerseits Ta₃N₅-Phase mit maximalem Mg-Gehalt und andererseits MgO. Nimmt man 3:5-Stöchiometrie an, lässt sich für die Magnesium-dotierten Ta₃N₅-Phasen folgende Summenformel aufstellen:



Die Stickstoffgehalte der bei 700°C erhaltenen Präparate spiegeln die aus der Röntgenpulverdiffraktometrie gewonnenen Phasenverhältnisse wider. Es liegen Phasengemische aus Ta₃N₅-Phase (3:5), Anatas-Phase (1:2) und teilweise Rutil-Phase (1:2) vor. Dementsprechend verlaufen die Stickstoffgehalte zwischen 1:2- und 3:5-Stöchiometrie. Die Ausscheidung von röntgenamorphem MgO findet hier möglicherweise ebenfalls statt – die Stickstoffgehalte liegen ab 45 Kat.-% Mg oberhalb der 3:5-Geraden – jedoch nicht so weit wie in den bei 900°C behandelten Präparaten.

Die N/O-Analysen der bei 900°C synthetisierten Ta₃N₅-Phasen im System Sc-Ta-O-N zeigen, dass die Stickstoffgehalte etwas unter dem der 3:5-Stöchiometrie entsprechenden Wert liegen. Diese Phasen haben demnach einen leichten Anionenüberschuss. Im Bereich ab 45 Kat.-% Sc wo zunehmend Bixbyit-Phasen auftreten, macht der Verlauf der Stickstoffgehalte einen kleinen Sprung nach oben. Bei 90 Kat.-% Sc erreicht er nahezu einen Wert, der 2:3-Stöchiometrie (Sc₂O₃) entspricht. Vernachlässigt man, dass das N/O-Verhältnis geringfügig unter dem Wert für die 3:5-Stöchiometrie liegt, lässt sich die folgende Summenformel für die Ta₃N₅-Phasen aufstellen:



Die N/O-Verhältnisse der bei 800°C gewonnenen Präparate zeigen oberhalb von 20 Kat.-% Sc, was der oberen Grenze des Existenzbereichs der phasenreinen Ta₃N₅-Präparate bei dieser Temperatur entspricht, ebenfalls eine Abweichung nach oben. Der Verlauf nähert sich jedoch bei > 80 Kat.-% Sc nicht der 2:3-Stöchiometrie (Sc₂O₃) an, sondern bleibt deutlich darunter.

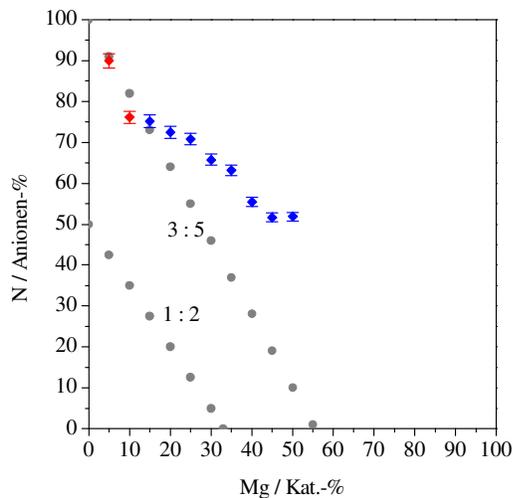


Abb. 99: Stickstoffgehalte der Präparate im System Mg-Ta-O-N bei Ammonolyse mit trockenem Ammoniak bei 900°C.

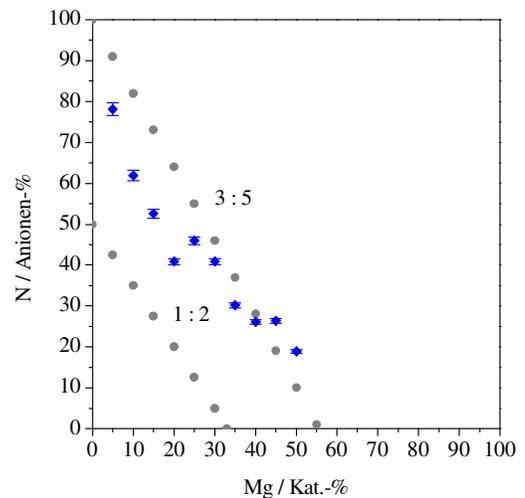


Abb. 100: Stickstoffgehalte der Präparate im System Mg-Ta-O-N bei Ammonolyse mit trockenem Ammoniak bei 700°C.

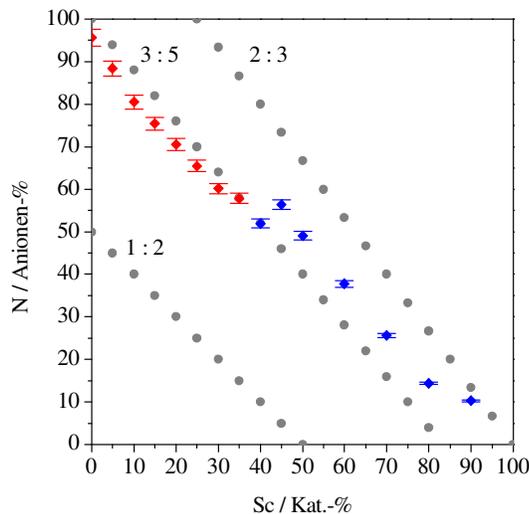


Abb. 101: Zusammensetzungen der bei 900°C entstandenen Phasen im System Sc-Ta-O-N Rote Punkte: Ta₃N₅-Struktur ohne Nebenphasen. Graue Punkte: Stöchiometrische Verhältnisse 1:2, 3:5 und 2:3

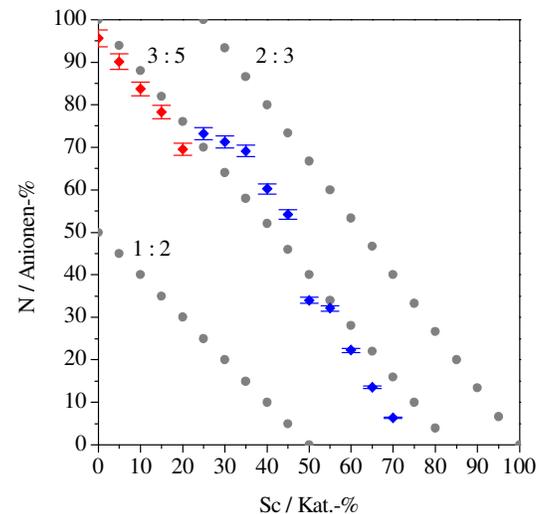


Abb. 102: Zusammensetzungen der bei 800°C entstandenen Phasen im System Sc-Ta-O-N Rote Punkte: Ta₃N₅-Struktur ohne Nebenphasen. Graue Punkte: Stöchiometrische Verhältnisse 1:2, 3:5 und 2:3

