Synthese und Charakterisierung Tantaloxidnitrid-basierter Verbindungen für die photokatalytische Wasserspaltung

vorgelegt von

Diplom-Chemikerin Sevilay Cosgun aus Berlin

von der Fakultät II – Mathematik und Naturwissenschaften der Technischen Universität Berlin zur Erlangung des akademischen Grades

> Doktorin der Naturwissenschaften Dr. rer. nat.

> > genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

- Vorsitzender: Prof. Dr. rer. nat. Regine von Klitzing
- Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Martin Lerch
- Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Malte Behrens

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 24. November 2015

Kurzfassung

Auf der Suche nach effizienten Photokatalysatoren für die lichtinduzierte Wasserspaltung erweisen sich Halbleitermaterialien auf der Basis von Tantaloxidnitrid aufgrund ihrer optischen und elektronischen Eigenschaften als vielversprechende Kandidaten. Ein besonders entscheidendes Merkmal ist die optische Bandlücke der Materialien, die für die Wasserspaltung in einem Bereich zwischen 1,8 eV und 2,6 eV liegen sollte. Da die Bandlücke sowohl von der Kristallstruktur als auch von dem Sauerstoff-Stickstoff-Verhältnis der Verbindungen abhängt, wird in der vorliegenden Arbeit das Konzept zum sogenannten *Bandlücken-Engineering* für Tantaloxidnitrid-basierte Verbindungen angewandt. Anhand dieses Konzepts soll aufgeklärt werden, welche Effekte der Kristallstruktur, der Kationensubstitution, dem Sauerstoff-Stickstoff-Verhältnis und den strukturellen Defekten hinsichtlich der photokatalytischen Eigenschaften zugeschrieben werden können.

Der Fokus dieser Arbeit liegt auf der Synthese und der strukturellen Charakterisierung unterschiedlicher Verbindungen im System Ta-O-N mit Pulverfarben von gelb bis rot. Außerdem sollen die optischen Bandlücken und die photokatalytische Aktivität dieser Tantaloxidnitride untersucht werden.

Um aufzuklären, inwieweit der Kristallstrukturtyp die photokatalytische Aktivität beeinflusst, wurden die ternären Verbindungen β-TaON (Baddeleyit-Strukturtyp), γ-TaON (VO₂(B)-Strukturtyp) und δ-TaON (Anatas-Strukturtyp) synthetisiert und charakterisiert. Dabei ist es erstmals gelungen, eine defektreiche Variante der β-Modifikation von Tantaloxidnitrid darzustellen. Neben den ternären Verbindungen können durch die Substitution mit Kationen – wie Mg²⁺ und Sc³⁺ – quaternäre Verbindungen mit variierenden N/O-Verhältnissen und Strukturtypen erhalten werden. Auf dieser Grundlage wurden Tantaloxidnitrid-basierte Verbindungen dargestellt, die im Anatas- und Bixbyit-Strukturtyp kristallisieren. Darüber hinaus wurde erstmals eine neue im Rutil-Strukturtyp kristallisierende Verbindung im System Sc-Ta-O-N dargestellt.

Alle synthetisierten Verbindungen wurden mittels Röntgenbeugung und N/O-Analyse charakterisiert. Mithilfe der UV/Vis-Reflexionsspektroskopie wurden zudem die optischen Bandlücken der Materialien bestimmt. Schließlich wurde die photokatalytische Aktivität der Verbindungen anhand der Sauerstoffentwicklungsreaktion überprüft. Im Zuge dieser Messungen konnten in Abhängigkeit von der Kristallstruktur und der Kationensubstitution unterschiedliche Aktivitäten für die verschiedenen TaON-Phasen festgestellt werden.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung1		
	1.1	Motivation	1
	1.2	Zielsetzung	2
2	Allger	neine Grundlagen	4
	2.1	Bandlücken-Engineering	4
	2.1.1	Anforderungen an das Material	4
	2.1.2	2 Das Sauerstoff-Stickstoff-Verhältnis	6
	2.2	Strukturelle Eigenschaften	7
	2.2.1	Tantalverbindungen und deren Kristallstrukturen	7
	2.2.2	2 Rutilstruktur und Anatasstruktur	
	2.2.3	Gruppentheoretische Symmetriebeziehungen	
	2.2.4	Bixbyitstruktur	
	2.3	Präparative Methoden	15
	2.3.1	Festkörperroute	
	2.3.2	2 Sol-Gel-Route	16
	2.3.3	Anionensubstitution mittels Ammonolyse	
	2.4	Charakterisierungsmethoden	
	2.4.1	Röntgenbeugungsuntersuchungen	
	2.4.2	2 N/O-Analyse	
	2.4.3	Bandlückenbestimmung mit der UV/Vis-Reflexionsspektroskopie	
3	Appar	rativer Teil	
	3.1	Syntheseapparaturen	
	3.1.1	Ammonolyseofen	
	3.1.2	2 Kammerofen	
	3.2	Pulverdiffraktometer	
	3.2.1	Röntgenpulverdiffraktometer	
	3.2.2	2 Neutronenpulverdiffraktometer SPODI, FRM II	

	3.3	Sauerstoff/Stickstoff-Analysator	29
	3.4	Röntgenfluoreszenzspektrometer	29
	3.5	UV/Vis-Spektrophotometer	30
	3.6	Elektronenmikroskonie und energiedispersive Röntgenspektroskonie	
4	Euro	imentelle Aubeiten und Eugebnizze zu teur även Tentelevidvituiden	21
4	Expe	Timentene Arbeiten und Ergebnisse zu ternaren Tantaioxionitrioen	31
	4.1		
	4.2	Synthese und Charakterisierung der ternären Tantaloxidnitride	31
	4.2.	Defektfreies gelbes β-TaON vs. defektreiches gelbes β-TaON	33
	4.2.2	2 Gelbes β -TaON vs. grünes β -TaON	50
	4.2.	Grünes β-TaON aus der Sol-Gel-Route vs. grünes β-TaON aus der	
	Fest	körperroute	52
	4.2.4	Gelbes β-TaON aus der Sol-Gel-Route vs. gelbes β-TaON aus der	
	Fest	körperroute	54
	4.2.3	5 γ-TaON und δ-TaON	56
	4.3	Vergleiche der optischen und photokatalytischen Eigenschaften	57
	4.3.	UV/Vis Messungen zur Bestimmung der Bandlücke	57
	4.3.2	2 Photokatalytische Untersuchungen	63
5	Ехреі	imentelle Arbeiten und Ergebnisse zu quaternären Tantaloxidnitriden	67
	5.1	Einführung	67
	5.2	Synthese und Charakterisierung von Phasen mit Anatasstruktur	68
	5.2.	Synthese	
	5.2.2	2 Charakterisierung	69
	5.3	Neue Rutil-Verbindung ScTa ₂ O ₅ N	73
	5.3.	Synthese	
	5.3.2	2 Charakterisierung	
	5.3.	3 Gruppentheoretische Betrachtung	81
	5.4	- Synthese und Charakterisjerung von Phasen mit Rivbvitstruktur	85
	5.4	Svnthese	86
	5.4.2	2 Charakterisierung	86
	5.5	Vergleiche der optischen und photokatalytischen Eigenschaften	95

5.5.1	UV/Vis Messungen zur Bestimmung der Bandlücke	
5.5.2	Photokatalytische Untersuchungen	
5.5.3	Ladungsträgerlebensdauer	
6 Zusam	menfassung und Ausblick	100
6.1 Z	Zusammenfassung	
6.1.1	Ternäre Tantaloxidnitride	
6.1.2	Quaternäre Tantaloxidnitride	
6.2 A	Ausblick	103
7 Literat	urverzeichnis	105
Anhang		
Abbildung	gsverzeichnis	113
Tabellenv	erzeichnis	

1 Einleitung

1.1 Motivation

Aufgrund der Erschöpfung der fossilen Reserven und des weltweit zunehmenden Energiebedarfs sowie aus Gründen des Umweltschutzes ist die Suche nach ausreichenden Mengen erneuerbarer Energie eine der größten und wichtigsten Herausforderungen der heutigen Zeit. Eine Alternative zu der aus der Verbrennung von fossilen Rohstoffen gewonnenen Energie ist die Umwandlung von Energie aus erneuerbaren Energiequellen wie Wind und Sonne. Die Nutzung dieser Energiequellen bedarf der effizienten Speicherung durch Energieträger. Als solcher ist Wasserstoff, bedingt durch seine hohe massenspezifische Energiedichte, potentiell geeignet. Die photokatalytische Wasserspaltung mit Sonnenlicht stellt dabei eine vielversprechende Technologie zur Gewinnung von Wasserstoff dar.^[1,2] Der auf diesem Weg produzierte Wasserstoff kann anschließend durch Brennstoffzellen in elektrische Energie umgewandelt sowie als Ausgangsprodukt für wichtige industrielle Prozesse wie die Ammoniaksynthese verwendet werden.

Mit der Entdeckung der Wasserspaltung am Halbleiter Titandioxid durch Fujishima und Honda^[3,4] im Jahr 1972 hat die Suche nach Photokatalysatoren mit halbleitenden Eigenschaften stark an Bedeutung gewonnen. Seitdem verfolgen viele Arbeitsgruppen unterschiedliche Ansätze zur Weiterentwicklung und Optimierung von Halbleitermaterialien, die als Photokatalysatoren dienen sollen. Dabei stehen besonders anorganische Verbindungen im Zentrum des Interesses.^[5,6] So wurden bereits mehr als hundert Verbindungen, überwiegend oxidische, aber auch oxidnitridische Verbindungen, untersucht.^[7–12] Hierbei haben sich die Oxidnitride der Übergangsmetalle mit d⁰-Konfiguration als aussichtsreiche Kandidaten erwiesen.^[7–12] Insbesondere Verbindungen auf der Basis von Tantaloxidnitrid erreichen unter Verwendung von ultraviolettem Licht hohe Effizienzen bei der Umwandlung der eingestrahlten Energie während der Wasserspaltung.^[13] Bei der Bestrahlung mit Licht im sichtbaren Bereich des Sonnenspektrums hingegen erreichen die erforschten Materialien bisher nicht ausreichende Effizienzen.^[9]

Um gezielt effizientere Materialien entwickeln zu können, die die Nutzung eines breiten Bereichs des verfügbaren Spektrums des Sonnenlichtes ermöglichen, müssen daher StrukturEigenschafts-Beziehungen aufgeklärt werden. Die Materialeigenschaften – wie die optischen und elektronischen – hängen dabei stark von der Kristallstruktur ab. Daher nimmt die Entwicklung geeigneter Syntheserouten und die Charakterisierung struktureller Eigenschaften anorganischer Materialien eine zentrale Rolle in der Festkörperchemie ein. Ihr übergeordnetes Ziel ist es, durch das Entwickeln und Anwenden von Konzepten ein rationales Design von Materialien zu ermöglichen.

Zur Optimierung der Materialeigenschaften ist die Entwicklung eines Synthesekonzepts von elementarer Bedeutung. In der Folge soll ein verbessertes Verständnis der Zusammenhänge zwischen der Kristallstruktur, dem Sauerstoff-Stickstoff-Verhältnis und der Bandlücke hinsichtlich der photokatalytischen Eigenschaften gewonnen werden. Somit könnten diese Informationen einen Beitrag zur gezielten Synthese leistungsfähigerer Materialien mit maßgeschneiderten Eigenschaften für die photokatalytische Wasserspaltung leisten.

1.2 Zielsetzung

In der vorliegenden Arbeit werden im Rahmen des Schwerpunktprogramms 1613 der Deutschen Forschungsgemeinschaft "Regenerativ erzeugte Brennstoffe durch lichtgetriebene Wasserspaltung: Aufklärung der Elementarprozesse und Umsetzungsperspektiven auf technologische Konzepte" umfassende Untersuchungen an Tantaloxidnitrid-basierten Verbindungen durchgeführt.

Der Fokus dieser Arbeit richtet sich auf die Synthese von ternären und quaternären Tantaloxidnitriden sowie der chemischen und strukturellen Charakterisierung dieser Verbindungen. Dazu wird das Konzept zum sogenannten *Bandlücken-Engineering* verwendet, wobei bereits bekannte Verbindungen hinsichtlich ihrer Bandlücke modifiziert und neue Materialien synthetisiert und charakterisiert werden. Mit diesem Konzept soll geklärt werden, in welchem Maß die Kristallstruktur, das Sauerstoff-Stickstoff-Verhältnis und die Kationensubstitution die photokatalytischen Eigenschaften bei der Wasserspaltung beeinflussen. Hierbei wird auch eine Antwort auf die Frage nach dem Einfluss struktureller Defekte hinsichtlich der Aktivität gesucht.

Die Synthese aller Oxidnitride erfolgt dabei ausgehend von Oxiden, die mittels Ammonolyse, d.h. der Reaktion mit gasförmigem NH₃, nitridiert werden sollen. Die strukturelle Charakterisierung der synthetisierten Verbindungen wird mittels Pulverbeugungsschließlich die photokatalytische Aktivität der synthetisierten Verbindungen untersucht.

2 Allgemeine Grundlagen

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen dargestellt, die für das Verständnis der in Kapitel 4 und 5 beschriebenen experimentellen Arbeiten und Ergebnisse notwendig sind. Dazu wird im ersten Abschnitt ein Überblick über das Konzept zum *Bandlücken-Engineering* gegeben. Daraufhin werden im zweiten Abschnitt die verwendeten Tantalverbindungen und die wichtigsten in dieser Arbeit vorkommenden Kristallstrukturen eingeführt. Der dritte Abschnitt liefert eine Beschreibung der präparativen Methoden zur Synthese der Oxidnitride. Abschließend werden im letzten Abschnitt die verwendeten Charakterisierungsmethoden beschrieben.

2.1 Bandlücken-Engineering

In dieser Arbeit sollen mit dem Konzept zum *Bandlücken-Engineering* schon bekannte Verbindungen hinsichtlich ihrer Bandlücke modifiziert und neue Materialien synthetisiert werden. Ein Teil des Konzeptes ist die Anionensubstitution, die es ermöglicht, das Sauerstoff-Stickstoff-Verhältnis einer Verbindung gezielt einzustellen. Ein weiterer Teil des *Bandlücken-Engineering* ist die Kationensubstitution, bei der durch ein zusätzliches Kation die Zusammensetzung einer Verbindung und somit ebenfalls das Sauerstoff-Stickstoff-Verhältnis gezielt geändert werden kann. In der Vergangenheit wurde für einige Oxide wie TiO₂ und ZnO gezeigt, dass bereits geringe Mengen an zusätzlichen Kationen eine Veränderung der Bandlücke bewirken kann.^[13–15]

2.1.1 Anforderungen an das Material

Effiziente Halbleitermaterialien für die photokatalytische Wasserspaltung müssen einige Anforderungen erfüllen. Eine dieser Anforderungen bezieht sich auf die elektronischen Eigenschaften des Materials und ergibt sich aus dem Redoxpotential von H⁺/H₂ und O₂/H₂O. Dabei muss die untere Potentialgrenze des Leitungsbandes E_{LB} eines Halbleiters negativer sein als das Redoxpotential von H⁺/H₂ (0 V vs. NHE, pH = 0). Gleichzeitig muss die obere Grenze des Valenzbandes E_{VB} positiver sein als das Redoxpotential von O₂/H₂O (1,23 V vs. NHE, pH = 0).^[10] Aufgrund dieser Bedingungen resultiert theoretisch eine Bandlücke mit einer Energie von ~ 1,23 eV, die ein potentieller Photokatalysator aufweisen muss. Ist diese Bedingung erfüllt, so ist es theoretisch möglich, Wasser durch Anregung des Materials mittels Photonen in Wasserstoff und Sauerstoff zu spalten. Aufgrund von Überspannungen ist jedoch in der Praxis eine größere Bandlückenenergie erforderlich. Daher sollte die Bandlücke des Materials idealerweise eine Energie von 1,8 eV bis 2,6 eV haben.^[10,16,17] Eine weitere Anforderung besteht darin, dass das Halbleitermaterial unter photokatalytischen Reaktionsbedingungen chemisch stabil bleiben sollte.^[16] Darüber hinaus sollte das Material eine lange Ladungsträgerlebensdauer aufweisen.^[18]

Die Quanteneffizienz Φ eines Materials lässt sich nach Gleichung 2.1 als Quotient aus der Rate der entstehenden Gasmoleküle und der Rate der einfallenden Photonen berechnen.^[19,20]

$$\Phi(\%) = \frac{(H_2/O_2) - Productions rate}{Rate einfallender Photonen} \cdot 100$$
(Gl. 2.1)

Die ersten Untersuchungen zur Bandstruktur von β -TaON wurden von Fang *et al.*^[21] durchgeführt. In diesen dichtefunktionaltheoretischen Untersuchungen (DFT) wurde für TaON eine indirekte Bandlücke von 1,9 eV berechnet. Angesichts der Tatsache, dass die DFT-Methode dazu neigt, die tatsächliche Bandlücke zu unterschätzen^[22], sollte der reale Wert ungefähr bei 2,3 eV bis 2,8 eV liegen.^[21] Experimentelle Untersuchungen von Orhan *et al.*^[23] resultierten in einem Wert von 2,4 eV für die Bandlücke und bestätigen somit diesen Bereich.

2.1.2 Das Sauerstoff-Stickstoff-Verhältnis

Mittels photoelektrochemischer Analysen und UV-Photoelektronenspektroskopie konnte in der Arbeit von Chun *et al.*^[24] zudem bestätigt werden, dass β -TaON die oben genannten Anforderungen hinsichtlich der Lage der Bänder erfüllt. Die Abbildung 2.1, die auf die vorgenannte Untersuchung von Chun *et al.* zurückgeht, zeigt ein vereinfachtes Schema der elektronischen Bandstrukturen der drei Verbindungen Ta₂O₅, TaON und Ta₃N₅. Darin ist zu erkennen, dass das Leitungsband aller Verbindungen aus dem leeren 5d-Orbital des Ta-Atoms besteht, das Valenzband hingegen durch die Orbitale der Anionen bestimmt wird. Das Valenzband der Verbindungen Ta₂O₅, TaON und Ta₃N₅ bestehen aus den jeweiligen O 2p, hybridisierten O 2p + N 2p, und N 2p Orbitalen.



Abbildung 2.1 Vereinfachtes Schema der elektronischen Bandstruktur von Ta₂O₅, TaON und Ta₃N₅. Das Leitungsband E_{LB} der Verbindungen besteht aus den leeren 5d-Orbitalen des Ta-Atoms. Das Valenzband E_{VB} besteht aus den jeweiligen O 2p, hybridisierten O 2p+N 2p, und N 2p Orbitalen.^[24]

Die der Abbildung 2.1 zugrunde liegenden Untersuchungen ergaben, dass die farblose Verbindung Ta₂O₅ eine Bandlückenenergie E_{BG} von 3,9 eV aufweist, während die Verbindungen TaON und Ta₃N₅ mit 2,4 eV und 2,1 eV wesentlich kleinere Bandlückenenergien aufweisen.^[24] Dieses Ergebnis kann mit dem *Phillips-van Vechten*-Modell^[25–28] erklärt werden. Demnach hängen die elektronischen und optischen Eigenschaften eines Halbleiters vom kovalenten Bindungsanteil eines Kristalls ab. Infolgedessen kann durch die Veränderung des Sauerstoff-Stickstoff-Verhältnisses die Bandlücke einer Verbindung gezielt verändert werden. Ausgehend von einem Oxid bewirkt die Substitution des Sauerstoffs durch Stickstoff die Steigerung des kovalenten Anteils der Verbindung, was zu einer Verringerung der Bandlückenenergie führt.

2.2 Strukturelle Eigenschaften

2.2.1 Tantalverbindungen und deren Kristallstrukturen

Elementares Tantal hat die Elektronenkonfiguration [Xe] $4f^{14}5d^36s^2$ und steht im Periodensystem in der fünften Gruppe. Strukturchemisch betrachtet, kristallisiert es kubisch raumzentriert im α -Wolfram-Typ (Raumgruppe $Im\overline{3}m$) mit dem Gitterparameter $a = 330,265(5) \text{ pm.}^{[29,30]}$

In der Natur kommt Tantal nicht gediegen vor, sondern hauptsächlich in Form von Verbindungen im Mineral Tantalit (Fe,Mn)(TaO₃)₂. Ferrotapiolith sowie Manganotantalit sind dabei die häufigsten tantalhaltigen Mineralien und werden als Coltan bezeichnet. Zu den selten auffindbaren Mineralien gehören Thoreaulith und Mikrolith.

Tantal findet aufgrund der chemischen Beständigkeit und der hohen Kapazität Verwendung als Kondensator in der Mikroelektronik, etwa in modernen Mobiltelefonen und im Automobilbau. Außerdem werden aus Tantal chemische Geräte wie Spatel, Schalen und Tiegel sowie zahnärztliche und chirurgische Instrumente hergestellt. Des Weiteren dient Tantal zur Herstellung des hochschmelzenden Hartstoffs TaC, das aufgrund seines hohen Schmelzpunktes und seiner Beständigkeit als Hartmetall-Schneidwerkzeug in der Automobilund Flugzeugindustrie genutzt wird.^[31,32]

2.2.1.1 Tantaloxid Ta₂O₅

Die in dieser Arbeit verwendete farblose Verbindung β -Ta₂O₅ kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pccm* (Nr. 49) mit den Gitterparametern *a* = 618,86(3) pm, *b* = 366,627(13) pm, *c* = 778,38(2) pm.^[33] Eine wichtige Verwendung findet Tantalpentoxid

als hochbrechendes Material in der Beschichtungstechnologie. Außerdem wird Ta_2O_5 bei der Herstellung von Lithiumtantalat-Einkristallen verwendet, die als Kondensatoren Anwendung in mobilen Geräten wie Smartphones, Tablet PCs und Ultrabooks finden.

2.2.1.2 Tantalnitrid Ta₃N₅

Die Verbindung Ta₃N₅ kristallisiert im Anosovit-Strukturtyp (Ti₃O₅) in der orthorhombischen Raumgruppe *Cmcm* (Nr. 63) mit den Gitterparametern a = 389,3 pm, b = 1026,4 pm, c = 1026,4 pm.^[34] In dieser Kristallstruktur sind die Tantalatome von sechs Stickstoffatomen verzerrt oktaedrisch umgeben. Dabei sind die TaN₆-Oktaeder über Kanten und Ecken dreidimensional verknüpft.^[34] Die ziegelrote Verbindung Ta₃N₅ kann durch die Reaktion von TaCl₅ mit NH₄Cl oder durch Ammonolyse von Ta₂O₅ dargestellt werden.^[34,35] Verwendung findet Tantal(V)-nitrid als Farbpigment, da es toxikologisch unbedenklich ist.

2.2.1.3 Tantaloxidnitride

Die ersten Untersuchungen zu ternären Tantaloxidnitriden wurden im Jahre 1954 von Schönberg^[36] durchgeführt. Schönberg beschrieb vier nicht-stöchiometrische Phasen mit unterschiedlichen Sauerstoff-Stickstoff-Verhältnissen: TaO_{0,10}N_{0,90}, TaO_{0,25}N_{0,75}, TaO_{0,35}N_{0,65} und TaO_{0,50}N_{0,50}. Seitdem wurde das Übergangsmetalloxidnitrid TaON sowohl experimentell als auch mit quantenchemischen Methoden bereits vielfach untersucht.^[21,23,37,38]

Das Polymorph β-TaON wurde erstmals im Jahr 1966 von Brauer *et al.*^[35,38] beschrieben. Die Verbindung β-TaON kristallisiert im Baddeleyit-Strukturtyp in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 12) und ist isostrukturell zu monoklinem ZrO₂.^[37,38] Somit kann β-TaON als stickstoffreiches Analogon zu ZrO₂ betrachtet werden. Strukturell leitet sich die Baddeleyitstruktur von der Fluoritstruktur ab. Dabei wird die Phasenumwandlung vom Baddeleyit-Typ zum Fluorit-Typ nach Buerger^[39,40] als ein dilatativer Übergang bezeichnet. Der Übergang erfolgt schnell durch kontinuierliche Verschiebung der Atome. In Abbildung 2.2 ist ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur von β-TaON dargestellt.



Abbildung 2.2 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von β-TaON mit Baddeleyitstruktur. Die Elementarzelle und die TaO₃N₄-Polyeder sind eingezeichnet.

Wie aus Abbildung 2.2 ersichtlich, ist das Tantalatom bei diesem Strukturtyp von drei Sauerstoffatomen und vier Stickstoffatomen siebenfach koordiniert. Es ist auch zu erkennen, dass die Anionen in abwechselnden Schichten vorliegen. Während die Stickstoffatome die tetraedrisch koordinierte Position bevorzugen, ziehen die Sauerstoffatome die trigonal-planare Position vor. Armytage und Fender^[41] bestätigten mit Hilfe von Neutronenbeugungsuntersuchungen, dass die Anionen im β -TaON geordnet auf symmetrie-unabhängigen Atomlagen der Wyckoff-Position 4*e* vorliegen.

Interessanterweise wird in der Literatur^[23,38] sowohl von einem gelben als auch von einem olivgrünen β -TaON berichtet. Die These von Orhan *et al.* ist, dass die grüne Farbe durch eine Verunreinigung mit Nb₂O₅, das sich in der Ausgangsverbindung befindet, entsteht.^[23] Es wird vermutet, dass Nb₂O₅ bei der Behandlung mit Ammoniak eine schwarze Nb(O_xN_y)-Phase bildet, wodurch das Gemenge mit gelbem β -TaON olivgrün erscheint. Eine andere mögliche Erklärung für die grüne Farbe ist, dass unter den Reaktionsbedingungen eine Reduktion von Tantal erfolgt.

Die Existenz eines weiteren Polymorphs, das als α -TaON (Raumgruppe *P6/mmm*) bezeichnet wurde, wurde von Buslaev *et al.* vorgeschlagen^[42]. In dieser Arbeit beschrieben sie, dass sich eine ziegelrote Verbindung durch Hydrolyse von Ta₂N₃Cl bildet, welche sich unter Inertgas

bei 840 °C zu grünem TaON umwandelt. Lumey *et al.*^[43] widerlegten jedoch mittels quantenchemischer Berechnungen die Existenz dieser Modifikation.

Im Jahr 2005 wurde mit γ -TaON^[44,45] ein weiteres Polymorph mit einer Phasenreinheit von ~85 m-% dargestellt. Diese Verbindung kristallisiert im VO₂(B)-Strukturtyp in der Raumgruppe *C*2/*m* (Nr. 12) mit den Gitterparametern *a* = 1298,62(9) pm, *b* = 389,09(2) pm, *c* = 672,54(3) pm und β = 107,413(5)°. Dabei ist γ -TaON metastabil und wandelt sich bei einer Temperatur von 900 °C unter Argon-Atmosphäre zu einer Baddeleyit-Phase um.^[46,47] Die Kristallstruktur von γ -TaON ist in Abbildung 2.3 dargestellt. Darin ist zu erkennen, dass das Tantalatom in dieser Kristallstruktur von den Sauerstoff- und Stickstoffatomen sechsfach koordiniert ist. Die erstmalige phasenreine Darstellung von γ -TaON gelang kürzlich Dr. Dominik Weber (Arbeitsgruppe Prof. M. Lerch, Technische Universität Berlin), indem er die Syntheseroute weiterentwickelte und optimierte.^[48]



Abbildung 2.3 Elementarzelle von γ-TaON mit VO₂(B)-Struktur. Eingezeichnet sind die Koordinationspolyeder.

Ein drittes Polymorph des Tantaloxidnitrids $-\delta$ -TaON – wurde von Lüdtke *et al.*^[49] (Arbeitsgruppe Prof. M. Lerch, Technische Universität Berlin) in Pulverform synthetisiert. Die im Anatas-Strukturtyp (Raumgruppe *I*4₁/*amd*, Nr. 141) kristallisierende Verbindung mit den Gitterparametern a = 391,954(16) pm und c = 1011,32(5) pm kann mit einer Phasenreinheit von 43 m-% erhalten werden. Das Produkt enthält als Nebenphasen β -TaON sowie Ta₃N₅ und hat eine rote Pulverfarbe. Nahezu zeitgleich wurde diese Phase auch von Suzuki *et al.*^[50] hergestellt, allerdings in Form von Dünnschichten.

Mittels quantenchemischer Berechnungen wurde außerdem eine Hochdruckmodifikation des Tantaloxidnitrids von zwei verschiedenen Forschungsgruppen vorhergesagt.^[51,52] Diese soll in der Cotunnitstruktur kristallisieren und durch eine druckinduzierte Phasenumwandlung bei einem Druck von 30 GPa bis 31 GPa aus der Baddeleyit-Phase entstehen. Die orthorhombische Cotunnitstruktur zeichnet sich durch eine neunfache Koordination des Tantalatoms aus.^[53]

2.2.2 Rutilstruktur und Anatasstruktur

Anatas und Rutil sind zwei der drei natürlich vorkommenden Modifikationen des TiO₂. Die dritte eher selten vorkommende Modifikation des Titandioxids ist Brookit.

Während der Anatas- und Rutil-Typ tetragonal kristallisieren, zeigt der Brookit-Typ das orthorhombische Kristallsystem. In allen drei Modifikationen sind die Titanatome oktaedrisch von Sauerstoffatomen koordiniert, wobei im Rutil zwei, im Brookit drei und im Anatas vier gemeinsame Kanten mit den benachbarten Oktaedern vorliegen. Nach der dritten Regel von Pauling und Baur^[54,55] nimmt die Stabilität der Struktur mit steigender Anzahl gemeinsamer Kanten ab. Demzufolge ist Rutil die stabilste Modifikation von TiO₂.

Die Kristallstruktur von Rutil wurde bereits im Jahr 1916 von Vegard^[56] bestimmt und ist in der Abbildung 2.4 links gezeigt. Rutil kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $P4_2/mnm$ (Nr. 136) mit den Gitterparametern a = 459,308(4) pm, c = 295,889(3) pm.^[57] Die Zahl der Formeleinheit pro Elementarzelle ist 2 und das c/a-Verhältnis der Gitterparameter liegt bei $0,66.^{[58]}$

Die erste Kristallstrukturanalyse an Anatas erfolgte im Jahr 1924 durch Parker^[59]. Die Kristallstruktur ist in Abbildung 2.4 rechts zu sehen. Anatas kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $I4_1/amd$ mit den Gitterparametern a = 379,71(4) pm, c = 957,9(1) pm sowie 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle.^[60] Dabei ist ein c/a-Verhältnis von ungefähr 2,52 charakteristisch für Verbindungen, die im Anatas-Typ kristallisieren.



Abbildung 2.4 Elementarzellen der Rutilstruktur (links) und Anatasstruktur (rechts). Die Koordinationspolyeder sind eingezeichnet.

2.2.3 Gruppentheoretische Symmetriebeziehungen

Im Folgenden wird ein kurzer Überblick über die Begrifflichkeiten hinsichtlich der gruppentheoretischen Symmetriebeziehungen gegeben.

Für das Verständnis struktureller Verwandtschaften entwickelte Bärnighausen^[61] mit dem Aufstellen von Stammbäumen ein Konzept, durch das es möglich ist, gruppentheoretische Beziehungen zwischen Kristallstrukturen darzustellen. Dabei wird die höchstsymmetrische Ausgangsstruktur nach Megaw^[62] als *Aristotyp* und nach Buerger^[63] als *Basisstruktur* bezeichnet. Die davon abgeleiteten Strukturen sind entsprechend die *Hettotypen* bzw. *Derivatstrukturen*. Ausgehend vom Aristotyp lassen sich durch die Wegnahme von Symmetrieelementen oder der Vergrößerung der Elementarzelle die maximalen Untergruppen ableiten.

Die kristallographischen Übergänge führen zu Untergruppen, die in drei Klassen unterteilt werden.^[64] Die erste Variante ist die translationengleiche Untergruppe, die mit dem Index *t* gekennzeichnet wird. Bei diesem Übergang erfolgt der Symmetrieabbau durch den Fortfall von Symmetrieelementen oder durch die Verringerung der Zähligkeit von Symmetrieachsen,

wobei das Translationsgitter erhalten bleibt. Dadurch kommt es zu einem Übergang in eine andere Kristallklasse. Eine andere Variante ist die klassengleiche Untergruppe, bei der die Symmetriereduktion durch den Fortfall von Translationssymmetrien erfolgt, d.h die Elementarzelle liegt vergrößert vor oder hat an Zentrierungen verloren. Dabei haben die Gruppe und die Untergruppe die gleiche Kristallklasse. Der Übergang wird mit dem Index *k* charakterisiert. Die dritte Variante ist die isomorphe Untergruppe mit dem Index *i*. Bei diesem Spezialfall gehören die Untergruppen zum gleichen Raumgruppentypen und haben folglich dasselbe Hermann-Mauguin-Symbol. Der Unterschied zwischen beiden Gruppen liegt in einer vergrößerten Elementarzelle der Untergruppe.

Die für die Aufstellung solcher Symmetriebeziehungen nötigen maximalen Untergruppen sind für die 230 Raumgruppentypen in den *International Tables of Crystallography, Vol A.*^[65] aufgeführt. Zudem kann der sogenannte *Bilbao Crystallographic Server*.^[66–68] genutzt werden. Dabei muss auf mögliche Zellentransformation und Ursprungsverschiebungen geachtet werden. Es muss auch erwähnt werden, dass die Atomlagen möglicherweise verändert werden müssen.

2.2.4 Bixbyitstruktur

Die Bixbyitstruktur ist nach dem Mineral Bixbyit $(Mn,Fe)_2O_3$ benannt. Von den ersten strukturellen Untersuchungen an Bixbyit berichteten Goldschmidt^[69] und Zachariasen^[70]. Bixbyit kristallisiert kubisch in der Raumgruppe *Ia* $\overline{3}$ (Nr. 206) und kann durch die Strukturverwandtschaft als 2x2x2-Überstruktur des Fluorits betrachtet werden.

Die Phasenumwandlung vom Fluorit-Typ zum Bixbyit-Typ läuft phänomenologisch betrachtet aktisch ab. Im Vergleich zur Fluoritstruktur fehlen in der idealen Bixbyitstruktur ¹/₄ der Anionen und somit zwei Anionen pro AX_8 -Würfel. Die Gruppe-Untergruppe-Beziehung zwischen dem Aristotyp Fluorit und dem Hettotyp Bixbyit ist in Abbildung 2.5 als Stammbaum nach dem Konzept von Bärnighausen^[61], das im vorherigen Kapitel 2.2.3 ausführlich behandelt wurde, dargestellt.