4.9.3 Röntgenpulverdiffraktometrie

Im System Mg-Ta-O-N bilden sich bei einer Ammonolysetemperatur von 900°C im Bereich von 0 bis 10 Kat.-% Mg einphasige Produkte mit Ta₃N₅-Struktur. Bis 50 Kat.-% Mg sind ebenfalls nur Röntgenreflexe von Ta₃N₅ vorhanden. Man muss jedoch annehmen, dass es sich hierbei um Phasengemische aus Ta₃N₅-Phase mit maximalem Mg-Gehalt und röntgenamorphem MgO handelt. Aus den N/O-Analysen zusammen mit den folgenden Erwägungen geht hervor, dass die Dotierung nur bis ca. 10 Kat.-% Mg stattfindet und bei höheren Mg-Gehalten das überschüssige Mg sehr wahrscheinlich als röntgenamorphe MgO-Phase vorliegt. Ein Mg-Anteil von 50% und mehr an den Gesamtkationen unter Erhalt der Ta₃N₅-Struktur ist zudem nicht plausibel. Bei der Dotierung mit Sc lassen sich nur bis 35 Kat.-% Sc einphasige Präparate erhalten. Für Sc³⁺ kann man erwarten, dass aufgrund der geringeren Ladungsdifferenz zu Ta⁵⁺ eine höhere Dotierung als mit Mg²⁺ möglich ist. Die UV-Vis-Spektren (**Abb. 109**, **Abb. 110**) gehen mit dieser Annahme konform. Bei 10 Kat.-% Mg (dieses Präparat zeigt den brilliantesten Rotton, **Abb. 97**) ist die Absorptionskante am weitesten zu den kurzen Wellenlängen hin verschoben, während bei höheren Mg-Gehalten keine weitere Verschiebung der Absorptionskante gemessen wird (keine weitere Änderung der Farbe in Richtung orange und gelb). Phasenreine Präparate mit Ta₃N₅-Struktur lassen sich demnach bis zu einem Mg-Gehalt von 10 Kat.-% erhalten. Das Elementarzell-Volumen schrumpft bei zunehmendem Einbau von Mg in die Kristallstruktur. (**Abb. 106** auf S. 106).

Bei einer Temperatur von 700°C bilden sich Phasengemische von Ta₃N₅-Phase, Anatas-Phase und teilweise Rutil-Phase (**Abb. 103**). Die Farbe der Präparate ändert sich mit zunehmendem Mg-Gehalt von ziegelrot über orange und gelb nach braun. Die Elementarzellvolumina der Ta₃N₅-Phase schrumpfen weiter als in den bei 900°C behandelten Präparaten. In der Ta₃N₅-Struktur wird hier folglich noch etwas mehr Mg eingebaut, der genaue Gehalt lässt sich jedoch nicht bestimmen, da diese Präparate mehrphasig sind.

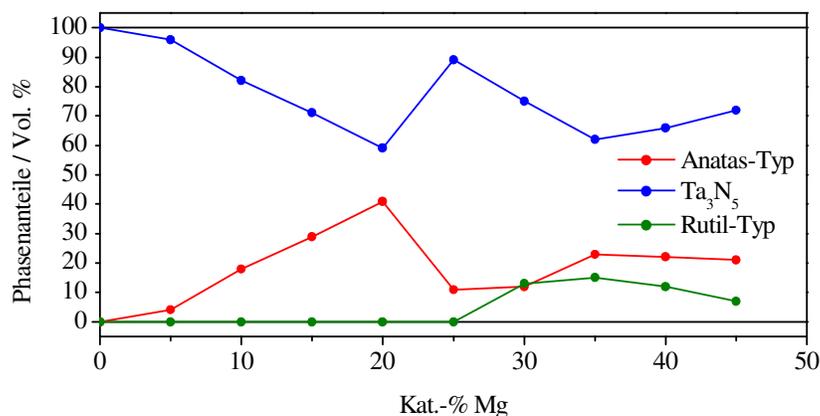


Abb. 103: Phasenzusammensetzungen der bei 700°C entstandenen Ammonolyseprodukte im System Mg-Ta-O-N

Im System Sc-Ta-O-N werden bei einer Synthesetemperatur von 900°C im Bereich von 0 bis 35 Kat.-% Sc ausschließlich Phasen mit Ta₃N₅-Struktur erhalten. Die Zunahme der Gitterparameter a , b und c dieser Phasen (4.9.4) belegt die zunehmende Substitution von Ta⁵⁺ durch Sc³⁺ in der Ta₃N₅-Struktur. Die Farben der Präparate ändern sich mit zunehmendem Sc-Gehalt von tiefrot über hellrot und orange zu hellbraun (**Abb. 98**). Im Bereich von 40 bis 60 Kat.-% Sc bilden sich Bixbyit-Phasen, die sich im Röntgendiffraktogramm anhand der Reflexintensitäten von Sc₂O₃ unterscheiden. Bei ≥ 70 Kat.-% Sc liegt Sc₂O₃ als Hauptphase vor.

Bei einer Synthesetemperatur von 800°C werden nur im Bereich bis 20 Kat.-% Sc phasenreine Präparate mit Ta₃N₅-Struktur erhalten. Die Bildung von Bixbyit-Phasen beginnt bei niedrigeren Sc-Gehalten. Es wurde auch keine Bildung von Sc₂O₃ festgestellt, sondern die Bixbyit-Phasen haben eine durchgehende Phasenbreite im System Sc-Ta-O-N.

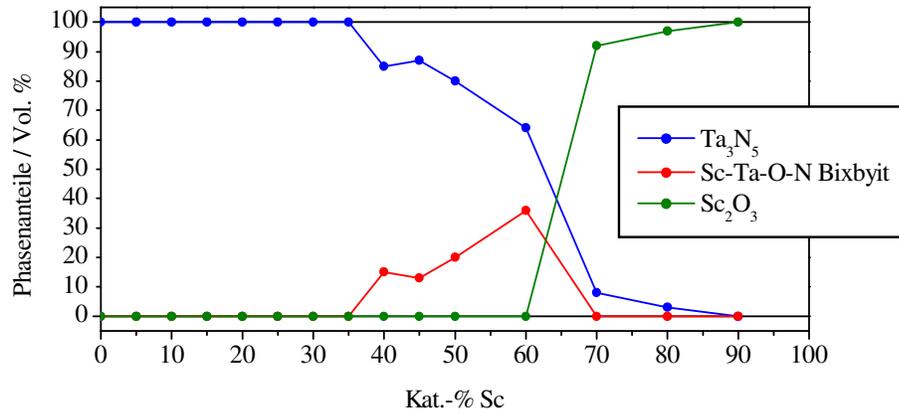


Abb. 104: Phasenanteile der Präparate im System Sc-Ta-O-N bei Ammonolyse mit trockenem Ammoniak bei 900°C

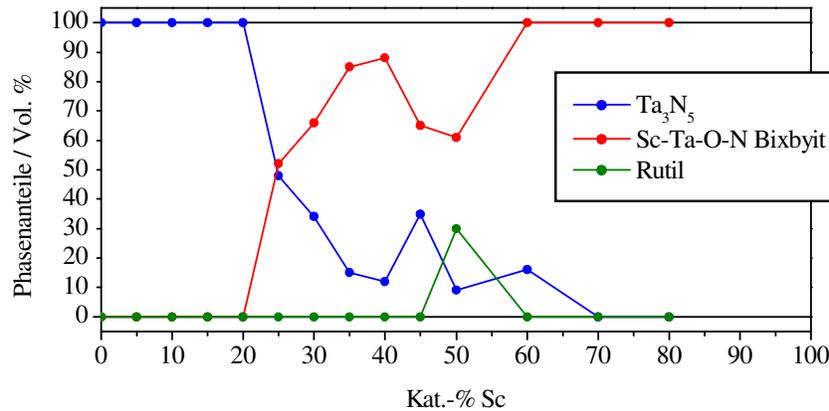


Abb. 105: Phasenanteile der Präparate im System Sc-Ta-O-N bei Ammonolyse mit trockenem Ammoniak bei 800°C

4.9.4 Mg/O- und Sc/O- dotiertes Ta₃N₅: Gitterparameter

Für alle Präparate mit Ta₃N₅-Struktur in den Systemen Mg-Ta-O-N und Sc-Ta-O-N wurden aus den Röntgenpulverdiffraktogrammen die Gitterparameter a , b und c ermittelt und daraus die Volumina der Elementarzellen. Die Ergebnisse zeigt **Abb. 106**. Bei der Dotierung mit Sc lässt sich eine Zunahme des Elementarzell-Volumens mit steigendem Sc-Gehalt feststellen, während bei der Dotierung mit Mg das Elementarzell-Volumen mit steigendem Mg-Gehalt abnimmt.