Abbildung 2.5 Gruppe-Untergruppe-Beziehung zwischen $F4/m\overline{3}2/m$ (Fluorit-Typ) und $I2_1/a\overline{3}$ (Bixbyit-Typ) nach dem Bärnighausen-Stammbaum. Aufspaltung der Wyckoff-Positionen der Kationen A und der Anionen X (rechts).^[65,68]

In der Abbildung 2.5 ist zu sehen, dass die Symmetriereduktion vom Aristotyp zum Hettotyp in mehreren Schritten erfolgt. Im ersten Schritt handelt es sich um eine klassengleiche Reduktion, bei der die F-Zentrierung wegfällt. Im zweiten Schritt kommt es zu einer translationengleichen Reduktion vom Index 2, bei der durch den Fortfall von Symmetrieelementen ein Übergang in eine andere Kristallklasse erfolgt. Im dritten Schritt erfolgt ein weiteres Mal eine klassengleiche Reduktion vom Index 4, verbunden mit einer notwendigen Zelltransformation, bei der sich die Gitterparameter der Elementarzelle in alle drei Raumrichtungen verdoppeln. Hierbei ist anzumerken, dass mehrere Untergruppen vom selben Typ von der Raumgruppe $P2/m\overline{3}$ zur maximalen Untergruppe $I2_1/a\overline{3}$ führen. Diese werden als Konjugiertenklassen bezeichnet. Im Fall der Raumgruppe $I2_1/a\overline{3}$ bestehen zwei Konjugiertenklassen mit je vier Repräsentanten. Die in Abbildung 2.5 gezeigte Beziehung im dritten Schritt ist ein Repräsentant der Konjugiertenklasse b, bei der es zu keiner Ursprungsverschiebung kommt. In diesem Fall besetzen die Kationen A1 und A2 die Wyckoff-Position 8a (0,0,0) und 24d (x,0,1/4). Die Anionen der Sorte X1 befinden sich auf der Lage 48e (x,y,z). Die geordnet vorliegenden Anionenleerstellen befinden sich auf der Wyckoff-Position 16*c* (*x*,*x*,*x*). In einigen Verbindungen, wie zum Beispiel $U_2N_{3,48}^{[71]}$, deren Kationen-zu-Anionen-Verhältnis mit einem Anionenüberschuss bei 1:1,5 + x liegt, werden die

geordneten Leerstellen mit überschüssigen Anionen besetzt. In Abbildung 2.6 ist die kristallographische Beziehung zwischen Fluorit-Typ und Bixbyit-Typ dargestellt. In dieser Abbildung werden die Atome nach ihren Wyckoff-Positionen farbig unterschieden. Während die blau dargestellten Anionen der Position 48*e* von den Kationen tetraedrisch koordiniert sind, sind die Kationen der Wyckoff-Position 8*a* (hellgrau) oktaedrisch und die der Wyckoff-Position 24*d* (dunkelgrau) verzerrt oktaedrisch koordiniert. Die Anionenleerstellen mit der Wyckoff-Position 16*c* sind lila dargestellt.



Abbildung 2.6 Kristallographische Beziehung zwischen Fluorit-Typ und Bixbyit-Typ. Atome sind nach Wyckoff-Positionen farbig unterschieden. Beim Bixbyit-Typ besetzen die Kationen die Positionen 8a und 24d (grau). Die Anionen befinden sich auf der Wyckoff-Position 48e (blau). Die Anionenleerstellen auf der Wyckoff-Position 16c sind lila dargestellt. Eingezeichnet sind ausgewählte Koordinationspolyeder (türkis).

2.3 Präparative Methoden

Im Folgenden werden zunächst die zwei in dieser Arbeit genutzten Syntheserouten – die Festkörperroute und die Sol-Gel-Route – näher erläutert. Die Wahl der Syntheseroute stellt einen wichtigen Faktor hinsichtlich der entstehenden Produkte dar. Hierdurch können Eigenschaften wie die Kristallitgröße und die Morphologie einer Verbindung entscheidend beeinflusst werden. Die gezielte Anionensubstitution mittels Ammonolyse ist im Anschluss dargestellt.

2.3.1 Festkörperroute

Festkörperreaktionen gehören zu den ältesten und gebräuchlichsten Syntheserouten in der Festkörperchemie.^[72] Im klassischen Sinne liegt eine Festkörperreaktion vor, wenn in kristallinen Phasen lokaler Materietransport stattfindet.^[73] Diese Festlegung bedeutet, dass das Reaktionsprodukt als feste Phase vorliegen muss, jedoch nicht, dass gasförmige oder flüssige Phasen an Festkörperreaktionen nicht beteiligt sein dürfen.^[73] So ist die Behandlung von festen Phasen mit Ammoniak der Festkörperreaktion zuzuordnen.

Die Reaktivität von Festkörpern hängt von den Diffusionseigenschaften der beteiligten Teilchen ab, die wiederum von verschiedenen Parametern wie beispielsweise der Temperatur abhängen.^[31] Daher erfordert diese Art der Reaktion meist sehr hohe Reaktionstemperaturen (> 700 °C) und lange Reaktionszeiten. Das hat zur Folge, dass in den meisten Fällen das thermodynamisch stabilere Produkt gebildet wird.^[31]

Zur Darstellung der Oxidnitride werden kristalline Ausgangsstoffe in dieser Arbeit zunächst gemörsert und anschließend in einen Tiegel, der aus Korund besteht, aufgetragen. Danach folgt je nach gewünschtem Produkt die Behandlung mit den entsprechenden Reaktionsgasen. Der besondere Vorteil dieser Methode ist, dass die erhaltenen Produkte üblicherweise eine hohe Kristallinität aufweisen.^{[72][74][75]}

2.3.2 Sol-Gel-Route

Ein Sol ist eine kolloidale Lösung, bei der Partikel in einer Flüssigkeit dispergiert vorliegen. Ein Gel ist ein halbfester formbarer Stoff, der mindestens zweiphasig vorliegt. Darin enthalten ist ein Netzwerk einer polymeren Verbindung mit langen Ketten, deren Zwischenräume mit einer flüssigen oder gasförmigen Phase gefüllt sind.^[76]

Die in dieser Arbeit angewandte Sol-Gel-Route ist eine modifizierte Variante der Pechini-Methode^[77]. Sie dient zur Darstellung röntgenamorpher Tantaloxid-Vorläufer und Tantalbasierter Mischoxid-Vorläufer, die anschließend zu den jeweiligen Oxidnitriden umgesetzt werden.

Zur Herstellung der Vorläufer wird die jeweilige Citrat-Lösung mit einem 17-fachen Überschuss an Ethylenglycol in ein Becherglas gegeben und unter Rühren für 2 h bei 100 °C erhitzt. Dabei verdampft Ethanol und es wird ein Metall-Citrat-Komplex gebildet. Anschließend wird die Lösung sukzessive auf eine Temperatur von 200 °C erhitzt. Mit steigender Temperatur und fortschreitendem Entzug der Lösemittel steigt die Viskosität und es entsteht ein Gel. Im letzten Schritt wird das Gel zur Calcinierung an Luft für 16 h in einen Kammerofen überführt. Nach der Calcinierung wird das Pulver gemörsert und röntgenographisch untersucht. Dabei ist es wichtig, dass der Vorläufer röntgenamorph ist. Das gewünschte Produkt wird dann im Ammonolyse-Schritt, welcher in Kapitel 2.3.3 erläutert wird, gebildet.

Der große Vorteil dieser Route ist, dass das Kationenverhältnis exakt einstellbar ist, was gerade die Synthese der quaternären Verbindungen erleichtert. Zudem kann Einfluss auf die Morphologie und Kristallitgröße des zu erhaltenden Produkts genommen werden. Eine weitere Option, um Einfluss auf das Produkt zu nehmen, ist die Änderung der Calcinierungstemperatur. Somit bietet diese Syntheseroute eine größere Möglichkeit zur Variation als die Festkörperreaktion.

2.3.3 Anionensubstitution mittels Ammonolyse

Die Anionensubstitution erfolgt in dieser Arbeit mittels Ammonolysereaktion. Die Reaktion zwischen einer festen Phase und gasförmigem Ammoniak wird in der Festkörperchemie als Ammonolyse bezeichnet. Bei dieser Reaktion soll der Einbau von Stickstoff in die Kristallstruktur erreicht werden. Ausgehend von den Oxiden können dadurch Oxidnitride oder auch Nitride dargestellt werden. Um unter Erhalt des Strukturtyps die höchste Oxidationsstufe von Ta(V) mit der Konfiguration d⁰ aufrechtzuerhalten, muss die Substitution von drei Sauerstoffatomen durch zwei Stickstoffatome erfolgen. Nach der Kröger-Vink-Notation^[78] lässt sich der Vorgang wie folgt beschreiben:

$$3 O_0^x + 2 NH_3 = 2 N_0' + V_0^{\bullet \bullet} + 3 H_2 O.$$
 (Gl. 2.2)

Neben dem reinen Ammoniakgas kann zur Darstellung der Tantaloxidnitrid-basierten Verbindungen ein Ammoniak-Sauerstoff-Gasgemisch oder auch wasserdampfgesättigtes Ammoniakgas verwendet werden. Die Zugabe von Sauerstoff ist bei einigen Systemen zur Darstellung von phasenreinen oxidnitridischen Verbindungen ein entscheidender Faktor. Der Grund hierfür ist, dass der Sauerstoff die Bildung der Verbindung Ta₃N₅ verhindert.

Während der Ammonolyse sind Faktoren wie die Heizrate, mit der die notwendigen Prozesstemperaturen eingestellt werden und die Haltezeit, in der diese Temperatur auf den Festkörper einwirkt, die wichtigsten Parameter. Weitere reaktionsbestimmende Parameter sind der im Reaktionsrohr herrschende Partialdruck und die Gaszusammensetzung.

2.4 Charakterisierungsmethoden

2.4.1 Röntgenbeugungsuntersuchungen

Röntgenbeugungsuntersuchungen an festen kristallinen Proben gehören zu den wichtigsten Routinemethoden der Kristallstrukturbestimmung in der Festkörperchemie.^[79,80] Grundvoraussetzung für die Röntgenbeugung ist die Wechselwirkung zwischen Röntgenstrahlung und Elektronen der regelmäßig angeordneten Atome eines Kristalls. Dabei kommt es durch die Beugung der Röntgenstrahlung an den Elektronen zu konstruktiver Interferenz für bestimmte Winkel. Nach der Bragg'schen Gleichung (Gl. 2.3) sind nur die Winkel erlaubt, bei denen der Gangunterschied – $2d_{hkl} \cdot \sin \theta$ – ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge beträgt.^[81]

$$n\lambda = 2d_{kkl} \cdot \sin\theta \tag{Gl. 2.3}$$

n Beugungsordnung (n = 1, 2, 3...)

 λ Wellenlänge der Röntgenstrahlung

*d*_{hkl} Netzebenenabstand

 θ Beugungswinkel

2.4.1.1 Auswertung von Röntgenbeugungsdiagrammen

Mit der Röntgenbeugungsuntersuchung an Pulvern können neben der Phasenanalyse zusätzlich andere Informationen aus einem Beugungsdiagramm erhalten werden. So liefern die Reflexpositionen Informationen über die Metrik der Elementarzelle. Aus den integralen Reflexintensitäten können die Atompositionen und die Besetzungszahlen bestimmt werden. Anhand der Halbhöhenbreiten der Reflexe können Informationen zur Mikrostruktur, d.h. zur Kristallitgröße und zu Gitterverspannungen erhalten werden. Die Auswertung der Röntgenbeugungsdiagramme kann je nach vorliegendem Fall unterschiedlich ausfallen. Zunächst erfolgt in allen Fällen die Phasenanalyse. Zur Identifikation der in den Beugungsdiagrammen vorkommenden Phasen erfolgt der Vergleich mit den Kristallstrukturen aus den kristallographischen Datenbanken folgender Programme:

- *FindIt* mit der Inorganic Crystal Structure Database ICSD (Fachinformationszentrum FIZ, Karlsruhe)^[82]
- STOE WinXPOW Version 1.2 (STOE & Cie GmbH, Darmstadt) mit dem Powder Diffraction File PDF-2 (International Centre for Diffraction Data ICDD, Newton Square, Pennsylvania, USA)
- *X'Pert HighScore Plus* (PANalytical, Almelo, Niederlande) mit dem Powder Diffraction File PDF-2 und der Inorganic Crystal Structure Database ICSD

Die Kristallstruktur isotyper Verbindungen kann durch einen Vergleich mit bekannten Strukturen aus den oben genannten Datenbanken abgeleitet werden. Im Falle einer bekannten Kristallstruktur kann dann mit der Rietveld-Methode^[83] die Kristallstruktur verfeinert werden. Zur Visualisierung der Kristallstrukturen wird das Programm *Diamond 3.2*^[84] herangezogen.

Es kann allerdings vorkommen, dass keine isotype Verbindung zu der zu identifizierenden Phase gefunden wird. Dann muss eine Strukturlösung mittels Fourier-Transformation, Patterson-Methode oder Direkten Methoden erfolgen.^[79]

2.4.1.2 Kristallitgrößen-Bestimmung

Mit Hilfe der Scherrer-Gleichung^[85] kann die Kristallitgröße berechnet werden. In der vorliegenden Arbeit wurden hierzu die Halbhöhenbreiten der einzelnen Beugungsreflexe mittels strukturloser Profilanpassung im Programm *STOE WinXPOW* bestimmt.

$$D_{hkl} = \frac{K \cdot \lambda}{FWHM \cdot \cos \theta}$$
(Gl. 2.4)

D_{hkl}	Kristallitgröße
Κ	Scherrer-Formfaktor (liegt bei einem Wert von ~ 1)
λ	Wellenlänge der Röntgenstrahlung
FWHM	Halbhöhenbreite des jeweiligen Reflexes (engl. FWHM - Full Width at Half
	Maximum)
θ	Beugungswinkel

2.4.1.3 Rietveld-Methode zur Kristallstruktur-Verfeinerung

Die Rietveld-Verfeinerungen dieser Arbeit erfolgten mit dem Programmpaket *FullProf Suite*, Version Okt. 2011^[86,87]. Bei der Rietveld-Methode, die im Jahr 1967 von Hugo Rietveld^[88] ursprünglich zur Auswertung von Neutronenbeugungsdaten von Polymerkristallen entwickelt wurde, werden gegebene Kristallstrukturen an ein gemessenes Pulverbeugungsdiagramm angepasst. Bei dieser Methode handelt es sich somit um eine Profilanpassungsmethode. Die Profilanpassung verläuft iterativ und nach der mathematischen Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme (*engl.* least squares method). Die Verfeinerung der zu untersuchenden Kristallstruktur erfolgt mit bekannten Strukturtypen, z. B. mit isotypen Verbindungen aus der Datenbank ICSD (Inorganic Crystal Structure Database).

Die Reflexlagen und Intensitäten werden nach der bekannten Streutheorie aus der Kristallstruktur berechnet und verfeinert. Zur Beschreibung der Profile wird meist die pseudo-Voigt-Funktion pV(x) verwendet, die durch Faltung einer Lorentz-L(x) und einer Gaußfunktion G(x) gebildet wird:

$$pV(x) = L(x) \cdot \eta + G(x) \cdot (1 - \eta)$$
 (Gl. 2.5)

Der Parameter η beschreibt dabei eine variable Flankenbreite des Reflexes. Die Abhängigkeit der Halbhöhenbreite *FWHM* vom Beugungswinkel 2θ ist für den Gaußanteil durch die Caglioti-Formel

$$FWHM_G = (U \cdot \tan^2 \theta + V \cdot \tan \theta + W)^{1/2}$$
(Gl. 2.6)

und für den Lorentzanteil durch

$$FWHM_L = X \cdot \tan \theta + Y / \cos \theta \tag{Gl. 2.7}$$

gegeben. Die Parameter U, V, W, X und Y sind frei verfeinerbar.

Die Qualität einer Verfeinerung wird anhand der sogenannten Residualwerte *R* beurteilt. Wichtig ist dabei, dass die *R*-Werte bei einer guten Verfeinerung unter 10 % liegen sollten. Von allen *R*-Werten hat der gewichtete Profil-Wert R_{wp} die größte Aussagekraft. Hier geht die Summe der Fehlerquadrate zwischen dem beobachteten Messwert $y_i(obs)$ und dem theoretisch berechneten Wert $y_i(calc)$ ein, die während der Verfeinerung minimiert wird.

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum w_i (y_i (obs) - y_i (calc))^2}{\sum w_i (y_i (obs))^2}}$$
(Gl. 2.8)

 w_i Wichtungsfaktor an der Stelle *i*

 $y_i(obs)$ gemessene Intensität am Punkt i

 $y_i(calc)$ berechnete Intensität am Punkt *i*

Der Erwartungswert R_{exp} ergibt sich aus der Messstatistik und wird wie folgt berechnet:

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{N - P + C}{\sum w_i (y_i (obs))^2}}$$
(Gl. 2.9)

N	Anzahl der Reflexe
Р	Anzahl der Parameter
С	Anzahl der Parameterverknüpfungen

Der Bragg-R-Wert R_{Bragg} hingegen wird aus den Intensitäten der *n* einzelnen Reflexe berechnet:

$$R_{Bragg} = \sqrt{\frac{\sum |I_n(obs) - I_n(calc)|}{\sum I_n(obs)}}$$
(Gl. 2.10)

 $I_n(obs)$ beobachtete integrale Intensität des *n*-ten Reflexes $I_n(calc)$ berechnete integrale Intensität des *n*-ten Reflexes

Die Qualität der Verfeinerung kann anhand des Gütefaktors S- auch der sogenannte Goodness of Fit – beurteilt werden. Der S-Wert liefert einen Vergleich von R_{wp} und R_{exp} und liegt bei guten Verfeinerungen unter dem Wert zwei.

$$S = \frac{R_{wp}}{R_{exp}}$$
(Gl. 2.11)

Die Abbildung 2.7 zeigt beispielhaft die graphischen Ergebnisse einer Rietveld-Verfeinerung am Beispiel einer im Anatas-Strukturtyp kristallisierenden Verbindung. Während die roten Punkte den experimentell beobachteten Intensitäten $y_i(obs)$ entsprechen, ergibt sich die schwarze Kurve aus den theoretisch berechneten Intensitäten $y_i(calc)$, die sich wiederum aus den vollständigen Informationen der Kristallstruktur ergeben. Die grünen, vertikalen Striche entsprechen den theoretischen Bragg-Positionen der Reflexe, die sich aus der Metrik der Struktur ergeben. Die blaue Kurve dagegen entspricht der Differenzkurve der beobachteten und theoretisch berechneten Intensitäten ($\Delta y_i = y_i(obs) - y_i(calc)$) und wird optisch als qualitatives Maß für die Güte der Verfeinerung herangezogen.



Abbildung 2.7 Graphische Ergebnisse einer Rietveld-Verfeinerung am Beispiel einer im Anatas-Strukturtyp kristallisierenden Verbindung. Rot: experimentell beobachteten Intensitäten $y_i(obs)$. Schwarz: theoretisch berechnete Intensitäten $y_i(calc)$. Grün: theoretische Bragg-Positionen der Reflexe. Blau: Differenzkurve der beobachteten und theoretisch berechneten Intensitäten $(\Delta y_i = y_i(obs) - y_i(calc))$.

2.4.1.4 Mikrostrukturelle Effekte

Bei strukturellen Defekten im Kristallgitter handelt es sich um Abweichungen von der langreichweitigen dreidimensional periodischen Anordnung der Atome im Kristallgitter. Diese Defekte können beispielsweise durch Versetzungen, Verspannungen, Stapelfehlordnungen und Antiphasen-Domänen entstehen. Durch diese strukturellen "Fehler" kann es bei der Pulverbeugung zur Reflexverbreiterung kommen. Dabei wird zwischen der kristallitgrößeninduzierten Reflexverbreiterung und der verspannungsinduzierten Reflexverbreiterung unterschieden. Bei der Verbreiterung aufgrund von Verspannungsphänomenen muss häufig mit inhomogener Verspannung gerechnet werden. Im Falle eines homogen verspannten Kristallits kommt es lediglich zu einer Verschiebung der Reflexe und nicht zu einer Verbreiterung. Dabei können die verschiedenen Kristallite in unterschiedlichem Ausmaß verspannt vorliegen.

Mithilfe des *FullProf*-Programms ist es möglich, *hkl*-abhängige Verspannungs- und Kristallitgrößen-Effekte unter der Rubrik Mikrostruktur^[89,90] zu verfeinern. Mit dem phänomenologischen Modell von Stephens^[91] können anisotrope Reflexverbreiterungen beschrieben werden. Bei diesem Modell wird jeder Kristallit so betrachtet, als ob er seinen eigenen Satz an Gitterparametern hätte, was zu einer multidimensionalen Verteilung von Gittermetriken über die gesamte Pulverprobe führt. Die durch die Verspannungen induzierte Verbreiterung jedes Reflexes wird durch die Verteilung dieser Parameter ausgedrückt. Die sich daraus ergebenden Parameter lassen sich zur Optimierung der Profilanpassung variieren. Ausgehend vom allgemeinen Ausdruck der Inversen des Netzebenenabstandes d_{hkl} des Reflexes,

$$M_{hkl} = \frac{1}{d_{hkl}^2} = Ah^2 + Bk^2 + Cl^2 + Dkl + Ehl + Fhk = M(\alpha_i; hkl),$$
(Gl. 2.12)

wobei A,..., F die Metrikparameter des reziproken Gitters sind, wird für die Verbreiterung eines Reflexes ein Ausdruck entwickelt, der die Varianz σ^2 von M_{hkl} beschreibt.

$$\sigma^{2}(M_{hkl}) = \sum_{HKL} S_{HKL} h^{H} k^{K} l^{L} = S_{400} h^{2} + S_{040} k^{2} + S_{004} l^{2} + 3(S_{220} h^{2} k^{2} + S_{202} h^{2} l^{2} + S_{022} k^{2} l^{2}) + 2(S_{310} h^{3} k + S_{103} h l^{3} + S_{031} k^{3} l + S_{130} h k^{3} + (Gl.2.13) S_{301} h^{3} l + S_{013} k l^{3}) + 3(S_{211} h^{2} k l + S_{121} h k^{2} l + S_{112} h k l^{2}).$$

Für die Parameter S_{HKL} gilt H + K + L = 4. Sie sind bei dem Verfeinerungsprozess frei zu verfeinernde Parameter. Je nach Kristallsystem kommt es zu verschiedenen Bedingungen für die anisotropen Verspannungsparameter S_{HKL} . Die Bedingungen und die daraus resultierenden Verspannungsparameter sind in der Tabelle 2.1 für einige Kristallsysteme gezeigt.^[91,92]

Kristallsystem	Bedingungen der Metrikparameter	Anistrope Verspannungsparameter
Kubisch	A = B = C, D = E = F = 0	$S_{400} = S_{040} = S_{004}, \ S_{220} = S_{202} = S_{022}$
Tetragonal	A = B, D = E = F = 0	$S_{400} = S_{040}, \ S_{202} = S_{022}, \ S_{004}, \ S_{220}$
Orthorhombisch	D = E = F = 0	$S_{400}, S_{040}, S_{004}, S_{220}, S_{202}, S_{002}$
Monoklin	D = F = 0	$S_{400}, S_{301}, S_{222}, S_{202}, S_{121}, S_{103}, S_{040}, S_{022}, S_{004}$
Triklin	-	Alle 15 S_{HKL} erlaubt

Tabelle 2.1Bedingungen der Metrikparameter und die sich daraus ergebenden anisotropen
Verspannungsparameter S_{HKL} für einige Kristallsysteme.

Unter Verwendung der Bragg-Gleichung, $\sin \theta = \lambda / (2d) = \lambda M^{1/2} / 2$, kann der Beitrag der anisotropen Verbreiterung durch Verspannungen folgendermaßen beschrieben werden

$$FWHM_V^2 = \sigma^2(M_{hkl}) \cdot \left(\frac{\tan\theta}{M_{hkl}}\right)^2.$$
 (Gl. 2.14)

Kristallitgrößen-Effekte können hingegen mit dem phänomenologischen Modell der Kugelflächenfunktion (*engl.* spherical harmonics) berücksichtigt werden. Die anisotrope Reflexverbreiterung durch Kristallitgrößen-Effekte kann als Linearkombination der Kugelflächenfunktion wie folgt betrachtet werden:

$$FWHM_{K} = \frac{\lambda}{D_{hkl}\cos\theta} = \frac{\lambda}{\cos\theta} \sum_{lmp} a_{lmp} y_{lmp}(\Theta_{hkl}, \Phi_{hkl}), \qquad (Gl. 2.15)$$

wobei D_{hkl} die Kristallitgröße und $y_{lmp}(\Theta_{hkl}, \Phi_{hkl})$ die reellen Kugelflächenfunktionen sind. Die Parameter a_{lmp} sind verfeinerbar und abhängig von der Laue Klasse.

Die Analyse der mikrostrukturellen Effekte im Rahmen des *FullProf*-Programms wird mit der Thompson-Cox-Hastings-Pseudo-Voigt Profilfunktion^[93] durchgeführt. Dabei wird die Asymmetrie über die axiale Divergenz-Asymmetrie nach Fingers^[94] berücksichtigt. Die anisotrope Reflexverbreiterung enthält sowohl eine Gauß- als auch eine Lorentz-Komponente. Unter Verwendung eines Interpolationsparameters ξ und dem anisotropen Anteil der Verbreiterung $FWHM_A$ werden folgende Halbhöhenbreiten (FWHM) des Gauß- und Lorentz-Anteils erhalten:

$$FWHM_G = (U\tan^2\theta + V\tan\theta + W + 1 - \xi)^2 \cdot FWHM_A^2(hkl))^{1/2}$$
(2.16)

$$FWHM_{L} = (X \tan \theta + \frac{Y}{\cos \theta} + \xi \cdot FWHM_{A}(hkl).$$
(2.17)

2.4.2 N/O-Analyse

Die Elementaranalyse zur Bestimmung des Stickstoff- und Sauerstoffgehaltes einer Substanz erfolgt mittels Heißgasextraktion. Dazu werden 3 bis 4 mg der zu untersuchenden Probe im Heliumstrom für 50 Sekunden auf 2700 °C erhitzt. Hierbei werden elementarer Stickstoff und Sauerstoff aus der Probe freigesetzt. Der Sauerstoff aus der Probe reagiert mit dem Graphit zu Kohlenstoffmonoxid, das dann durch Kupferoxid katalytisch zu Kohlenstoffdioxid Menge CO₂ wird umgewandelt wird. Die an in einer Infrarot-Messzelle absorptionsspektroskopisch detektiert, wodurch letztendlich der Sauerstoffgehalt bestimmt werden kann.^[95]

Der Stickstoffgehalt wird in einer Wärmeleitfähigkeits-Messzelle bestimmt, in die eine Wheatstone'sche Brücke¹ integriert ist. Da das Helium-Stickstoff-Gasgemisch eine geringere Wärmeleitfähigkeit als das reine Heliumgas besitzt, kommt es zur Änderung des Widerstandes in der Messzelle, die wiederum proportional zum Stickstoffgehalt ist.^[95]

Als Kalibrierstandards werden vor der Probenmessung Stahl (0,532 m-% N) für Stickstoff und Tantalpentoxid Ta₂O₅ (18,1 m-% O) für Sauerstoff verwendet. Der Fehler der Messergebnisse liegt bei ungefähr 2 %.

¹ Eine nach dem Physiker Charles Wheatstone benannte Messtechnik zur Messung von elektrischen Widerständen

2.4.3 Bandlückenbestimmung mit der UV/Vis-Reflexionsspektroskopie

Zur Bestimmung der optischen Bandlücke wurden UV/Vis-Spektren der diffusen Reflexion (DR-UV/Vis) im Wellenlängenbereich von 200 nm bis 1000 nm aufgenommen. Diese wurden anschließend in die Kubelka-Munk-Funktion (Gleichung 2.18) überführt. Mit der phänomenologischen Kubelka-Munk-Theorie^[96] ist es möglich, einen Zusammenhang zwischen gestreutem und absorbiertem Licht herzustellen. Sie gilt jedoch nur bei gering absorbierenden und optisch unendlich dicken Proben. Als nicht absorbierendes Material diente Magnesiumoxid (ABCR, 99,95%), das allen Proben in einem Verhältnis von 1:1 beigemengt wurde.

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{K}{S}$$
(2.18)

- $F(R_{\infty})$ Kubelka-Munk-Funktion
- *K* Koeffizient für die Absorption
- *S* Koeffizient für die Streuung
- *R* Reflektanz einer unendlich dicken Farbschicht

Zur Bestimmung der Bandlückenenergie wurde die Tauc-Auftragungsmethode^[97] angewandt. Mit dieser kann zwischen einem indirekt erlaubten Bandübergang und einem direkt erlaubten Bandübergang unterschieden werden (Gleichung 2.19).

$$[F(R_{\infty})hv]^{\frac{1}{n}} = A(hv - E_{\rm BG})$$
(2.19)

- *h* Planck-Konstante
- *v* Schwingungsfrequenz des Photons
- *A* Proportionalitätskonstante
- *E*_{BG} Bandlücke
- *n* kennzeichnet die Art des Bandübergangs. Bei einem direkt erlaubten Übergang ist $n = \frac{1}{2}$, bei einem indirekt erlaubten Übergang n = 2

3 Apparativer Teil

In diesem Kapitel werden die in dieser Arbeit verwendeten Syntheseapparaturen und die Analysegeräte näher beschrieben.

3.1 Syntheseapparaturen

3.1.1 Ammonolyseofen

Zur Darstellung der in dieser Arbeit vorkommenden Tantaloxidnitrid-basierten Verbindungen wurden Rohröfen vom Typ SR-A 60-300/12 der Firma Gero (Neuhausen) und vom Typ LOBA der Firma HTM Reetz (Berlin) verwendet. Die Öfen der Firma Gero (Abbildung 3.1 Mitte) sind ausgestattet mit Reaktionsrohren aus amorphem Siliciumdioxid. Diese besitzen eine Länge von 500 mm und einen Durchmesser von 55 mm. Da sich der Ammoniak beim Erwärmen in die Elemente Stickstoff und Wasserstoff zersetzt, liegt er besonders bei langen Reaktionsrohren meist vor dem Erreichen der Probe dissoziiert vor. Deshalb verfügen die verwendeten Rohre über eine sogenannte Gasschnellzufuhr. Hierbei ist in das Reaktionsrohr ein zusätzliches Rohr mit einem wesentlich geringeren Durchmesser integriert, das dazu dient, die Probe direkt mit dem jeweiligen Reaktionsgas zu behandeln (siehe Abb. 3.1 rechts). Der Ofen der Firma Reetz ist hingegen mit einem Reaktionsrohr aus Korund ausgestattet, dessen Durchmesser 38 mm beträgt.

Die Temperaturkontrolle erfolgt über ein Ni-Cr/Ni-Thermoelement, wobei die maximale Arbeitstemperatur für alle Ofentypen bei 1150 °C liegt. Die Syntheseparameter wie Temperatur, Heizrate und Heizrate werden über einen externen Temperaturregler gesteuert. Die Einstellung der Reaktionsgase und der Durchflussraten werden über vorgeschaltete Massenflussregler (Abbildung 3.1 links) vom Typ Delta Smart Mass Flow/SLA5850 der Firma Brooks Instrument (Pennsylvania) vollzogen. Die Öfen der Firma Gero sind aufklappbar, der Ofen der Firma Reetz hingegen nicht. Durch das Aufklappen der Öfen nach Durchlaufen des Heizprogramms kann die Probe schneller abgekühlt werden. Durch diese Einflussnahme auf die Abkühlgeschwindigkeit kann verhindert werden, dass während des Abkühlens eine unerwünschte Verbindung entsteht.



Abbildung 3.1 Links: Gasmischanlage mit Massenflussregler für NH₃, O₂, N₂ und Ar. Mitte: Aufklappbarer Ofen der Firma Gero vom Typ SR-A 60-300/12 mit Reaktionsrohr aus amorphem Siliciumdioxid. Rechts: In das Reaktionsrohr integrierte Gasschnellzufuhr mit darunterliegendem Korundschiffchen.

3.1.2 Kammerofen

Die Calcinierungsversuche und die Nachbehandlungsversuche an Luft wurden in einem Kammerofen vom Typ L1/11 der Firma Nabertherm GmbH (Lilienthal) durchgeführt, dessen Höchsttemperatur bei 1100 °C liegt. Für die Versuche wurden die Proben in einen Korundtiegel gebracht.

3.2 Pulverdiffraktometer

3.2.1 Röntgenpulverdiffraktometer

Zur Untersuchung der Kristallstrukturen aller in dieser Arbeit synthetisierten Proben wurden das Röntgenpulverdiffraktometer X'Pert Pro (MPD) der Firma PANalytical (Almelo, Niederlande) mit einer Bragg-Brentano-Anordnung^[81,98] (θ/θ -Geometrie) verwendet. Bei dieser Anordnung bleibt die Probe bei der Messung in einer festen Position. Die Röntgenröhre und der Detektor werden im Winkel θ gegeneinander verfahren. Die Röntgenstrahlung wird dabei durch eine Kupferanode in der Röntgenröhre erzeugt. Als Detektor dient ein integrierter
PIX'cel Halbleiterdetektor mit 255 Messkanälen. Da das Diffraktometer mit keinem Monochromator ausgestattet ist, treffen sowohl die CuK α_1 -Strahlung ($\lambda = 154,056$ pm) als auch die CuK α_2 -Strahlung ($\lambda = 154,438$ pm) mit einem theoretischen Intensitätsverhältnis von 2:1 auf die Probe. Ein Nickel-Filter lässt vor dem Detektor einen großen Teil der Bremsstrahlung und die CuK $_{\beta}$ -Strahlung nicht passieren. Die Proben werden in der Vertiefung eines Silicium-Probenhalters gemessen. Der Vorteil dieser Probenhalter ist, dass keine Silicium-Reflexe detektiert werden. Die gemessenen Röntgenbeugungsdaten werden anschließend mit der Software *STOE WinXPOW* (Version 1.2) und *X'Pert HighScore Plus* ausgewertet.

3.2.2 Neutronenpulverdiffraktometer SPODI, FRM II

Die Neutronenbeugungsuntersuchungen wurden am hochauflösenden Pulverdiffraktometer SPODI an der Forschungs-Neutronenquelle Heinz Maier-Leibnitz (FRM II, Garching) von Dr. Anatoliy Senyshyn durchgeführt. Das Diffraktometer wird in Debye-Scherrer-Anordnung betrieben. Als Monochromator dient hierbei ein Germanium(551)-Einkristall und als Detektoren werden 80 empfindliche ³He-Zählrohre verwendet.