Dieser Effekt lässt sich aus den Radien der Kationen nicht erklären. Sowohl Sc³⁺ ($r = 75$ pm für CN = 6) als auch Mg²⁺ ($r = 72$ pm für CN = 6) haben größere Ionenradien als Ta⁵⁺ ($r = 64$ pm für CN = 6). Jedoch wird bei der Mg-Dotierung im Vergleich zur Sc-Dotierung zur Erhaltung der Ladungsneutralität mehr Stickstoff durch Sauerstoff substituiert.

Der Effekt resultiert möglicherweise aus dem geringeren Ionenradius von O²⁻ (138 pm für CN = 4) im Vergleich zu N³⁻ (146 pm für CN = 4) und aus der höheren Elektronegativität von O (EN = 3,50) im Vergleich zu N (EN = 3,07) und dem dadurch bedingten höheren ionischen Bindungsanteil.

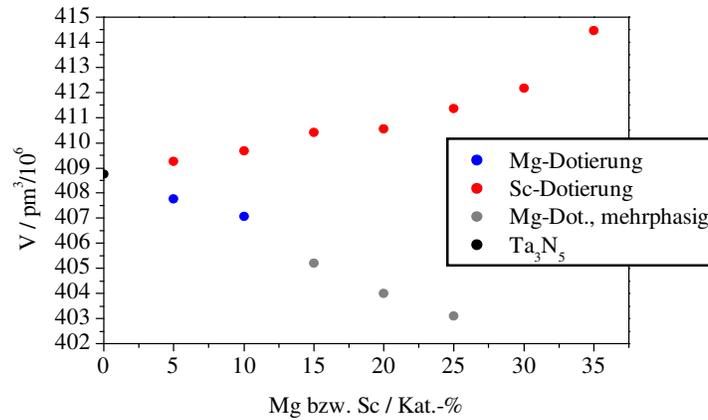


Abb. 106: Elementarzell-Volumina der Mg/O- bzw. Sc/O-dotierten Ta₃N₅-Phasen. Sämtliche Fehlerbalken sind kleiner als die Symbole für die Datenpunkte und wurden daher weggelassen.

Tab. 42: Absorptionskanten von Sc-dotierten Phasen mit Ta₃N₅-Struktur

Zusammensetzung	Absorptionskante	Bandlücke	Stufenhöhe (ca.)
Ta ₃ N ₅	600 nm	2,06 eV	10 %
Sc _{0,3} Ta _{2,7} O _{0,6} N _{4,4}	570 nm	2,18 eV	85 %
Sc _{0,6} Ta _{2,4} O _{1,2} N _{3,8}	550 nm	2,25 eV	100 %
Sc _{0,9} Ta _{2,1} O _{1,8} N _{3,2}	475 nm	2,61 eV	100 %

Tab. 43: Absorptionskanten von Mg-dotierten Phasen mit Ta₃N₅-Struktur

Zusammensetzung	Absorptionskante	Bandlücke	Stufenhöhe (ca.)
Ta ₃ N ₅	600 nm	2,06 eV	10 %
Mg _{0,15} Ta _{2,85} O _{0,45} N _{4,55}	595 nm	2,08 eV	75 %
Mg _{0,3} Ta _{2,7} O _{0,9} N _{4,1}	570 nm	2,18 eV	100 %

4.9.5 UV/Vis-Spektrometrie

Es wurden UV/Vis-Messungen an drei Sc/O-dotierten Proben mit Ta₃N₅-Struktur durchgeführt; die Dotierkonzentrationen lagen bei 10, 20 und 30 Kationen-% Sc. Ebenso wurden Spektren von Präparaten mit 5, 10, 15, 20 und 25 Kationen-% Mg aufgenommen.

Durch die Dotierung mit Scandium treten zwei verschiedene Effekte auf. Mit steigendem Scandium-Gehalt wird Stickstoff im Anionengitter zunehmend durch Sauerstoff substituiert. Die Absorptionskante wird daher gemäß dem Konzept von Philips, van Vechten und Jorgensen zum kurzwelligeren Bereich hin verschoben. Die Lagen der Absorptionskanten wurden für 10, 20 bzw. 30 Kationen-% Sc zu 570 nm, 550 nm bzw. 475 nm bestimmt.

Die Absorption im langwelligen Bereich nach der Absorptionskante wird durch die Dotierung verstärkt. Bei undotiertem Ta₃N₅ wird hier eine Absorption von ca. 1 Kubelka-Munk-Einheit bzw. ca. 90% gemessen. Bei einer Dotierung von 10 Kationen-% Sc ist der Effekt noch nicht voll ausgeprägt. Die Absorption sinkt im langwelligen Bereich auf ca. 0,05 Kubelka-Munk-Einheiten bzw. ca. 5%. Bei Dotierung mit 20 und 30 Kationen-% Sc sinkt die Absorption im langwelligen Bereich auf Null. Dies passt zur Beobachtung, dass die Phasen in kräftigen rot-orangen (20 Kat.-% Sc) bzw. gelb-orangen (30 Kat.-% Sc) Farbtönen erscheinen.

Eine mögliche Erklärung für diesen Effekt ist, dass die Dotierung mit Sc bei der Ammonolyse die Reduktion von Ta⁵⁺ verhindert. Der etwas elektropositivere Charakter von Sc (EN = 1,20) im Vergleich zu Ta (EN = 1,33) könnte hier einen stabilisierenden Einfluss auf Ta⁵⁺ haben. Ein vergleichbarer Effekt ist von Oxidnitriden mit Perowskit-Struktur (**Tab. 1**) bekannt. Beispielsweise lassen sich Verbindungen wie LaNbON₂ oder LaTiO₂N durch Ammonolyse der Oxide erhalten, während Nb₂O₅ bzw. TiO₂ unter gleichen Bedingungen zu Nb(O,N) bzw. Ti(O,N) mit NaCl-Struktur reagieren.

Die UV-Vis-Spektren weisen zudem einen vom Scandium-Gehalt abhängigen Anstieg der Absorption im kurzwelligen Bereich auf. Die Absorptionswerte liegen jedoch im Bereich über 2 Kubelka-Munk-Einheiten. Umgerechnet in prozentuale Absorption ergeben sich immer annähernd 100%. Daher hat diese verstärkte Absorption im kurzwelligen Bereich keinen Effekt auf die Farbe.