3.3 Sauerstoff/Stickstoff-Analysator

Der Sauerstoff- und Stickstoffgehalt der Proben wurde quantitativ an dem Sauerstoff/Stickstoff-Analysator TC/EF-300 der Firma LECO Corporation (St. Joseph, USA) bestimmt.

3.4 Röntgenfluoreszenzspektrometer

Zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung wurden ausgewählte Proben der Röntgenfluoreszenzanalyse unterzogen. Diese erfolgt an dem RFA-Spektrometer AXIOS, 2.4 kW-Modell der Firma PANalytical (Almelo, Niederlande). Dabei wird durch eine Rh-Röhre die Anregungsstrahlung erzeugt. Die Detektion erfolgt über Gas- und Szintillationsdetektoren. Die zu untersuchenden Proben werden vor der Analyse mit Wachs (Hoechst Wachs C Mikropulver, Merck), das als Tablettierungsmittel dient, in einem Verhältnis von 1:1 vermengt und zu Tabletten mit einem Durchmesser von 13 mm gepresst. Die Auswertung der Spektren wurde mit der PANalytical-Software SuperQ (Version 5) von Dipl.-Chem. Rafael Zubrzycki (Arbeitsgruppe Prof. T. Ressler, Technische Universität Berlin) durchgeführt.

3.5 UV/Vis-Spektrophotometer

Zur Bestimmung der optischen Bandlücke wurden UV/Vis-Spektren der diffusen Reflexion mit dem JASCO V670 Spektrophotometer (Cremella, Italien) aufgenommen. Die Messungen der in der vorliegenden Arbeit synthetisierten Verbindungen wurden von Dipl.-Chem. Rafael Zubrzycki und Dipl.-Chem. Sven Kühn (Arbeitsgruppe Prof. Ressler, Technische Universität Berlin) durchgeführt.

3.6 Elektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenspektroskopie

Die Kristallinität, die Zusammensetzung und die Morphologie der Proben wurden mithilfe eines Rasterelektronenmikroskops (SEM) und eines hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskops (TEM) untersucht.

Die Rasterelektronenmikrokopie wurde an dem Gerät Hitachi SU8030 durchgeführt, wobei das Mikroskop mit einem 30 mm² SDD TEAM-EDX System (EDAX, Mahwah, USA) ausgestattet ist. Zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung wurde die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX – *engl.* energy dispersive X-ray spectroscopy) mit einem r-TEM SUTW Detektor vollzogen.

Tecnai G² S-Twin einem Transmissions-Die TEM-Messungen wurden mit elektronenmikroskop (FEI Company, Eindhoven, Niederlande) aufgenommen. Das LaB₆-Quelle Mikroskop ist mit einer ausgestattet und wird bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV betrieben. Die Aufnahmen erfolgten mit einer GATAN MS794 P CCD-Kamera. Dazu wurden die Proben auf ein mit Kohlenstoffbeschichtetes Nickel-Netzchen fixiert.

4 Experimentelle Arbeiten und Ergebnisse zu ternären Tantaloxidnitriden

4.1 Einführung

Wie bereits anhand der Verbindung TiO₂ gezeigt wurde, nimmt die Kristallstruktur einer Verbindung in Hinblick auf die photokatalytische Aktivität eine signifikante Rolle ein. So wurde festgestellt, dass die Anatas-Phase photokatalytisch aktiver ist als die Rutil-Phase.^[99–101] Diesem Beispiel folgend wird im Folgenden der Einfluss des Kristallstrukturtyps auf die photokatalytische Aktivität ternärer Verbindungen gleicher chemischer Zusammensetzung aus dem System Ta-O-N untersucht. Da drei verschiedene Modifikationen der stöchiometrischen Verbindung TaON bekannt sind (β -, γ - und δ -TaON), ist dieses System für eine Untersuchung dieser Art besonders geeignet.

In der Literatur wird außerdem berichtet, dass eine hohe Kristallinität eine Verbesserung der Aktivität herbeiführt.^[6] Um dies zu überprüfen, wird auch der Einfluss des Syntheseweges (Festkörperroute vs. Sol-Gel Route) und der resultierenden Kristallinität der Produkte in diesem Kapitel untersucht. Im Zuge der Untersuchungen zur Auswirkung struktureller Defekte wurde eine neue Syntheseroute entwickelt, die hier vorgestellt wird.

Als Vorbemerkung ist zu erwähnen, dass der Baddeleyit-Strukturtyp nur geringe Konzentrationen an Anionenleerstellen bzw. Anionen auf Zwischengitterplätzen toleriert, weshalb eine Variation des Sauerstoff-Stickstoff-Verhältnisses in diesem System voraussichtlich nur bedingt möglich sein wird.

Zunächst wird in diesem Kapitel die Synthese der zu untersuchenden Verbindungen erläutert, bevor eine ausführliche strukturelle Charakterisierung vorgenommen wird.

4.2 Synthese und Charakterisierung der ternären Tantaloxidnitride

Je nach Synthesebedingungen können im ternären System TaON drei Verbindungen, die in verschiedenen Kristallstrukturtypen kristallisieren, synthetisiert werden. Die Strukturtypen der Polymorphe und die jeweiligen Syntheserouten sind in der nachfolgenden Tabelle 4.1 aufgeführt. Die Darstellung der β -TaON-Pulver wurde in dieser Arbeit sowohl über die Festkörperroute als auch über die Sol-Gel-Route vollzogen. Die Darstellung der Polymorphe γ -TaON^[44,48] und δ -TaON^[49] erfolgte hingegen über die Sol-Gel-Route.

_	Polymorph	Strukturtyp	Syntheseroute
	β-ΤαΟΝ	Baddeleyit (<i>m</i> -ZrO ₂)	Sol-Gel und Festkörper
	γ-TaON	VO ₂ (B)	Sol-Gel
	δ-ΤαΟΝ	Anatas (TiO ₂)	Sol-Gel

 Tabelle 4.1
 Strukturtyp und Syntheseroute der untersuchten ternären Tantaloxidnitride.

Zur Synthese der Verbindungen über die Sol-Gel-Route wurde zunächst ein Tantal-Vorläufer hergestellt. Dafür dienten die Synthesevorschriften von Dr. H. Schilling^[45] (Arbeitsgruppe Prof. M. Lerch, Technische Universität Berlin), die geringfügig modifiziert wurden. Zur Darstellung der Tantal-Citrat-Lösung wurden in der Glovebox 25 g TaCl₅ in einem 500 mL Dreihalskolben vorgelegt. Als nächstes wurde eine Citronensäure-Ethanol-Lösung hergestellt, indem 176 g Citronensäure (CS) $(n(CS) = 12 \cdot n(TaCl_5))$ in 400 mL wasserfreiem Ethanol gelöst wurden. In den mit TaCl₅ gefüllten Dreihalskolben wurde anschließend die Citronensäure-Ethanol-Lösung unter N₂-Atmosphäre und unter Rühren langsam hinzugetropft. Die Lösung wurde solange gerührt, bis das TaCl₅ vollständig gelöst war. Nach abgeschlossener Reaktion wurde die Lösung in einen 500 mL Maßkolben überführt und mit Ethanol aufgefüllt. Die Bestimmung der Ta-Konzentration der Citrat-Lösung erfolgte gravimetrisch.

Nach Erhalt der Tantal-Citrat-Lösung konnte der Sol-Gel-Prozess durchgeführt werden. Dazu wurde die hergestellte Lösung in ein Becherglas gegeben und mit Ethylenglycol EG ($n(EG) = 17 \cdot n(Kationen)$) versetzt. Das Gemisch wurde unter Rühren auf einer Heizplatte an Luft solange erhitzt, bis sich ein Gel bildete. Das Gel wurde im nächsten Schritt aus dem Becherglas in einen Korundtiegel überführt und bei einer Temperatur von 500 °C für 16 h im Kammerofen calciniert. Der erhaltene farblose Tantal-Vorläufer wurde anschließend gemörsert. Die röntgenographische Untersuchung des Vorläufers ergab, dass das Pulver wie vorgesehen röntgenamorph war.

Zur Darstellung von β -TaON über die Festkörperroute wurde käuflich erworbenes kristallines β -Ta₂O₅ als Ausgangsmaterial eingesetzt.

Sowohl für die Sol-Gel-Route als auch für die Festkörperroute folgte der Ammonolyseschritt. Dazu wurden 200 bis 300 mg der amorphen oder kristallinen Ausgangsverbindung in ein Korundschiffchen flach aufgetragen und anschließend in der Mitte des Ammonolyseofens unter der Öffnung der Gasschnellzufuhr platziert.

Die genauen Syntheseparameter der drei TaON-Polymorphe sind in Tabelle 4.2 aufgeführt. Dabei waren die Syntheseparameter für β -TaON sowohl für die Festkörperroute als auch für die Sol-Gel-Route identisch. Alle Verbindungen wurden in den mit der Gasschnellzufuhr ausgestatteten Rohröfen vom Typ SR-A 60-300/12 der Firma Gero synthetisiert.

Verbindung	Temperatur [°C]	Haltezeit [h]	Heizrate [K/h]	Ammoniak- gasvolumenstrom [L/h]	Sauerstoff- gasvolumenstrom [L/h]
β-TaON (gelb)	900	12	400	10	0,3
β-TaON (grün)	1050	12	400	10	0,3
γ-TaON	800	3	400	7	0,03
δ-TaON	760	1	400	12,5	0,02

Tabelle 4.2Syntheseparameter für die ternären Tantaloxidnitride β-TaON, γ-TaON und
δ-TaON mit Angaben zu der Temperatur, Haltezeit, Heizrate und den Volumenströmen
der Reaktionsgase.

4.2.1 Defektfreies gelbes β -TaON vs. defektreiches gelbes β -TaON

Zur Darstellung von β -TaON wurden zwei verschiedene Synthesewege entwickelt. Diese sind in Abbildung 4.1 schematisch dargestellt. Zum einen wurde das gelbe β -TaON direkt in einem Schritt bei einer Temperatur von 900 °C mit einem Ammoniak-Sauerstoff-Gasgemisch der Zusammensetzung 10 L/h NH₃/ 0,3 L/h O₂ ammonolysiert, zum anderen erfolgte die Synthese über das grüne β -TaON in zwei Schritten. Hierfür wurde im ersten Schritt das grüne β -TaON bei einer Temperatur von 1050 °C mit demselben Ammoniak-Sauerstoff-Gasgemisch synthetisiert. Im zweiten Schritt wurde das grüne β -TaON durch eine Nachbehandlung an Luft bei 700 °C für 15 min in das gelbe β -TaON umgewandelt.



An dieser Stelle sollte erwähnt werden, dass während der Nachbehandlung an Luft das Pulver bei 700 °C eine orange Farbe aufwies, die allerdings beim Abkühlen wieder zur gelben Farbe wechselte. Dieses Phänomen der Thermochromie kann durch die indirekte Natur der Bandlücke erklärt werden.^[21,23]

Die auf zwei unterschiedlichen Synthesewegen erhaltenen gelben β -TaON-Pulver und das grüne β -TaON-Pulver sind in Abbildung 4.2 dargestellt. Die strukturelle Charakterisierung der verschiedenen Produkte erfolgte zunächst mittels Röntgenpulverbeugung. Dabei wurde festgestellt, dass in allen Produkten die Baddeleyit-Phase mit einer Reinheit von ~100 % vorliegt.



Abbildung 4.2 Die erhaltenen β-TaON Pulver aus den zwei unterschiedlichen Synthesewegen. Links: Die direkte Synthese, die in einem Schritt zum gelben β-TaON (Probe 1) führte. Rechts: Die Synthese vom gelben β-TaON (Probe 2), das über das grüne β-TaON in zwei Schritten synthetisiert wurde.

Um die Zusammensetzung der Produkte zu bestimmen, wurden N/O-Analysen durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Tabelle 4.3 aufgeführt. Für die Probe 1 ergaben die Messungen einen Sauerstoffgehalt von 7,60 m-% und einen Stickstoffgehalt von 6,66 m-%, welche der genauen theoretischen Zusammensetzung von TaON entsprechen.

Für die Probe 2 hingegen wurden mit einem Sauerstoffgehalt von 7,80 m-% und einem Stickstoffgehalt von 6,50 m-% geringfügig abweichende Werte erhalten. Infolgedessen ergibt sich für die Probe 2 die Zusammensetzung TaO_{1,03}N_{0,98}. Diese Abweichung liegt jedoch innerhalb des experimentell bestimmten Fehlers. In einer kürzlich erschienen Veröffentlichung von Domen *et al.*^[12] wird berichtet, dass β-TaON in nicht-stöchiometrischen Phasen vorliegt, wobei das N/O-Verhältnis stark variiert werden kann. Dabei werden diese Phasen als N-angereichertes TaON bezeichnet. Beispielsweise wird in diesem Zusammenhang eine Verbindung mit der Zusammensetzung TaO_{0,90}N_{1,06} beschrieben, die durch das Ersetzen von zwei O-Atomen durch zwei N-Atome und durch die zusätzliche Wegnahme eines O-Atoms aus der 96-atomigen TaON-Superzelle entsteht.^[12] Dieses Verhalten konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht beobachtet werden. Statt eines Stickstoff-Überschusses wurde ein geringfügiger Sauerstoff-Überschuss bestimmt. Dabei wird

möglicherweise ein N-Atom durch ein O-Atom ersetzt. Es besteht ebenso die Möglichkeit, dass der überschüssige Sauerstoff sich auf einem Zwischengitterplatz befindet. Für das grüne β -TaON ergab die N/O-Analyse einen Sauerstoffgehalt von 7,59 m-% und einen Stickstoffgehalt von 6,85 m-%, was einer Zusammensetzung von TaON_{1.03} entspricht. Auch diese Zusammensetzung stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit der theoretischen Zusammensetzung gut überein.

3-TaON	O (m-%)	N (m-%)	Zusammensetzung
lb-Probe 1	7,60	6,66	TaON
lb-Probe 2	7,80	6,50	$TaO_{1,03}N_{0,98}$
Grün	7,59	6,85	TaON _{1,03}
neoretisch	7,58	6,64	TaON
	3-TaON lb-Probe 1 lb-Probe 2 Grün neoretisch	3-TaON O (m-%) lb-Probe 1 7,60 lb-Probe 2 7,80 Grün 7,59 neoretisch 7,58	3-TaON O (m-%) N (m-%) lb-Probe 1 7,60 6,66 lb-Probe 2 7,80 6,50 Grün 7,59 6,85 neoretisch 7,58 6,64

Tabelle 4.3Ergebnisse der N/O-Analyse und die dazu ermittelte Zusammensetzung von TaON für
die verschiedenen β-TaON-Proben. Der Fehler der Messergebnisse liegt bei 2 %.

Nachdem aus den Ergebnissen der N/O-Analyse keine signifikanten Unterschiede in der Zusammensetzung der Produkte aufgedeckt werden konnten, wurden die Kristallstrukturen der Verbindungen mit der Rietveld-Methode verfeinert. In Abbildung 4.3 und 4.4 sind die Röntgenbeugungsdiagramme mit den graphischen Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerungen für die zwei gelben β -TaON Proben gezeigt. Wie bereits in Kapitel 2.2.1 beschrieben, kristallisiert β -TaON im Baddeleyit-Strukturtyp in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c^{[35]}$. Das Ta-Atom ist dabei von drei O-Atomen und vier N-Atomen insgesamt siebenfach koordiniert. Alle Atome besetzen bei diesem Strukturtypen die Wyckoff-Position 4*e* mit verschiedenen Koordinaten. Die Anionen liegen somit geordnet vor, können jedoch mit der Röntgenbeugungsmethode nicht unterschieden werden.



Abbildung 4.3 Röntgenbeugungsdiagramm der Probe 1 (gelbes β-TaON) mit den graphischen Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung.



Abbildung 4.4 Röntgenbeugungsdiagramm der Probe 2 (gelbes β-TaON) mit den graphischen Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung.

In erster Linie ist zu erkennen, dass beide Produkte phasenrein erhalten werden konnten. Anhand der blauen Differenzkurve des Röntgenbeugungsdiagrammes in Abbildung 4.3 ist zu erkennen, dass die Kristallstruktur von β -TaON aus der Probe 1 sehr gut verfeinert werden konnte. Infolgedessen ist die Übereinstimmung der experimentellen Daten mit dem Strukturmodell sehr gut. Im Gegensatz dazu gestaltete sich die Verfeinerung der Kristallstruktur der Probe 2 herausfordernd. Die Differenzkurve in Abbildung 4.4 macht deutlich, dass vor allem die Reflexe bei $2\theta = 29.2^{\circ}$ und 32.7° nicht gut angepasst werden konnten. Diese beiden Reflexe entsprechen den Millerschen Indizes ($\overline{111}$) und (111).

In Tabelle 4.4 sind ausgewählte numerische Ergebnisse beider Rietveld-Verfeinerungen zusammengefasst. Beim Vergleich der Werte der Probe 1 mit denen der Probe 2 wird deutlich, dass geringe, aber signifikante Unterschiede in den Gitterparametern und den Residualwerten vorhanden sind. Während für die Probe 1 ein Gütefaktor S von 1,20 erhalten wurde, liegt der Wert für die Probe 2 bei 2,16 – wodurch die schlechtere Qualität der Verfeinerung bestätigt wird.

	Probe 1	Probe 2
	Gelbes β-TaON	Gelbes β-TaON
Strukturtyp	Badd	eleyit
Kristallsystem	mone	oklin
Raumgruppe	$P2_{1}/c$ (Nr.14)
Diffraktometer	Panalytical	X'Pert PRO
Wellenlänge	154,06 pm,	154,44 pm
2θ -Bereich	5-80°	
Ζ	4	
<i>a</i> / pm	496,856(11)	496,62(3)
<i>b</i> / pm	503,664(11)	503,37(3)
<i>c</i> / pm	518,444(12)	518,23(3)
eta / °	99,6043(6)	99,6060(15)
$V / 10^{6} \text{ pm}^{3}$	127,847(4)	127,735(12)
R_{Bragg} / %	1,18	2,80
R_{wp} / %	3,12	5,34
R_{exp} / %	2,61	2,47
S	1,20	2,16

Tabelle 4.4Ausgewählte numerische Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung aus den
Röntgenbeugungsdaten der Probe 1 und Probe 2 (gelbes β-TaON).

In den Tabellen 4.5 und 4.6 sind die verfeinerten strukturellen Parameter der beiden Proben aufgeführt. Der Vergleich zwischen den beiden Proben ergibt, dass insbesondere die *x*-Koordinate der O-Atome und die *x*- und *y*-Koordinaten der N-Atome stark voneinander abweichen. Der Literaturwert für die *x*-Koordinate des O-Atoms auf der Wyckoff-Position 4*e* liegt bei $0,064(1)^{[41]}$. Demzufolge weicht bei der Probe 2 der Wert für die *x*-Koordinate sehr stark von diesem ab. Die *x,y,z*-Koordinaten des Ta-Atoms stimmen hingegen bei beiden Proben recht gut mit den aus der Literatur^[41] bekannten Koordinaten des Punktes (0,292(1);0,046(1);0,213(1)) überein. Diese Abweichungen bei der Probe 2 könnten darauf hindeuten, dass bei dieser Probe ein N/O-Ordnungsproblem vorliegt.

Es sei noch angemerkt, dass die Besetzungszahlen während der Verfeinerungen festgehalten werden mussten. Der Grund hierfür ist, dass die Besetzungszahlen schwach streuender Atome mit der Röntgenpulvermethode allgemein schlecht zu bestimmen sind und oft eine starke Korrelation mit den Debye-Waller-Faktoren aufweisen.

Tabelle 4.5Verfeinerte strukturelle Parameter der Probe 1 (gelbes β-TaON) aus den Röntgen-
beugungsdaten. Die Besetzungszahlen wurden nicht verfeinert.

Atom	Wyckoff	x	У	Z	$B_{\rm iso}$ / Å ²	Besetzung
Та	4 <i>e</i>	0,29187(9)	0,04496(8)	0,21469(10)	1,67(3)	1
0	4 <i>e</i>	0,0668(13)	0,3249(10)	0,3468(11)	2,2(2)	1
Ν	4 <i>e</i>	0,4381(15)	0,7521(11)	0,479(3)	1,7(2)	1

Tabelle 4.6

Verfeinerte strukturelle Parameter der Probe 2 (gelbes β-TaON) aus den Röntgenbeugungsdaten. Die Besetzungszahlen wurden nicht verfeinert.

Atom	Wyckoff	x	У	Z	$B_{\rm iso}$ / Å ²	Besetzung
Та	4 <i>e</i>	0,29243(18)	0,0453(16)	0,2156(2)	2,07(7)	1
0	4 <i>e</i>	0,034(3)	0,3283(18)	0,340(2)	1,8(3)	1
Ν	4 <i>e</i>	0,480(4)	0,714(2)	0,477(4)	3,3(4)	1

Eine mögliche Erklärung für das Auftreten der Probleme während der Verfeinerung der Anionenordnung sein. Bedingt durch sehr ähnliche Atomformfaktoren der Stickstoff- und Sauerstoff-Atome ist eine Unterscheidung dieser Elemente mit der Röntgenbeugungsmethode jedoch nicht möglich. Im Gegensatz zur Röntgenbeugungsmethode können mit der Neutronenbeugungsmethode die beiden Elemente Sauerstoff und Stickstoff aufgrund der $(b(O) = 5,805 \cdot 10^{-15} \text{ m}, \quad b(N) = 9,36 \cdot 10^{-15} \text{ m})$ unterschiedlichen Streulängen besser unterschieden werden. Aus diesem Grund wurden Neutronenbeugunsmessungen durchgeführt. Hierfür wurden jeweils 3 g der zu untersuchenden Proben synthetisiert. Die Beugungsdiagramme dieser Messungen sind mit den graphischen Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung in Abbildung 4.5 und 4.6 gezeigt. Anhand der Differenzkurve wird deutlich, dass die Kristallstruktur beider Proben problemlos verfeinert werden konnte.

Anhand der verfeinerten Parameter, die in Tabelle 4.7 gegenübergestellt sind, wird deutlich, dass bedeutende Unterschiede in Hinblick auf die Gitterparameter vorhanden sind. So unterscheiden sich der Gitterparameter *b* mit 503,603 pm (Probe 1) und 503,429 pm (Probe 2) und der Gitterparameter *c* mit 518,313 pm (Probe 1) und 518,108 pm (Probe 2) deutlich voneinander.

Der Vergleich der Gütefaktoren zeigt hingegen kaum Unterschiede. Interessanterweise wurden hinsichtlich der Atom-Positionen, die in Tabelle 4.8 und 4.9 aufgeführt sind, ebenso keine signifikanten Unterschiede zwischen den beiden Proben festgestellt. Die verfeinerten Koordinaten für das β -TaON der Probe 2 stimmen in diesem Fall im Gegensatz zu der Verfeinerung aus den Röntgenbeugungsdaten mit den Literaturwerten gut überein. Die Verfeinerung der Besetzungszahlen ergab ein geringes Anionendefizit für beide Proben, wobei für das β -TaON der Probe 1 das Verhältnis der Anionen (0,958/0,950) gleich ist. Für das β -TaON der Probe 2 wurde dagegen geringfügig mehr O als N (0,986/0,968) bestimmt. Die Tendenz, dass in der Probe mehr Sauerstoff als Stickstoff vorhanden ist, konnte auch anhand der Ergebnisse der N/O-Analyse beobachtet werden. Aus diesen Resultaten wird deutlich, dass entgegen der Vermutung einer möglichen N/O-Ordnung, kein signifikanter Unterschied zwischen den beiden Proben festgestellt werden kann.



Abbildung 4.5 Neutronenbeugungsdiagramm der Probe 1 (gelbes β-TaON) mit den graphischen Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung.



Abbildung 4.6 Neutronenbeugungsdiagramm der Probe 2 (gelbes β-TaON) mit den graphischen Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung.

	Probe 1	Probe 2
	gelbes β-TaON	gelbes β-TaON
Diffraktometer	SPO	DI
Wellenlänge	154,83	3 pm
2θ-Bereich	1-15	0°
<i>a</i> / pm	496,622(7)	496,546(8)
<i>b</i> / pm	503,603(7)	503,429(7)
<i>c</i> / pm	518,313(8)	518,108(9)
eta / °	99,5708(9)	99,5834(10)
$V / 10^{6} \mathrm{pm}^{3}$	127,826(3)	127,707(3)
R_{Bragg} / %	2,65	2,23
R_{wp} / %	3,27	3,18
R_{exp} / %	1,82	1,69
S	1,80	1,88

Tabelle 4.7	Ausgewählte	numerische	Ergebnisse	der	Rietveld-Verfeinerung	aus	den
	Neutronenbeug	gungsdaten der	Probe 1 und P	robe 2	(gelbes β-TaON).		

Tabelle 4.8Verfeinerte strukturelle Parameter aus den Neutronenbeugunsdaten für Probe 1 (gelbes
β-TaON).

Atom	Wyckoff	x	у	Z	Besetzung
Та	4 <i>e</i>	0,29302 (17)	0,0453 (2)	0,21538 (2)	1
Ο	4 <i>e</i>	0,0626 (2)	0,3271 (2)	0,3453 (2)	0,958 (4)
Ν	4 <i>e</i>	0,44380 (12)	0,7568 (2)	0,48016 (12)	0,950 (3)

Tabelle 4.9Verfeinerte strukturelle Parameter aus den Neutronenbeugunsdaten für Probe 2 (gelbes
β-TaON).

Atom	Wyckoff	x	у	Z	Besetzung
Та	4 <i>e</i>	0,2926 (2)	0,0452 (2)	0,2150 (2)	1
0	4 <i>e</i>	0,0623 (2)	0,3272 (2)	0,3454 (2)	0,986 (4)
Ν	4 <i>e</i>	0,44394 (13)	0,7567 (2)	0,47996 (12)	0,968 (4)

Angesichts der Tatsache, dass die Neutronenbeugungsuntersuchungen keine neuen Erkenntnisse bezüglich einer variierenden N/O-Ordnung erbrachten, wurde das Augenmerk erneut auf die Röntgenbeugungsmessungen gelenkt. Wie bereits oben erwähnt, traten bei der Verfeinerung der Kristallstruktur von β -TaON der Probe 2 hauptsächlich Unstimmigkeiten bei den Reflexen $2\theta = 29,2^{\circ}$ und $32,7^{\circ}$ auf. Um aufzuklären, ob es sich hierbei um ein Intensitätsproblem handelt, wurden die integralen Intensitäten und die Halbhöhenbreiten (FWHM) aller Reflexe durch eine strukturlose Profilanpassung bestimmt. Die erhaltenen Halbhöhenbreiten wurden in Abhängigkeit vom Beugungswinkel 2θ aufgetragen. Das resultierende Diagramm ist in Abbildung 4.7 dargestellt.



Abbildung 4.7 Halbhöhenbreiten (FWHM) in Abhängigkeit von 2θ für die Probe 1 und Probe 2 (gelbes β-TaON).

Zunächst fällt auf, dass die Halbhöhenbreiten der Reflexe der Probe 2 überwiegend höher liegen als die der Probe 1. Bei genauerer Betrachtung wird deutlich, dass bei einigen Reflexen kein großer Unterschied zwischen den Halbhöhenbreiten auftritt. Vor allem bei dem Reflex bei $2\theta = 32,7^{\circ}$ sind die Halbhöhenbreiten beider Proben nahezu identisch.

Die integralen Intensitäten beider Reflexe bei $2\theta = 29,2^{\circ}$ und $32,7^{\circ}$ und das Verhältnis der integralen Intensitäten sind der Tabelle 4.10 zu entnehmen. Dabei ist zu erkennen, dass die Halbhöhenbreiten der beiden Reflexe der Probe 1 sehr ähnliche Werte aufweisen. Im Gegensatz dazu ist bei der Probe 2 der erste größte Reflex bei $2\theta = 29,2^{\circ}$ mit einem Wert von

0,256° deutlich breiter als der zweite Reflex (0,197°). Da die Verhältnisse der integralen Intensitäten der beiden Reflexe kaum einen Unterschied zeigen, kann ein Intensitätsproblem als Grund für die Verfeinerungsprobleme bei der Probe 2 ausgeschlossen werden. Es liegt daher die Vermutung nahe, dass eine anisotrope Reflexverbreiterung ein möglicher Grund für die unzureichende Verfeinerung der Kristallstruktur der Probe 2 sein könnte. Diese Vermutung soll im Folgenden überprüft werden.

	Pro	be 1	Pro	be 2
2 heta / °	29,2	32,7	29,2	32,7
FWHM / °	0,194	0,190	0,256	0,197
Integrale Intensität / °	4324	3705	6116	5183
Verhältnis der integralen Intensitäten	1:0	0,86	1:0	0,85

Tabelle 4.10Halbhöhenbreiten (FWHM), integrale Intensitäten und das Verhältnis der integralen
Intensitäten der Probe 1 und Probe 2 (gelbes β-TaON).

Bei der erneuten Verfeinerung mit den Röntgenbeugungsdaten wurde das anisotrope Verbreiterungsmodel nach Stephens^[91] angewandt. Hierbei können im *FullProf*-Programm unter der Rubrik Mikrostruktur sowohl Kristallitgrößen- als auch Spannungseffekte berücksichtigt werden. Interessanterweise führte die Anwendung des Verbreiterungsmodels zu einer erheblichen Verbesserung der Verfeinerungsqualität. In Abbildung 4.8 sind die graphischen Ergebnisse dieser Verfeinerung dargestellt.

Die Gitterparameter und die Residualwerte mit und ohne Analyse der Mikrostruktur sind in Tabelle 4.11 gegenübergestellt. Der Vergleich der Gitterparameter zeigt geringfügige Unterschiede. Die Residualwerte nehmen hingegen signifikant ab. So ist der R_{wp} -Wert von 5,34 % auf 4,27 % gesunken, infolgedessen ist ebenfalls der S-Wert von 2,16 auf 1,73 gesunken.



- Abbildung 4.8Röntgenbeugungsdiagramm der Probe 2 (gelbes β-TaON) mit den graphischen
Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung nach der mikrostrukturellen Analyse.
Eingebettet: Rietveld-Verfeinerung ohne mikrostrukturelle Analyse.
- Tabelle 4.11Ausgewählte numerische Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung aus den
Röntgenbeugungsdaten der Probe 2 (gelbes β-TaON) mit und ohne mikrostrukturelle
Analyse.

	Probe 2 ohne mikrostruktureller Analyse	Probe 2 mit mikrostruktureller Analyse
<i>a</i> / pm	496,62(3)	496,497(8)
<i>b</i> / pm	503,38(3)	503,306(6)
<i>c</i> / pm	518,23(3)	518,117(8)
eta / °	99,6060(15)	99,6070(8)
$V/\cdot 10^6 \text{ pm}^3$	127,735(12)	127,656(3)
R _{Bragg} / %	2,80	4,35
R_{wp} / %	5,34	4,27
R_{exp} / %	2,47	2,47
S	2,16	1,73

Aus dem Vergleich der strukturellen Parameter (vgl. Tabelle 4.12 und Tabelle 4.13), die aus den Verfeinerungen mit und ohne mikrostrukturelle Analyse erhalten wurden, geht hervor, dass vor allem die Positionen der O- und N-Atome stark voneinander abweichen. Der signifikanteste Unterschied zwischen den beiden Verfeinerungen ist bei der x- und y-Koordinate der Stickstoff-Lage zu verzeichnen. Ebenso ist ein starker Unterschied bei der x-Koordinate der Sauerstoff-Lage zu beobachten. Während die x-Koordinate des O-Atoms aus der Verfeinerung mit Berücksichtigung der Mikrostruktur mit x = 0.061(2) ungefähr dem aus der Literatur bekannten Wert ($x(O) = 0.064(1)^{[37]}$) entspricht, weicht der Wert aus der Verfeinerung ohne mikrostrukturelle Analyse mit x = 0.034(3) signifikant von dem Literaturwert dem ab. Die x-Koordinate der Stickstoff-Lage weicht hingegen für beide Verfeinerungen deutlich von dem Literaturwert ($x(N) = 0,442(3)^{[37]}$) ab. Bei dem Vergleich der y-Koordinaten der Stickstoff-Lage kann festgestellt werden, dass der verfeinerte Wert aus der mikrostrukturellen Analyse ungefähr dem aus der Literatur ($y(N) = 0.753(3)^{[37]}$) entspricht. Diese Ergebnisse und die Berücksichtigung der Tatsache, dass die Differenzkurve der Verfeinerung wesentlich geringere Abweichungen zeigt, macht die signifikante Verbesserung der Verfeinerungsqualität deutlich.

Atom	Wyckoff	x	У	Z	$B_{\rm iso}$ / Å ²	Besetzung
Та	4 <i>e</i>	0,29243(18)	0,0453(16)	0,2156(2)	2,07(7)	1
0	4 <i>e</i>	0,034(3)	0,3283(18)	0,340(2)	1,8(3)	1
Ν	4 <i>e</i>	0,480(4)	0,714(2)	0,477(4)	3,3(4)	1

Tabelle 4.12Verfeinerte strukturelle Parameter der Probe 2 (gelbes β-TaON) ohne mikrostrukturelle
Analyse.

Tabelle 4.13Verfeinerte strukturelle Parameter der Probe 2 (gelbes β-TaON) mit mikrostruktureller
Analyse.

Atom	Wyckoff	x	у	Ζ	$B_{\rm iso}$ / Å ²	Besetzung
Та	4 <i>e</i>	0,29040(17)	0,04448(13)	0,21522(19)	0,73(2)	1
0	4 <i>e</i>	0,061(2)	0,3191(16)	0,3441(19)	0,1(2)	1
Ν	4 <i>e</i>	0,416 (3)	0,756(2)	0,490(4)	2,4(4)	1

Aus der Verfeinerung der Mikrostruktur mit dem anisotropen Verbreiterungsmodell nach Stephens resultieren zusätzlich anisotrope Verspannungsparameter. Diese sind in Tabelle 4.14 aufgelistet. Die Anzahl der möglichen unabhängigen Verspannungsparameter reduziert sich im Falle eines monoklinen Kristallsystems aufgrund von äquivalenten *hkl*-Reflexen von 15 auf neun.

Verspannungs- parameter	Wert
S_{400}	3,99(17)
S_{040}	0,83(5)
S_{004}	2,55(11)
S_{220}	3,9(3)
S_{202}	7,3(4)
S_{022}	4,8(3)
S_{121}	-6,5(5)
S_{301}	-3,9(4)
S_{103}	-1,2(4)

Tabelle 4.14Verfeinerte anisotrope Verspannungsparameter S_{HKL} (·10⁻⁴) aus der mikrostrukturellen
Analyse der Probe 2 (gelbes β-TaON).