Die gleichen Effekte werden auch durch die Dotierung mit Mg erzielt. Die Absorptionskante wird ebenfalls zu niedrigeren Wellenlängen hin verschoben und die Absorption im langwelligen Bereich nach der Absorptionskante wird bis auf Null abgesenkt. Der Einbau von Mg in das Ta₃N₅-Kristallgitter ist jedoch nur bis ca. 10 Kat.-% Mg möglich (siehe 4.9.3), was sich in den Absorptionsspektren der Mg-haltigen Präparate daran zeigt, dass durch die Ammonolyse von Mischoxiden mit höherem Mg-Gehalt keine Ta₃N₅-Phasen mit noch weiter verschobener Absorptionskante entstehen (**Abb. 110**).

Für 10 Kat.-% Mg wurde mit 570 nm der gleiche Wert für die Lage der Absorptionskante ermittelt wie für 10 Kat.-% Sc. Die Mg-Dotierung ergibt hier durch die höhere Absorptionsstufe (Stufenhöhe 100% Abs.) jedoch einen brillanteren Farbton als die Sc-Dotierung (Stufenhöhe ca. 85% Abs.).

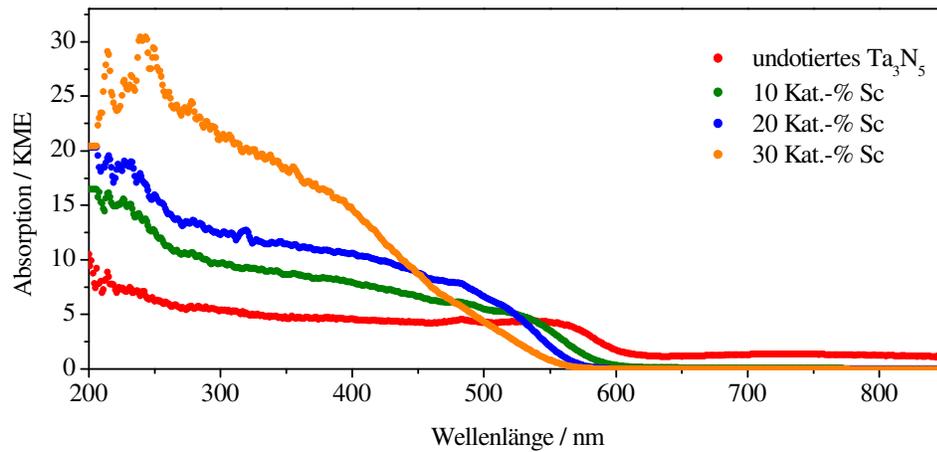


Abb. 107: UV/Vis-Reflexionsspektren von undotiertem Ta₃N₅ sowie von Ta₃N₅-Phasen mit 10, 20 und 30 Kat.-% Sc. Absorption in Kubelka-Munk-Einheiten (KME).

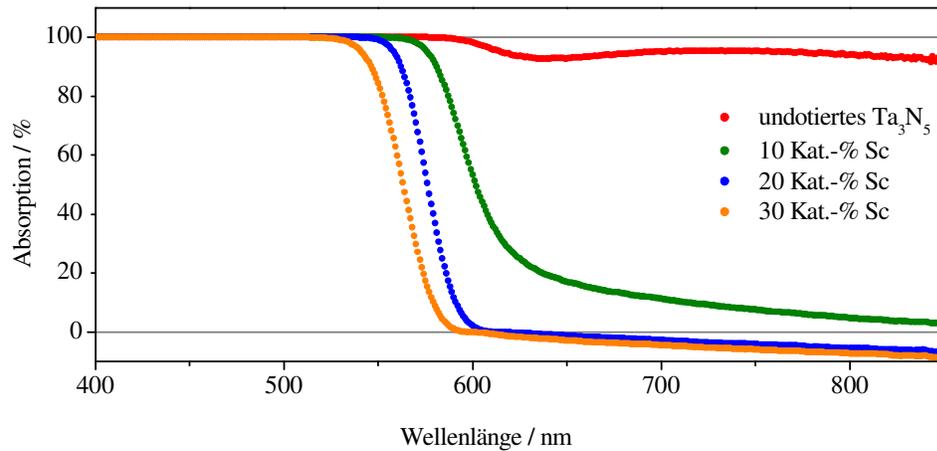


Abb. 108: UV/Vis-Reflexionsspektren von undotiertem Ta₃N₅ sowie von Ta₃N₅-Phasen mit 10, 20 und 30 Kat.-% Sc. Absorption in %

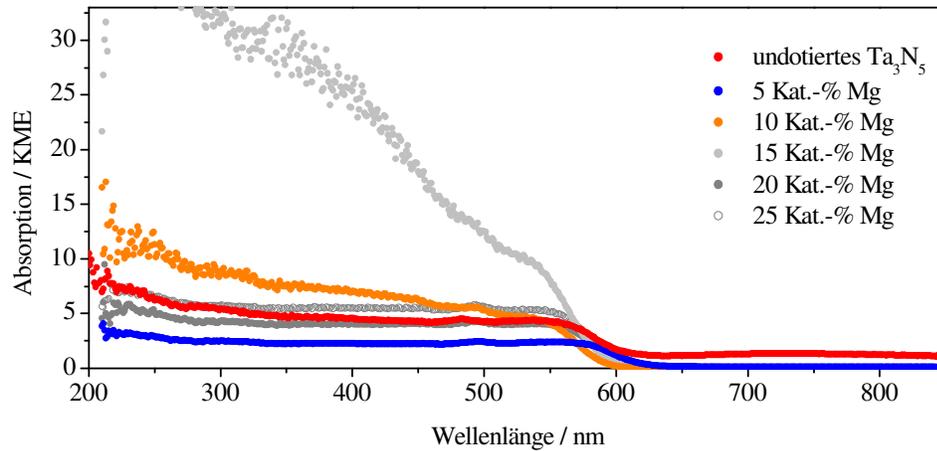


Abb. 109: UV/Vis-Reflexionsspektren von undotiertem Ta₃N₅ sowie von Präparaten mit 5, 10, 15, 20 und 25 Kat.-% Mg. Absorption in Kubelka-Munk-Einheiten (KME).

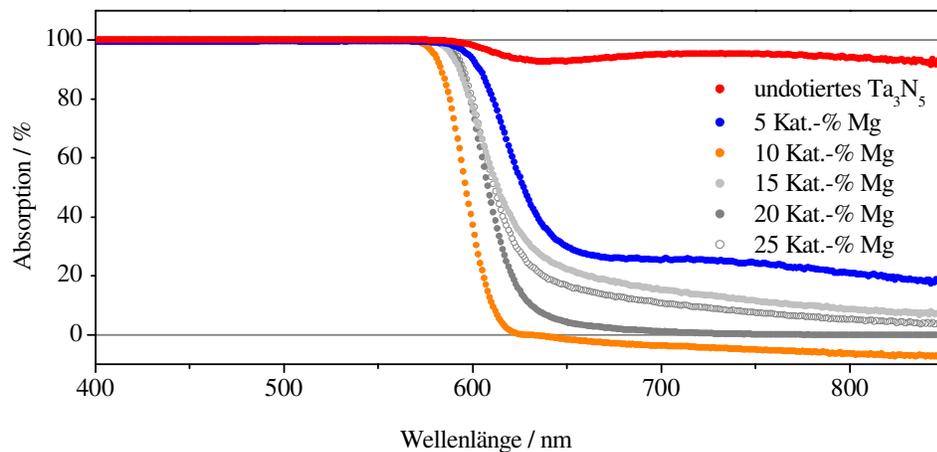


Abb. 110: UV/Vis-Reflexionsspektren von undotiertem Ta₃N₅ sowie von Präparaten mit 5, 10, 15, 20 und 25 Kat.-% Mg. Absorption in %.

An dieser Stelle soll noch erwähnt werden, welche Dotierung zu den besten Ergebnissen im Hinblick auf die farbliche Brillanz der Präparate führte. Es wurden Mischoxide mit 10, 15 und 20 Kat.-% Si hergestellt. Diese wurden einer Ammonolyse mit feuchtem Ammoniak bei 900 bis 1000°C unterzogen. Dabei entstanden Phasengemische aus etwa gleichen Teilen TaON- und Ta₃N₅-Phase. Die Entstehung einer Ta₃N₅-Phase unter feuchtem Ammoniak ist ungewöhnlich und ist vermutlich durch die Dotierung bedingt. Si⁴⁺ substituiert sehr wahrscheinlich nicht Ta⁵⁺, sondern wird als amorphe SiO₂-Phase ausgeschieden. Die erhaltenen Präparate zeigen einen leuchtend roten Farbton („Ferrarirot“-Pigment).

5 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wird ein allgemeiner Syntheseweg zur Darstellung von dotierten Tantaloxidnitriden vorgestellt. Die entstandenen Verbindungen wurden durch Röntgen- und Neutronenpulverdiffraktometrie strukturell charakterisiert, wobei in-situ-Hochtemperaturmessungen Aufschluss über ihre thermischen Eigenschaften geben. Ihre Zusammensetzungen wurden mittels Heißgasextraktion (N/O-Analyse) bestimmt, ihre optischen Eigenschaften anhand von UV/Vis-Spektren untersucht.

Bei der Suche nach einem Syntheseweg stellte sich heraus, dass Festkörperreaktionen zwischen TaON und Oxiden sowie die Ammonolyse von kristallinen ternären Oxiden nicht geeignet sind. Als geeignet erwies sich die Ammonolyse von röntgenamorphen Mischoxiden, welche durch eine Citrat-Gel-Methode bei niedrigen Temperaturen erhalten werden. Die Behandlung der Mischoxide mit trockenem und feuchtem Ammoniak führt zu völlig verschiedenen Produkten.

Im System Y-Ta-O-N wurden Phasen mit kubischer Fluorit-Struktur gefunden. Die Voraussage, dass sich monoklines TaON analog zu monoklinem ZrO₂ durch geeignete Dotierung in kubischer Symmetrie stabilisieren lässt, wird dadurch bestätigt. Phasen im tetragonal verzerrten Fluorit-Typ wurden nicht gefunden. Die Stöchiometrie der Fluorit-Phasen ergibt sich zu $Y_xTa_{1-x}(O,N)_y$ mit $0,15 \leq x \leq 0,5$; $y \approx 1,9$. Der Stickstoffanteil an den Anionen fällt im Sinne der gekoppelten Kationen/Anionen-Substitution linear mit steigendem Y-Gehalt. Die Konzentration von Anionenleerstellen beträgt unabhängig von der Kationenzusammensetzung konstant ca. 5% der Anionengitterplätze. Damit sind günstige Voraussetzungen für eine Anionen-Leitfähigkeit bei höheren Temperaturen vorhanden. Die thermische Stabilität der Fluorit-Phasen ist im Temperaturbereich bis ca. 800°C gegeben. Bei höheren Temperaturen tritt Zersetzung auf, unter Reduktion von Ta⁵⁺ wird Stickstoff in Form von N₂ freigesetzt. Die stark verbreiterten asymmetrischen Röntgenreflexe ergeben sich wahrscheinlich aus einer inhomogenen Kationenverteilung innerhalb der Präparate aufgrund einer Neigung zur Phasentrennung und aus extrem geringen Kristallitgrößen. Neutronenbeugungsmessungen lieferten keine Hinweise auf Ordnungsphänomene im Anionenteilgitter. Die Bestimmung der Ionenleitfähigkeit mittels Impedanzspektroskopie wird derzeit vorbereitet.

Im System Sc-Ta-O-N wurden ebenfalls kubische Phasen gefunden, jedoch in der Bixbyit-Struktur (Raumgruppe $Ia\bar{3}$), die eine Überstruktur zum Fluorit-Typ darstellt. Ihre Zusammensetzungen wurden zu $Sc_xTa_{1-x}(O,N)_y$ mit $0,33 \leq x \leq 0,75$; $1,7 \leq y \leq 1,9$ bestimmt. Der Stickstoffanteil an den Anionen variiert bei gleicher Kationenzusammensetzung abhängig von den Synthesebedingungen in einem weiten Bereich. Phasen mit hohem Stickstoffanteil zeigen eine stark ausgeprägte Bixbyit-Überstruktur und kleinere Gitterparameter a . In Phasen mit geringem Stickstoffanteil verschwindet die Bixbyit-Überstruktur weitgehend und der Gitterparameter a nimmt größere Werte an. In der Röntgenpulverdiffraktometrie zeigen sich hier keine Über-

strukturreflexe mehr, in Neutronenbeugungsmessungen wurden sie jedoch nachgewiesen. Die Phasen sind praktisch homogen in Bezug auf die Kationenverteilung, was sich anhand der symmetrischen Beugungsreflexe erkennen lässt. Sie sind bis ca. 800°C thermisch stabil.

In den Systemen Mg-Ta-O-N und Sc-Ta-O-N wurden unerwartet Phasen mit Anatas-Struktur gefunden. Diese entstehen bei der Ammonolyse mit feuchtem Ammoniak und haben die Zusammensetzungen $\text{Mg}_{0,05}\text{Ta}_{0,95}\text{O}_{1,15}\text{N}_{0,85}$ und $\text{Sc}_{0,15}\text{Ta}_{0,85}\text{O}_{1,3}\text{N}_{0,7}$. Alle bisher bekannten Verbindungen mit Anatas-Struktur sind Substitutionsderivate von TiO_2 . Die hier erhaltenen Anatas-Phasen sind die ersten Verbindungen mit Anatas-Struktur, die kein Titan enthalten. Anionenordnungen von AXY-Verbindungen im Anatas-Typ (Raumgruppe $I4_1/amd$) können in drei der maximalen nicht-isomorphen Untergruppen von $I4_1/amd$ beschrieben werden: $I\bar{4}m2$, $I4_1md$, und $Imma$ – was zu drei verschiedenen Ordnungsmustern führt. Rietveld-Verfeinerungen mit den Neutronenbeugungsdaten von $\text{Mg}_{0,05}\text{Ta}_{0,95}\text{O}_{1,15}\text{N}_{0,85}$ ergaben weder eine Entscheidung zugunsten einer der Strukturen mit Anionenordnung noch zugunsten einer Struktur mit statistisch verteilten Anionen. Durch temperaturabhängige Röntgenbeugungsmessungen wurde festgestellt, dass beide Anatas-Phasen metastabil sind und sich thermisch zum Baddeleyit-Typ umwandeln lassen. Die Umwandlungstemperaturen liegen bei ca. 910°C für $\text{Mg}_{0,05}\text{Ta}_{0,95}\text{O}_{1,15}\text{N}_{0,85}$ und bei ca. 1000°C für $\text{Sc}_{0,15}\text{Ta}_{0,85}\text{O}_{1,3}\text{N}_{0,7}$. Ebenso findet die Phasenumwandlung druckinduziert statt. Bei Lithium-Intercalation wurde keine orthorhombische Verzerrung – wie sie bei TiO_2 auftritt – festgestellt. Beide Verbindungen zeigen leuchtende Farben: $\text{Mg}_{0,05}\text{Ta}_{0,95}\text{O}_{1,15}\text{N}_{0,85}$ orange und $\text{Sc}_{0,15}\text{Ta}_{0,85}\text{O}_{1,3}\text{N}_{0,7}$ gelb. Anhand von UV/Vis-Spektren wurden ihre Absorptionskanten zu 585 bzw. 560 nm bestimmt. Daraus ergeben sich elektronische Bandlücken von 2,1 eV bzw. 2,2 eV.