Aus den gewonnenen Daten ließen sich zudem Differenz-Fourier-Karten erstellen, die wie in Abbildung 4.9 gezeigt ist, eine Darstellung der Mikroverspannung aus verschiedenen Ebenen ermöglichen. Darüber hinaus ist es mit dem *FullProf*-Programm möglich, eine dreidimensionale Verspannungsverteilung darstellen zu lassen. Diese ist in Abbildung 4.10 gezeigt. Eine wissenschaftliche Deutung der dabei entstehenden Form ist jedoch noch nicht möglich.



Abbildung 4.9 Differenz-Fourier-Karten zur Darstellung der Mikroverspannung einzelner Partikel der Probe 2 in den verschiedenen Ebenen. Werte steigen von blau über rot zu gelb.



Abbildung 4.10 Dreidimensionale Verspannungsverteilung im gelben β-TaON (Probe 2). Erstellt aus den Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung mit mikrostruktureller Analyse.

4.2.1.1 TEM-Analyse

Um ein besseres Verständnis für die vorliegenden Phänomene zu erlangen, wurden TEM-Untersuchungen an den zwei gelben β-TaON-Pulvern von Dr. Thomas Lunkenbein (Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft) in Kooperation mit Prof. M. Behrens (Universität Duisburg-Essen) durchgeführt. In Abbildung 4.11 sind die TEM-Aufnahmen der beiden Proben gezeigt. Links ist die Aufnahme der Probe 1 dargestellt, die keine Auffälligkeiten im Röntgenbeugungsdiagramm zeigte. Durch die Aufnahme wird klar, dass in dieser Probe die Atomanordnung periodisch ist und strukturelle Defekte ausgeschlossen werden können. In der Abbildung 4.11 rechts ist die Aufnahme der Probe 2 gezeigt. Hierbei wird ersichtlich, dass die Probe 2, deren Röntgenbeugungsdiagramm anisotrope Reflexverbreiterungen aufwies, eine große Anzahl von Defekten enthält. Diese Defekte wurden als Stapelfehler identifiziert. Bei den sogenannten Stapelfehlern handelt es sich um flächenhafte Kristallfehler, bei denen es zu einer Veränderung der Stapelfolge kommt. Gleichzeitig wird durch die Veränderung der Stapelfolge die Kristallitgröße beeinflusst. Da Stapelfehler die elektronischen Eigenschaften stark beeinflussen können, erweisen sich diese beiden Proben als gute Kandidaten zur Erforschung der Einflüsse struktureller Defekte hinsichtlich der photokatalytischen Aktivität.



Abbildung 4.11 TEM-Aufnahmen der gelben β-TaON-Pulver. Links: Probe 1. Rechts: Probe 2.

4.2.2 Gelbes β-TaON vs. grünes β-TaON

Ebenso wurde für das grüne β -TaON, das ebenfalls im Baddeleyit-Strukturtyp kristallisiert, eine Rietveld-Verfeinerung durchgeführt. In Abbildung 4.12 ist das Röntgenbeugungsdiagramm mit den Ergebnissen dieser Verfeinerung dargestellt. Anhand der graphischen Ergebnisse wird deutlich, dass die Übereinstimmung der experimentellen Daten mit denen des Strukturmodells zufriedenstellend ist.



Abbildung 4.12 Röntgenbeugungsdiagramm von grünem β-TaON mit den graphischen Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung.

Die Gegenüberstellung der Gitterparameter des gelben β -TaON (Probe 1) und des grünen β -TaON in Tabelle 4.15 zeigen geringe, aber dennoch nicht zu vernachlässigende Abweichungen voneinander. So variiert insbesondere der Gitterparameter *a*. Während für die Probe 1 ein Wert von 496,856 pm ermittelt wurde, resultierte für das grüne β -TaON ein kleinerer Wert von 496,577 pm. Hinsichtlich der Residualwerte ist kaum ein Unterschied zu verzeichnen.

	Gelbes β-TaON (Probe 1)	Grünes β-TaON
Strukturtyp	Bado	leleyit
Kristallsystem	mor	noklin
Raumgruppe	$P2_{1}/c$	(No.14)
Diffraktometer	Panalytical	X'Pert PRO
Wellenlänge	154,06 pm	, 154,44 pm
2θ -Bereich	5-	80°
Ζ		4
<i>a</i> / pm	496,856(11)	496,577(8)
<i>b</i> / pm	503,664(11)	503,594(8)
<i>c</i> / pm	518,444(12)	518,508(9)
eta / °	99,6043(6)	99,6492(5)
$V / 10^{6} \mathrm{pm}^{3}$	127,847(4)	127,831(4)
R_{Bragg} / %	1,18	1,05
R_{wp} / %	3,12	3,10
R_{exp} / %	2,61	2,51
S	1,20	1,24

Tabelle 4.15	Ausgewählte	numerische	Ergebnisse	der	Rietveld-Verfeinerung	des	gelben	β-ΤαΟΝ
	(Probe 1) und	l des grünen [β-TaON.					

Tabelle 4.16Verfeinerte strukturelle Parameter des gelben β-TaON (Probe 1) aus den
Röntgenbeugungsdaten.

Atom	Wyckoff	x	у	Z	$B_{\rm iso}$ / Å ²	Besetzung
Та	4 <i>e</i>	0,29187(9)	0,04496(8)	0,21469(10)	1,67(3)	1
0	4 <i>e</i>	0,0668(13)	0,3249(10)	0,3468(11)	2,2(2)	1
Ν	4 <i>e</i>	0,4381(15)	0,7521(11)	0,479(3)	1,7(2)	1

Tabelle 4.17Verfeinerte strukturelle Parameter des grünen β-TaON aus den Röntgenbeugungsdaten.

Atom	Wyckoff	x	У	Ζ	$B_{\rm iso}$ / Å ²	Besetzung
Та	4 <i>e</i>	0,29178(9)	0,04502(8)	0,21445(10)	1,80(2)	1
0	4 <i>e</i>	0,0628(13)	0,3283(10)	0,3449(11)	1,84(16)	1
Ν	4 <i>e</i>	0,4427(15)	0,7517(11)	0,4792(18)	1,5(2)	1

Im Gegensatz zu den beiden gelben β -TaON Proben, bei denen große Abweichungen in den Atom-Positionen (vgl. Tabelle 4.5 und 4.6) verzeichnet wurden, sind in Tabelle 4.16 und 4.17 zwischen dem gelben β -TaON und dem grünen β -TaON nur geringfügige Abweichungen zu erkennen. Diese Ergebnisse bestätigen ein weiteres Mal, dass die Unstimmigkeiten bei der Verfeinerung der Kristallstruktur des gelben β -TaON der Probe 2 aus der Nachbehandlung an Luft herrühren müssen.

4.2.3 Grünes β-TaON aus der Sol-Gel-Route vs. grünes β-TaON aus der Festkörperroute

Die Kristallstruktur von grünem β -TaON, welches über die Sol-Gel-Route synthetisiert wurde, wurde mittels Rietveld-Methode verfeinert und mit den Ergebnissen der Verfeinerung des grünen β -TaON aus der Festkörperroute verglichen. In Abbildung 4.13 ist das Röntgenbeugungsdiagramm des grünen β -TaON aus der Sol-Gel-Route mit den Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung dargestellt. Die zugehörigen numerischen Ergebnisse sind den Werten des grünen β -TaON aus der Festkörperroute in Tabelle 4.18 gegenübergestellt. Ferner sind in Tabelle 4.19 und Tabelle 4.20 die strukturellen Parameter aufgeführt und werden im Folgenden verglichen.



Abbildung 4.13 Röntgenbeugungsdiagramm von grünem β-TaON aus der Sol-Gel-Route mit den graphischen Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung.

	Grünes β-TaON	Grünes β-TaON
	Sol-Gel-Route	Festkörperroute
Strukturtyp	Badd	eleyit
Kristallsystem	mon	oklin
Raumgruppe	$P2_{1}/c$ ((Nr.14)
Diffraktometer	Panalytical	X'Pert PRO
Wellenlänge	154,06 pm	, 154,44 pm
2θ -Bereich	5-8	80°
Ζ		4
<i>a</i> / pm	496,594(14)	496,577(8)
<i>b</i> / pm	503,544(11)	503,594(8)
<i>c</i> / pm	518,334(12)	518,508(9)
eta / °	99,6077(7)	99,6492(5)
$V/\cdot 10^6 \text{ pm}^3$	127,795(6)	127,831(4)
R_{Bragg} / %	1,80	1,05
R_{wp} / %	3,48	3,10
R_{exp} / %	2,98	2,51
S	1,17	1,24
	,	,

Tabelle 4.18Ausgewählte numerische Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung aus den
Röntgenbeugungsdaten von über verschiedenen Syntheserouten erhaltenen grünen
β-TaON Proben.

Tabelle 4.19	Verfeinerte strukturelle	Parameter	des	grünen	β-TaON,	das	über	die	Sol-Gel-Route
	erhalten wurde.								

Atom	Wyckoff	x	У	Z	$B_{\rm iso}$ / Å ²	Besetzung
Та	4 <i>e</i>	0,29170(11)	0,04481(9)	0,21465(12)	1,46(3)	1
0	4 <i>e</i>	0,0680(15)	0,3213(11)	0,3447(13)	1,41(2)	1
N	4 <i>e</i>	0,4359(18)	0,7520(13)	0,481(2)	1,4(2)	1

Tabelle 4.20Verfeinerte strukturelle Parameter des grünen β-TaON, das über die Festkörperroute
erhalten wurde.

Atom	Wyckoff	x	У	Z	$B_{\rm iso}$ / Å ²	Besetzung
Та	4 <i>e</i>	0,29178(9)	0,04502(8)	0,21445(10)	1,80(2)	1
0	4 <i>e</i>	0,0628(13)	0,3283(10)	0,3449(11)	1,84(16)	1
Ν	4 <i>e</i>	0,4427(15)	0,7517(11)	0,4792(18)	1,5(2)	1

Der Vergleich zwischen den grünen β -TaON Proben, die über zwei verschiedene Syntheserouten erhalten wurden, zeigen nur sehr geringe Unterschiede in den Gitterparametern, den Elementarzellvolumina und den Atomkoordinaten. Lediglich bei dem Gitterparameter *c* und dem Winkel β ist eine etwas stärkere Abweichung (99,6077(7)° vs. 99,6492(5)°) zu beobachten. Hierbei muss erwähnt werden, dass in der Literatur verschiedene Werte für den Winkel β vorzufinden sind. Während Weishaupt und Strähle von einem Winkel von $\beta = 99,56(1)^{\circ[37]}$ berichten, haben die Neutronenbeugungsmessungen von Armytage und Fender einen Wert von $\beta = 99,640(7)^{\circ[41]}$ ergeben. Daher ist es in diesem Fall schwierig, eine Aussage zu treffen, welcher der experimentellen Daten eher der Literatur entsprechen.

4.2.4 Gelbes β-TaON aus der Sol-Gel-Route vs. gelbes β-TaON aus der Festkörperroute

Schließlich wurde das Röntgenbeugungsdiagramm von gelbem β -TaON aus der Sol-Gel-Route analysiert. In Abbildung 4.14 ist das Röntgenbeugungsdiagramm dieser Probe mit den graphischen Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung dargestellt. An dieser Stelle sei angeführt, dass dieses Produkt über die 2-Schritt-Synthese, wie in Abbildung 4.3 rechts gezeigt, aus grünem β -TaON synthetisiert wurde. Daher wurde dieses gelbe β -TaON mit der Probe 2 (gelbes β -TaON) aus der Festkörperroute verglichen. Die verfeinerten Gitterparameter und weitere ausgewählte numerische Ergebnisse beider Proben sind in Tabelle 4.21 gegenübergestellt. Die Angaben zu den verfeinerten strukturellen Parametern wie den Atomkoordinaten, den Auslenkungsparametern sowie den Besetzungszahlen sind in Tabelle 4.22 und Tabelle 4.23 aufgeführt.



Abbildung 4.14 Röntgenbeugungsdiagramm von gelbem β-TaON aus der Sol-Gel-Route mit den graphischen Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung.

	Gelbes β-TaON	Gelbes β -TaON (Probe 2)
	Sol-Gel-Route	Festkörperroute
Strukturtyp		Baddeleyit
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe	F	$P2_1/c$ (Nr.14)
Diffraktometer	Panaly	tical X'Pert PRO
Wellenlänge	154,0	6 pm, 154,44 pm
2θ –Bereich		5-80°
Ζ		4
<i>a</i> / pm	496,48(3)	496,62(3)
<i>b</i> / pm	503,39(3)	503,37(3)
<i>c</i> / pm	518,15(3)	518,23(3)
eta / °	90,5548(14)	90,6060(15)
$V/\cdot 10^6 \text{ pm}^3$	127,701(412	127,735(12)
R_{Bragg} / %	2,22	2,80
R_{wp} / %	4,19	5,34
R_{exp} / %	2,93	2,47
S	1,43	2,16

Tabelle 4.21Ausgewählte numerische Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen aus den
Röntgenbeugungsdaten der Sol-Gel-Probe und der Probe 2 (gelbes β-TaON).

Atom	Wyckoff	x	у	Z	$B_{\rm iso}$ / Å ²	Besetzung
Та	4 <i>e</i>	0,29237(15)	0,04500(13)	0,21522(16)	1,46(3)	1
0	4 <i>e</i>	0,049(2)	0,3264(15)	0,340(17)	1,41(2)	1
Ν	4 <i>e</i>	0,453(2)	0,7287(17)	0,483(3)	1,4(2)	1

Tabelle 4.22Verfeinerte strukturelle Parameter des gelben β-TaON, das über die Sol-Gel-Route
erhalten wurde.

Tabelle 4.23Verfeinerte strukturelle Parameter des gelben β-TaON, das über die Festkörperroute
erhalten wurde.

Atom	Wyckoff	x	У	Z	$B_{\rm iso}$ / Å ²	Besetzung
Та	4 <i>e</i>	0,29243(18)	0,0453(16)	0,2156(2)	2,07(7)	1
0	4 <i>e</i>	0,034(3)	0,3283(18)	0,340(2)	1,8(3)	1
Ν	4 <i>e</i>	0,480(4)	0,714(2)	0,477(4)	3,3(4)	1

Auch bei dieser Variante des gelben β -TaON, das über die Sol-Gel-Route in zwei Schritten erhalten wurde, sind bedingt durch die Nachbehandlung an Luft die Unstimmigkeiten im Röntgenbeugungsdiagramm, wie sie bereits von der Probe aus der Festkörperroute bekannt sind, zu erkennen. Hinsichtlich der Atomlagen können ebenso Ähnlichkeiten beobachtet werden. So ist beispielsweise der Wert für die *x*-Koordinate des O-Atoms in beiden Fällen kleiner als der aus der Literatur bekannte Wert ($x(O) = 0,064(1)^{[37]}$). Diese Resultate verdeutlichen, dass strukturell betrachtet zwischen den durch unterschiedliche Syntheserouten dargestellten Proben nur sehr geringe Unterschiede existieren.

4.2.5 γ -TaON und δ -TaON

Die Synthese und Charakterisierung des Polymorphs γ -TaON erfolgte durch Dr. Dominik Weber in Zusammenarbeit mit Dr. Alexander Schmidt (ehemals in der Arbeitsgruppe Prof. M. Lerch, Technische Universität Berlin). Die Verbindung wurde phasenrein dargestellt und kristallisiert im VO₂(B)-Strukturtyp (Raumgruppe *C*2/*m*) mit den Gitterparametern a = 1293,1(2) pm, b = 387,37(5) pm, c = 669,8(1) pm und $\beta = 107,442(6)^{\circ}$.^[48] Die Synthese und Charakterisierung des Polymorphs δ -TaON^[49] erfolgte durch Dipl.-Chem. Tobias Lüdtke (Arbeitsgruppe Prof. M. Lerch, Technische Universität Berlin). Die im Anatas-Strukturtyp (Raumgruppe *I*4₁/*amd*) kristallisierende Verbindung hat folgende Gitterparameter: *a* = 391,954(16) pm und *c* = 1011,32(5) pm. In Abbildung 4.15 sind die synthetisierten Pulver der beiden Verbindungen γ -TaON und δ -TaON gezeigt.



Abbildung 4.15 Pulverfarben der zu untersuchenden Verbindungen γ -TaON (links) und δ -TaON (rechts).

4.3 Vergleiche der optischen und photokatalytischen Eigenschaften

4.3.1 UV/Vis Messungen zur Bestimmung der Bandlücke

Zur Bestimmung der optischen Bandlücke wurden von allen Pulvern der ternären Tantaloxidnitride UV/Vis-Spektren der diffusen Reflexion von Dipl.-Chem. Rafael Zubrzycki (Arbeitsgruppe Prof. Ressler, Technische Universität Berlin) aufgenommen. Zur Bandlückenbestimmung wurde die Tauc-Auftragungsmethode sowohl für einen direkten als auch für einen indirekt erlaubten Übergang vorgenommen. Mit der Tauc-Auftragungsmethode kann durch die Auftragung von $[F(R_{\infty})hv]^{\frac{1}{n}}$ gegen die Photonenenergie hv die Bandlücke bestimmt werden. Dazu wird eine lineare Funktion der Kurve erstellt und aus der erhaltenen Gerade der Schnittpunkt mit der *x*-Achse bestimmt. Im Fall eines direkten Übergangs befindet sich das Minimum des Leitungsbandes bei demselben Wellenvektor wie das Maximum des Valenzbandes. Bei einem indirekten Übergang dagegen ist das Minimum des Wellenvektors verbunden.