Ta_3N_5 lässt sich in erheblichem Maße mit Mg/O und Sc/O dotieren. In das Kationengitter ließen sich – bei gleichzeitigem Austausch von Nitridionen durch Oxidionen im Anionengitter – 10 Kationen-% Mg bzw. 35 Kationen-% Sc einbauen. Bei Dotierung mit Sc wächst das Elementarzellvolumen, bei Dotierung mit Mg schrumpft es. Anhand von UV/Vis-Spektren wurde ermittelt, dass sich die Absorptionskante bei der Dotierung mit Sc von 600 nm (undotiert) bis auf 580 nm (30 Kationen-% Sc) verschieben lässt. Die Farbe wechselt dadurch von rot nach gelborange.

Im System Ta-O-N wurde eine bislang unbekannte Phase gefunden. Aus den Ergebnissen der N/O-Analyse ergibt sich die Zusammensetzung $\sim\text{TaON}$. Es handelt sich möglicherweise um eine neue Modifikation von TaON neben dem bekannten β -TaON. Die ermittelte Struktur entspricht weitgehend der von $\text{VO}_2(\text{B})$. Bei ca. 900°C findet eine Phasenumwandlung zu β -TaON statt.

Für die Verbindung β -TaON wurden Bedingungen gefunden unter denen eine Sinterung möglich ist.

Für die Untersuchung zukünftiger reiner Stickstoff-Ionenleiter bieten sich derzeit mehrere Möglichkeiten an. Die erste Möglichkeit geht von rein nitridischen Materialien aus. Durch die Dotierung von UN_2 mit Ta_3N_5 ließe sich ein Stickstoff-Ionenleiter erhalten. Da UN_2 bei höheren Temperaturen nur unter einem Druck von 200 bar stabil ist, bleibt diese Möglichkeit wahrscheinlich von akademischem Interesse. Eine andere Möglichkeit geht von kubischen Alumosilicaten mit Anionen auf Zwischengitterplätzen aus, die durch Nitridionen ersetzt werden könnten. Diese Variante hat den Vorzug, dass keine Notwendigkeit besteht, ein rein nitridisches Material zu verwenden. Eine weitere Möglichkeit könnte von Oxidnitriden ausgehen, bei denen die Beweglichkeit der Nitridionen ab einer bestimmten Temperatur die Beweglichkeit der Oxidionen übersteigt.

6 Literaturverzeichnis

- [1] R. Marchand, F. Pors, Y. Laurent: Nouvelles perovskites oxynitrides de stoechiométrie ABO_2N ($A = \text{lanthanide}$, $B = \text{Ti}$) et $ABON_2$ ($A = \text{lanthanide}$, $B = \text{Ta}$ ou Nb), *Ann. Chim. Fr.*, 16, **1991**, 553-560
- [2] N. E. Brese, F. J. DiSalvo: Synthesis of the first thorium-containing nitride perovskite, TaThN_3 , *Journal of Solid State Chemistry*, 120, **1995**, 378-380
- [3] M. Jansen, H. P. Letschert: Inorganic yellow-red pigments without toxic metals, *Nature*, 404, **2000**, 27, 980-982
- [4] E. Füglein, R. Hock, M. Lerch: Über Kristallstruktur und Hochtemperaturverhalten von Zr_2ON_2 , *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1997**, 623, 304-308
- [5] J. Grins: $\text{Ti}_x\text{Ta}_{1-x}(\text{O},\text{N})_y$ phases formed by ammonolysis of Ti-Ta gels: preparation of an anatase-type solid solution phase $\text{Ti}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_{1+x}\text{N}_{1-x}$, $0,52 \leq x \leq 0,87$, *Journal of the European Ceramic Society*, 17, **1997**, 1819-1824
- [6] J. Grins, P.-O. Käll, G. Svensson: Synthesis, structure and magnetic susceptibility of the oxynitride spinel $\text{Mn}_2(\text{MnTa}_3)\text{N}_{6-\delta}\text{O}_{2+\delta}$, $0 < \delta < 1$, *J. Solid State Chem.*, **1994**, 117, 48-54
- [7] S. J. Clarke, K. A. Hardstone, C. W. Michie, M. J. Rosseinsky: High-temperature synthesis and structures of perovskite and $n=1$ Ruddlesden-Popper tantalum oxynitrides, *Chem. Mater.*, 14, **2002**, 2664-2669
- [8] F. Pors, R. Marchand, Y. Laurent: A new family of pyrochlores: lanthanide tantalum oxynitrides ($\text{Ln}_2\text{Ta}_2\text{O}_5\text{N}_2$). Preparation and crystallochemical study, *J. Solid State Chem.*, **1993**, 107(1), 39-42
- [9] P. Maillard, F. Tessier, E. Orhan, F. Cheviré, R. Marchand: Thermal ammonolysis study of rare-earth tantalates RTaO_4 , *Chem. Mater.*, **2005**, 17, 152-156
- [10] F. Tessier, R. Marchand: Ternary and higher order rare-earth nitride materials: synthesis and characterization of ionic-covalent oxynitride materials, *Journal of Solid State Chemistry*, 171, **2003**, 143-151
- [11] M. Weishaupt, J. Strähle: Darstellung der Oxidnitride VON , NbON und TaON . Die Kristallstruktur von NbON und TaON , *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 429, **1977**, 261-269
- [12] E. Guenther, M. Jansen: Optical properties of $\text{Ta}_{(3-x)}\text{Zr}_{(x)}\text{N}_{(5-x)}\text{O}_{(x)}$ semiconductor pigments, *Materials Research Bulletin*, 36, **2001**, 1399-1405
- [13] S. Esmaeilzadeh, J. Grins, T. Hörlin: Synthesis and ionic conductivity properties of oxynitride perovskites $\text{A}_x\text{La}_{2/3}\text{Ta}_2\text{O}_{6-x}\text{N}_x$ ($A = \text{Na}$, Li) with $\text{La}_{2/3}\text{Ta}_2\text{O}_6$ type structure and a new Ruddlesden-Popper phase $\text{Li}_2\text{LaTa}_2\text{O}_6\text{N}$, *Materials Science Forum*, **2000**, 325-326, 11-16

- [14] D. Armytage, B. E. F. Fender: Anion ordering in TaON: a powder neutron-diffraction investigation, *Acta Cryst.*, B30, **1974**, 809-812
- [15] E. Günther, R. Hagenmayer, M. Jansen: Strukturuntersuchungen an den Oxidnitriden SrTaO₂N, CaTaO₂N und LaTaON₂ mittels Neutronen- und Röntgenbeugung, *Z. anorg. allg. Chem.*, 626, **2000**, 1519-1525
- [16] S. J. Clarke, C. W. Michie, M. J. Rosseinsky: Structure of Zr₂ON₂ by neutron powder diffraction: the absence of nitride-oxide ordering, *J. Solid State Chem.*, **1999**, 146, 399-405
- [17] P. Bacher, P. Antoine, R. Marchand, P. L'Haridon, Y. Laurent, G. Rault: Time-of-flight neutron diffraction study of the structure of the perovskite-type oxynitride LaWO_{0.6}N_{2.4}, *Journal of Solid State Chemistry*, 77, **1988**, 67-71
- [18] P. Knauth, H. L. Tuller: Solid State Ionics: Roots, Status and Future Prospects, *J. Am. Ceram. Soc.*, 85, **2002**, 7, 1654-1680
- [19] L. J. Gauckler: *Grundzüge der Keramik*, <http://e-collection.ethbib.ethz.ch>, ETH Zürich, Professur für nichtmetallische Werkstoffe
- [20] M. Lerch, O. Rahäuser: Subsolidus phase relationships in the ZrO₂-rich part of the ZrO₂-Zr₃N₄-system, *J. Mat. Science*, **1997**, 32, 1357-1363
- [21] M. Lerch, J. Lerch, R. Hock, J. Wrba: Synthesis and characterization of oxynitrides in the ZrO₂-rich part of the systems Ca-Zr-O-N and Mg-Zr-O-N, *J. Solid State Chem.*, **1997**, 128, 282-288
- [22] J. Wendel, M. Lerch, W. Laqua: Novel zirconia-based superionic conductors: the electrical Conductivity of Y-Zr-O-N materials, *J. Solid State Chem.*, **1999**, 142, 163-167
- [23] M. Lerch, J. Lerch: Nitrogen incorporation into Ta₂O₅-containing zirconia ceramics, *J. mat. sci. letters*, **1997**, 16, 1454-1456
- [24] N. Diot, O. Larcher, R. Marchand, J. Y. Kempf, P. Macaudière: Rare-earth and tungsten oxynitrides with a defect fluorite-type structure as new pigments, *Journal of Alloys and Compounds*, 45-48, **2001**, 323-324
- [25] S. Gutzov, M. Lerch: Preparation and optical properties of Zr-Ce-O-N materials, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2001**, 21, 595-601
- [26] M. Nilsson, J. Grins, P.-O. Käll, G. Svensson: Synthesis, structural characterization and magnetic properties of Gd₁₄W₄O_{33-x}N_y (0 ≤ x ≤ 17 ± 2, 0 ≤ y ≤ 9 ± 2), a new fluorite-related oxynitride, *Journal of Alloys and Compounds*, 240, **1996**, 60-69
- [27] G. Steffen: *Farbe und Lumineszenz von Mineralien*, Enke Verlag, **2000**

- [28] J. C. Phillips: Bonds and Bands in Semiconductors, *Science*, 169, **1970**, 11, 1035-1042
- [29] J. A. van Vechten: *Phys. Rev. B2*, **1971**, 2160
- [30] C. K. Jorgensen: *Oxidation Numbers and Oxidation States*, 7, Springer Ch., **1969**
- [31] L. J. Gauckler: *Funktionskeramik*, <http://e-collection.ethbib.ethz.ch>, ETH Zürich, Professur für nichtmetallische Werkstoffe
- [32] S. R. Yoganarasimhan, C. N. R. Rao: Mechanism of crystal structure transformations. III. Factors affecting the anatase-rutile transformation, *Transactions of the Faraday Society*, 58, **1961**, 1579-89
- [33] Y. Suwa, M. Inagaki, S. Naka: Polymorphic transformation of titanium dioxide by mechanical grinding, *Journal of Materials Science*, 19, **1984**, 1397-1405
- [34] S. Begin-Colin, G. Le Caer, A. Mocellin, M. Zandona: Polymorphic transformations of titania induced by ball milling, *Philosophical Magazine Letters*, 69, **1994**, 1, 1-7
- [35] H. Knoll: Umwandlung von Anatas in Brookit, *Die Naturwissenschaften*, **1963**, 546
- [36] H. Lindström, S. Södergren, A. Solbrand, H. Rensmo, J. Hjelm, A. Hagfeldt, S.-E. Lindquist: Li⁺ ion insertion in TiO₂ (Anatase). 1. chronoamperometry on CVD films and nanoporous films, *J. Phys. Chem. B*, **1997**, 101, 7710-7716
- [37] D. W. Murphy, M. Greenblatt, S. M. Zahurak, R. J. Cava, J. V. Wasczak, G. W. Hull Jr., R. S. Hutton: Lithium insertion in anatase: A new route to the spinel LiTi₂O₄, *Revue de Chimie minérale*, **1982**, 19, 441-449
- [38] H. Yamane, B.-C. Young, T. Hirai: Crystal structure of anatase-type TiO₂-SnO₂ solid solution prepared by CVD, *Journal of the Ceramic Society of Japan, Int. Edition*, 100, **1992**, 1450-1451
- [39] H. Luo, T. Takata, Y. Lee, J. Zhao, K. Domen, Y. Yan: Photocatalytic Activity Enhancing for Titanium Dioxide by Co-doping with Chlorine and Bromine, *Chem. Mater.*, **2004**, 16, 846-849
- [40] C. Wüstefeld, T. Vogt, U. Löchner, J. Strähle, H. Fieß: Synthese von TiNF und Strukturbestimmung durch Pulverdiffraktometrie mit Synchrotronstrahlung, *Angew. Chem.*, 100, **1988**, 7, 1013
- [41] H. Jacobs, U. Heckers, U. Zachwieja, W. Kockelmann: Lithium-Uran-Nitride: LiUN₂ und Li₂UN₂, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 629, **2003**, 2240-2243
- [42] M. Lerch, E. Füglein, J. Wrba : Synthesis, crystal structure and high temperature behaviour of Zr₃N₄, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 622, **1996**, 367-372

- [43] T. C. Rödel, M. Lerch, M. Kilo, G. Borchardt, I. Valov, J. Janek, A. Börger, K. D. Becker, I. Kaiser-Bischoff, H. Boysen, M. Taylor: Untersuchungen zur Defektchemie von Oxidnitriden im System Y-Zr-O-N, *Tagungsbeitrag, International Bunsen Discussion Meeting*, **2004**
- [44] R. E. Rundle, N. C. Baenzinger, A. S. Wilson, R.A. McDonald: The Structure of the carbides, nitrides and oxides of uranium, *J. Am. Chem. Soc.*, **1948**, 70, 99-105
- [45] N. Masaki, H. Tagawa: Diffraction study of α -U₂N₃, *Journal of Nuclear Materials*, **1975**, 57, 187-192
- [46] N. Masaki, H. Tagawa: The structure of β -U₂N₃, *Journal of Nuclear Materials*, **1975**, 58, 241-243
- [47] R.-D. Hoffmann, Z. Wu, R. Pöttgen: Fluorite-related phases in the system Li-Pt-Sn: Synthesis and Structures of Li₂PtSn, Li₃Pt₂Sn₃, Li_{2.27}Pt₂Sn_{3.73} and Li_{2.43}Pt₂Sn_{3.57}, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 3425-3431
- [48] J. H. Swisher, M. H. Read: Thermodynamic properties and electrical conductivity of Ta₃N₅ and TaON, *Metallurgical Transactions*, 3, **1972**, 489-494
- [49] M.-W. Lumey, R. Dronskowski: First-principles electronic structure, chemical bonding, and high-pressure phase prediction of the oxynitrides of vanadium, niobium, and tantalum, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2004**, 631, 887-893
- [50] C. M. Fang, E. Orhan, G. A. de Wijs, H. T. Hintzen, R. A. de Groot, R. Marchand, J.-Y. Saillard, G. de With: The electronic structure of tantalum (oxy)nitrides TaON and Ta₃N₅, *J. Mater. Chem.*, 11, **2001**, 1248-1252
- [51] E. Orhan, F. Tessier, R. Marchand: Synthesis and energetics of yellow TaON, *Solid State Sciences*, 4, **2002**, 1071-1076
- [52] Yu. A. Buslaev, G. M. Safronov, V. I. Pachomov, M. A. Glushkova, V. P. Repko, M. M. Ershova, A. N. Zhukov, T. A. Zhdanova: The production of monocrystals and the structure of TaON, *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy*, **1969**, 5, 45-48
- [53] M.-W. Lumey, R. Dronskowski: The electronic structure of tantalum oxynitride and the falsification of α -TaON, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2003**, 629, 2173 - 2179
- [54] G. Brauer, J. R. Weidlein: Synthese und Eigenschaften des roten Tantalnitrids Ta₃N₅, *Angew. Chem.*, 77, **1965**, 5, 219
- [55] J. Strähle: Die Kristallstruktur des Tantal(V)-nitrids Ta₃N₅, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 402, **1973**, 47-57

- [56] W.-J. Chun, A. Ishikawa, H. Fujisawa, T. Takata, J. N. Kondo, M. Hara, M. Yasumichi, Y. Matsumoto, K. Domen: Conduction and valence band position of Ta₂O₅, TaON and Ta₃N₅ by UPS and electrochemical methods, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, *107*, 1798 - 1803
- [57] G. Hitoki, T. Takata, J. N. Kondo, M. Hara, H. Kobayashi, K. Domen: An oxynitride, TaON, as efficient water oxidation photocatalyst under visible light irradiation ($\lambda \leq 500$ nm), *Chem. Commun.*, **2002**, 1698-1699
- [58] M. Kerlau, O. Merdrignac-Conanec, M. Guilloux-Viry, A. Perrin: Synthesis of crystallized TaON and Ta₃N₅ by nitridation of Ta₂O₅ thin films grown by pulsed laser deposition, *Solid State Sciences*, **2004**, *6*, 101-107
- [59] R. D. Shannon, C. T. Prewitt: Effective ionic radii in oxides and fluorides, *Acta Cryst.*, **1969**, *B 25*, 925-946
- [60] R. L. Snyder, ed.: R. A. Young: The Rietveld Method, *Monographs on Crystallography*, **1993**, *5*, Oxford University Press
- [61] H. M. Rietveld: Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement, *Acta Crystallographica*, **1967**, *22(1)*, 151-152
- [62] H. M. Rietveld: Algol program for the refinement of nuclear and magnetic structures by the profile method, *RCN (Reactor Cent. Ned.) Rep.*, **1969**, *104*, 82
- [63] H. M. Rietveld: Profile refinement method for nuclear and magnetic structures, *J. Appl. Cryst.*, **1969**, *2*, 65-71
- [64] J. Rodriguez-Carvajal: FULLPROF: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis, *Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCr*, **1990**, 127
- [65] T. Okubo, M. Kakihana: Low temperature synthesis of Y₃NbO₇ by polymerizable complex method: utilization of a methanol-citric acid solution of NbCl₅ as novel niobium precursor, *Journal of Alloys and Compounds*, *256*, **1997**, 151-154
- [66] D. Lu, G. Hitoki, E. Katou, J. N. Kondo, M. Hara, K. Domen: Porous single-crystalline TaON and Ta₃N₅ particles, *Chem. Mater.*, *16*, **2004**, *9*, 1603-1604
- [67] I. Sens, U. Müller: Die Zahl der Substitutions- und Leerstellenvarianten des NaCl-Typs bei verdoppelter Elementarzelle (a, b, 2c), *Z. Anorg. Allg. Chem.*, *629*, **2003**, *3*, 487-492
- [68] R. Schlichenmaier, E. Schweda, J. Strähle: Synthese und Struktur von Zr₄ON₃F₅, einer Verbindung mit fluorit-verwandter Überstruktur vom Vernier-Typ, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, *619*, **1993**, 367-373

-
- [69] K. V. Ramanujachary, S. E. Lofland, R. Butterick, C. J. Lanci: Synthesis, structure and electronic properties of anionically modified anatase, *Solid State Ionics: Trends in the new Millennium, Proceedings of the Asian Conference, 8th, Lanhghawi, Malaysia, Dec. 15-19, 2002*, **2002**, 639-644
- [70] Universität Gießen, **1993**
- [71] T. Bredow, M. Lerch: Anion Distribution in Zr_2ON_2 , *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **630**, **2004**, 13-14, 2262-2266
- [72] V. R. Saunders, R. Dovesi, C. Roetti, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, N. M. Harrison: CRYSTAL03 User Manual, *University of Torino*, **2003**, www.crystal.unito.it
- [73] J. Senker, H. Jacobs, M. Müller, W. Press, H. M Mayer, R. M. Ibberson: Structure determination of a low temperature phase of calcium and strontium amide by means of neutron powder diffraction on $Ca(ND_2)_2$ and $Sr(ND_2)_2$, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1999**, 625, 2025-2032
- [74] E. Füglein: *Synthese und Charakterisierung von Nitriden und Nitridoxiden der IV. Nebengruppe (Dissertation, Universität Würzburg)*, **1998**

Danksagung

Mein herzlicher Dank gilt Herrn Prof. Dr. Martin Lerch für die lohnende Themenstellung, für die Bereitstellung der Laborausrüstung sowie für die gewährte Betreuung und das stete Interesse an den Arbeitsergebnissen.

Weiterhin gilt mein Dank Prof. Dr. Joachim Pickardt für die Übernahme des Korreferats, Dr. Marco M. Günter und Dr. Elisabeth Irran für die Unterstützung bei der Strukturaufklärung, Brigitte Hahn für die N/O-Analysen, Marina Borowski für die Röntgendiffraktometrie, Anja Neumann für die Durchführung von TG/DTA-Messungen, Suliman Nakhil für elektrochemische Experimente, Alexander Stys, Alexandra Stork und Jens Popig für die Herstellung von Präparaten, Michael Tovar für die Betreuung am Neutronendiffraktometer E9, Jörg Nissen und Ulrich Gernert für die Elektronenmikroskopie, Alexander Börger und Prof. Dr. Irmgard Abs-Wurmbach für die Durchführung und Auswertung von UV/Vis-Spektren, PD Dr. Thomas Bredow und Holger Wolff für theoretische Berechnungen, Sigrid Imme für die IR-Spektroskopie, dem HASYLAB für die Bereitstellung von Synchrotron-Messzeit, dem BENSC für die Bereitstellung von Neutronen-Messzeit, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung im Rahmen des Schwerpunktprogramms SPP 1136 „Substitutionseffekte in ionischen Festkörpern“, sowie allen Kollegen und Freunden für die Unterstützung bei der Anfertigung dieser Arbeit.