4.3.1.1 Bandlücken der verschiedenen β-TaON-Proben

Zunächst wurden die Bandlückenenergien der verschiedenen β -TaON Proben untersucht und verglichen. Dazu ist in Abbildung 4.16 die Tauc-Auftragung für den indirekt erlaubten Übergang mit den UV/Vis-Spektren der diffusen Reflexion der Probe 1 (gelbes β -TaON), Probe 2 (gelbes β -TaON mit Defekten) und des grünen β -TaON dargestellt. In Abbildung 4.17 ist die Tauc-Auftragung dieser Proben für den direkt erlaubten Übergang dargestellt. Die aus diesen Auftragungen resultierenden Bandlückenenergien sind in Tabelle 4.24 gegenübergestellt. Die Ergebnisse der Bandlückenbestimmung ergaben für die Probe 1 eine indirekte Bandlückenenergie von 2,25 eV und eine direkte Bandlückenenergie von 2,67 eV. Dagegen resultierten für die Probe 2, die eine geringe Konzentration an Defekten enthält, eine indirekte Bandlückenenergie von 2,35 eV und eine direkte Bandlückenenergie vor. Die größere Bandlückenenergie der Probe 2 könnte in dem etwas größeren Gehalt an Sauerstoff begründet liegen.



Abbildung 4.16 Tauc-Auftragung der UV/Vis-Spektren der diffusen Reflexion der Probe 1, Probe 2 (gelbes β-TaON) und des grünen β-TaON zur Bestimmung der Bandlückenenergie des indirekt erlaubten Übergangs.



Abbildung 4.17 Tauc-Auftragung der UV/Vis-Spektren der diffusen Reflexion der Probe 1, Probe 2 (gelbes β-TaON) und des grünen β-TaON zur Bestimmung der Bandlückenenergie des direkt erlaubten Übergangs.



Abbildung 4.18 Normierte UV/Vis-Spektren der diffusen Reflexion des gelben β-TaON (Probe 1), des gelben β-TaON mit Defekten (Probe 2) und des grünen β-TaON (alle Produkte über die Festkörperroute synthetisiert).

Probe	E indirekte Bandlücke	E direkte Bandlücke
grünes β-TaON	2,09 eV	2,52 eV
Probe 1 (gelbes β-TaON)	2,25 eV	2,67 eV
Probe 2 (gelbes β-TaON)	2,35 eV	2,75 eV

Tabelle 4.24Aus der Tauc-Auftragung ermittelte indirekte und direkte Bandlückenenergien der
verschiedenen β-TaON-Proben.

Dieses Resultat wäre in Einklang mit dem in Kapitel 2.1.2 vorgestellten Phillips-van Vechten Modell^[25–28]. Eine andere Erklärung für den höheren Wert könnte auch in den Defekten im Kristallgitter zu suchen sein. Dennoch zeigen alle bestimmten Werte für das gelbe β -TaON eine sehr gute Übereinstimmung mit dem von Orhan *et al.*^[23] prognostizierten Bereich von 2,3 bis 2,8 eV. Für das grüne β -TaON wurden mit einer indirekten Bandlückenenergie von 2,09 eV und einer direkten Bandlückenenergie von 2,52 eV insgesamt etwas geringere Werte als für die gelben β -TaON Proben bestimmt.

Darüber hinaus sind in Abbildung 4.18 die normierten Reflexionsspektren der β -TaON Proben gezeigt. Durch die Normierung aller Spektren wird erkennbar, dass die Kurven der drei Proben einen sehr ähnlichen Verlauf haben. Aufgrund der Steilheit der Kurven kann auch die Brillanz der Pulverfarben erklärt werden. Es fällt allerdings auf, dass bei dem grünen β -TaON die Kurve bei niedrigen Energien und somit im langwelligen Bereich nicht auf Null fällt. Wie bereits in Kapitel 2.1.1.3 erwähnt, lässt dieses Verhalten vermuten, dass bei der grünen Probe Tantal in der Oxidationsstufe IV vorliegt. Aufgrund dieser Vermutung wurden Elektronenspinresonanz-Spektroskopie-Messungen von Dipl.-Chem. Jacqueline Priebe (Arbeitsgruppe Prof. A. Brückner, Leibniz-Institut für Katalyse e.V. Universität Rostock) durchgeführt. Die Auswertung dieser Messungen konnte diese These jedoch nicht belegen.

4.3.1.2 Bandlücken der verschiedenen TaON-Modifikationen

Weiterhin wurden UV/Vis-Reflexionsspektren der drei TaON-Modifikationen (β -, γ - und δ -TaON) aufgenommen und mit der Tauc-Methode aufgetragen. Der Vergleich dieser Spektren zeigt, dass je nach Modifikation unterschiedliche Bandlücken erhalten wurden. Die ermittelten indirekten und direkten Bandlückenenergien sind in Tabelle 4.25 aufgelistet. Wie aus der Abbildung 4.19 entnommen werden kann, hat gelbes β -TaON aus der Sol-Gel-Synthese von allen Modifikationen mit 2,37 eV die größte indirekte Bandlückenenergie.

Darauf folgt mit einer Bandlücke von 2,03 eV γ -TaON und mit 1,73 eV δ -TaON (Tabelle 4.25). Zudem wurden die direkten Bandlückenenergien der drei Verbindungen ermittelt. Die Tauc-Auftragung dazu ist in Abbildung 4.20 dargestellt.



Abbildung 4.19 Tauc-Auftragung der UV/Vis-Spektren der diffusen Reflexion vom gelben β-TaON (aus der Sol-Gel-Route), orangen γ-TaON und roten δ-TaON zur Bestimmung der Bandlückenenergie des indirekt erlaubten Übergangs.



Abbildung 4.20 Tauc-Auftragung der UV/Vis-Spektren der diffusen Reflexion vom gelben β-TaON (aus der Sol-Gel-Route), orangen γ-TaON und roten δ-TaON zur Bestimmung der Bandlückenenergie des direkt erlaubten Übergangs.

Probe	E indirekte Bandlücke	E direkte Bandlücke
β-TaON (gelb)	2,37 eV	2,74 eV
γ-TaON	2,03 eV	2,59 eV
δ-ΤαΟΝ	1,73 eV	2,06 eV

Tabelle 4.25Aus der Tauc-Auftragung ermittelten indirekten und direkten Bandlückenenergien von
gelbem β-TaON (aus der Sol-Gel-Route), orangem γ-TaON und rotem δ-TaON.

Die dichtefunktionaltheoretischen Untersuchungen von Fang *et al.* ergaben generell eine geringe Bandlückenenergie für β -TaON. Es wurde eine indirekte Bandlücke von 2.1 eV und eine direkte Bandlücke von 2.2 eV berechnet.^[21] Die von Orhan *et al.* durchgeführten DR-UV/Vis Untersuchungen zur Bestimmung der experimentellen Bandlücke resultierten in einer direkten Bandlücke von 2,4 eV für β -TaON.^[23] Somit stimmt der in dieser Arbeit bestimmte Wert mit 2,37 eV für β -TaON sehr gut mit dem Wert aus der Literatur überein.

Um den Verlauf der Kurven zu vergleichen, wurden die Spektren der verschiedenen TaON-Polymorphe normiert. Wie in Abbildung 4.21 zu erkennen ist, weisen die Kurven von β -TaON und δ -TaON einen ähnlich steilen Verlauf auf. Diese Eigenschaft spiegelt sich auch in der kräftigen Farbe dieser zwei Proben wider. Das γ -TaON dagegen zeigt einen nicht kontinuierlichen steilen Verlauf, welcher möglicherweise aus vorhandenen Defekten in der Kristallstruktur herrührt.

Anhand dieser Reihe von Messungen wird deutlich, dass obgleich die Zusammensetzung der Verbindungen nahezu identisch ist, signifikante Unterschiede in der Bandlückenenergie zustande kommen. Somit lässt sich festhalten, dass der Kristallstrukturtyp im ternären System Ta-O-N einen großen Einfluss auf die Bandlücke ausübt.



Abbildung 4.21 Normierte UV/Vis-Spektren der diffusen Reflexion von gelbem β-TaON (aus der Sol-Gel-Route), orangem γ-TaON und rotem δ-TaON.

4.3.2 Photokatalytische Untersuchungen

Die photokatalytischen Untersuchungen an den synthetisierten Pulvern wurden von Dipl.-Ing. Cyriac Massué (Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft) aus der Arbeitsgruppe von Prof. M. Behrens (Universität Duisburg-Essen) durchgeführt. Dazu wurden die im Zuge dieser Arbeit synthetisierten Pulver zur Bestimmung der Sauerstoffentwicklung (Photooxidation) im Silber-Test^[7] vermessen. Der schematische Aufbau des Silber-Tests ist in Abbildung 4.22 dargestellt. Alle Messungen erfolgten in einem geschlossenen System unter Ar-Atmosphäre. Für die Untersuchungen wurden jeweils 0,04 g der synthetisierten Verbindungen zu 50 mL destilliertem Wasser in einen 100 mL Dreihalsrundkolben gegeben. Danach wurden 0,085 g AgNO₃ als Opferreagenz und 0,03 g La₂O₃ zur Erhaltung des pH-Wertes von 7,5 in die Lösung gegeben. Anschließend wurde die Lösung für 10 min im Ultraschallbad behandelt und für 25 min mit Argon gespült. Die Bestrahlung der Lösung erfolgte 60 min lang mit einer Xenon-Halogenlampe mit einer Leistung von 150 W (KL 1500 HAL, SCHOTT), die nur Licht des sichtbaren Bereichs zulässt. Um die Reaktionslösung vor äußerem Licht zu schützen, wurde das Reaktionsgefäß mit einer Aluminiumfolie bedeckt. Die Analyse der Sauerstoff-Produktion erfolgte mit einem Massenspektrometer (QMS200 OmniStar, Pfeiffer). Die zugrundeliegende Reaktion bei der Photooxidation ist folgende:

$$4 \operatorname{Ag}^{+} + 2 \operatorname{H}_2 O \xrightarrow{\text{Katalysator}} 4 \operatorname{Ag} + \operatorname{O}_2 + 4 \operatorname{H}^{+}$$
(Gl. 4.1)



Abbildung 4.22 Schematischer Aufbau des Silber-Tests zur Bestimmung der Sauerstoffentwicklung (Photooxidation) mit Angaben zu den verwendeten Reagenzien.^[7,102]

Im Folgenden werden die Ergebnisse dieser Tests anhand von Vergleichsmessungen dargestellt. Dabei wird die Sauerstoffproduktion in Abhängigkeit von der Reaktionszeit aufgetragen. In Abbildung 4.23 ist die Vergleichsmessung zwischen dem verspannten und dem unverspannten β -TaON gezeigt. Darin ist zu erkennen, dass die Sauerstoffentwicklung mit der Reaktionszeit steigt. Der geringe Unterschied zwischen beiden Proben entwickelt sich nach einer Reaktionszeit von ca. 30 min. Nach einer einstündigen Reaktion ist die unverspannte Probe geringfügig aktiver als die verspannte. Hierbei scheinen die strukturellen Defekte einen nur geringfügig negativen Einfluss auf die Sauerstoffentwicklung zu haben, was an der geringen Konzentration der strukturellen Defekte liegen könnte.


Abbildung 4.23 Silber-Vergleichstest zur Bestimmung der Sauerstoffentwicklung der verspannten und unverspannten β-TaON-Probe.

Des Weiteren wurde die Sauerstoffentwicklung zwischen gelbem und grünem β -TaON verglichen. In Abbildung 4.24 ist das Ergebnis dieser Messung dargestellt. In diesem Fall ist gelbes β -TaON deutlich aktiver als grünes β -TaON. Die Sauerstoffentwicklung bei gelbem β -TaON ist dabei mehr als doppelt so hoch. Ein möglicher Grund für den Unterschied könnte darin liegen, dass grünes β -TaON möglicherweise Ta⁴⁺ enthält. Es wäre denkbar, dass dadurch entstandene Defekte als Rekombinationszentren zwischen photogenerierten Elektronen und Löchern agieren und die photokatalytische Aktivität senken könnten.^[6]



Abbildung 4.24 Silber-Vergleichstest zur Bestimmung der Sauerstoffentwicklung von gelbem und grünem β-TaON.

Zudem wurde ein Vergleichstest mit den drei verschiedenen Modifikationen der Verbindung TaON durchgeführt. Dazu wurde das aus der Festkörperroute synthetisierte β-TaON mit den Verbindungen γ -TaON und δ -TaON, welche aus der Sol-Gel-Route stammen, verglichen. Die in Abbildung 4.25 gezeigte Messung ergab, dass gelbes β -TaON deutlich aktiver ist als oranges γ -TaON. Die im Anatas-Strukturtyp kristallisierende Verbindung δ -TaON zeigte hingegen aus noch unerklärlichen Gründen keine Aktivität. Für den signifikanten Unterschied in den Aktivitäten der TaON-Modifikationen sind diverse Erklärungen denkbar. Eine Möglichkeit ist, dass die unterschiedlichen Syntheserouten den Unterschied in der Sauerstoffentwicklung hervorrufen. Oberflächen-Untersuchungen Rahmen der im Kooperation ergaben, dass γ -TaON eine höhere Oberfläche aufweist als gelbes β -TaON. Diese Beobachtung konnte allerdings nicht für das Sol-Gel-synthetisierte β-TaON gemacht werden. Stattdessen hatte diese Probe ebenso eine geringe Oberfläche.



Abbildung 4.25 Silber-Vergleichstest zur Bestimmung der Sauerstoffentwicklung von gelbem β-TaON und orangem γ-TaON. Für rotes δ-TaON konnte keine Aktivität beobachtet werden.

Infolgedessen kann nicht angenommen werden, dass die aus der Sol-Gel-Route stammenden Produkte grundsätzlich weniger aktiv sind. Daher muss der Unterschied auf eine andere Ursache zurückzuführen sein. Die Ergebnisse könnten darauf hindeuten, dass die strukturellen Eigenschaften der Materialien eine entscheidende Funktion einnehmen. Die Vermutung, dass der Kristallstrukturtyp die Aktivität in einem hohen Maß beeinflusst, liegt nahe.

5 Experimentelle Arbeiten und Ergebnisse zu quaternären Tantaloxidnitriden

5.1 Einführung

Ein weiteres Mittel des *Bandlücken-Engineering* ist die Synthese quaternärer Tantaloxidnitride, auf die im Folgenden eingegangen wird. In diesem Abschnitt soll der Einfluss der Kationensubstitution und der Variation des N/O-Verhältnisses in Hinblick auf die photokatalytische Aktivität untersucht werden. Daher sollen gezielt bereits bekannte Verbindungen synthetisiert sowie Versuche unternommen werden, neue Verbindungen darzustellen.

Das Einbringen von zusätzlichen Kationen, wie Mg²⁺ oder Sc³⁺, in die Verbindung TaON ermöglicht das gezielte Verändern der Position des Leitungsbandes und infolgedessen der optischen Eigenschaften dieses Materials. Die Kationensubstitution bewirkt gleichzeitig die Veränderung des N/O Verhältnisses, was wiederum dazu führen kann, dass der Kristallstrukturtyp geändert wird. Hinzu kommt, dass die Variation des N/O-Verhältnisses die Lage des Valenzbandes beeinflusst. Folglich lässt sich durch Variation des Kristallstrukturtyps und des N/O-Verhältnisses die optische Bandlücke für die Anwendung in der Photokatalyse einstellen. Generell lässt sich festhalten, dass für quaternäre Verbindungen die Möglichkeit zur N/O-Variation weitaus größer ist als für ternäre Verbindungen. Bislang sind im quaternären TaON-System folgende Oxidnitrid-Phasen bekannt:

- Sc_xTa_{1-x}(O,N)₂ Mg_xTa_{1-x}(O,N)₂ ^[103,104] Anatas- und Baddeleyit-Strukturtyp
- $Sc_xTa_{1-x}(O,N)_{1,5+x}$ ^[45,103] Bixbyit-Strukturtyp
- Sc_xTa_{3-x}(O,N)₅ ^[103] Anosovit- Strukturtyp

In diesem Teil der Arbeit sollen die bekannten Phasen mit der Anatasstruktur dargestellt werden. Darüber hinaus sollen Versuche zur Darstellung einer im Rutil-Strukturtyp kristallisierenden Verbindung im System Sc-Ta-O-N unternommen werden.

5.2 Synthese und Charakterisierung von Phasen mit Anatasstruktur

Zwei bekannte quaternäre Verbindungen auf der Basis von Tantaloxidnitrid – $Mg_{0,05}Ta_{0,95}O_{1,15}N_{0,85}$ und $Sc_{0,15}Ta_{0,85}O_{1,3}N_{0,7}$ – sollen auf ihre photokatalytische Aktivität geprüft und mit den ternären Verbindungen verglichen werden. Beide Verbindungen wurden erstmals von Schilling *et al.* synthetisiert und charakterisiert.^[103] Sowohl die Sc-dotierte als auch die Mg-dotierte Verbindung kristallisiert tetragonal im Anatas-Strukturtyp mit der Raumgruppe $I4_1/amd$ (Nr.141).^[104] Sie wurden jedoch hinsichtlich der Zusammenhänge zwischen Kristallstruktur, N/O-Verhältnis und photokatalytischer Aktivität noch nicht untersucht.

Es sei erwähnt, dass die Anatasstruktur nur wenige Anionenleerstellen toleriert und daher eine Variation hinsichtlich des N/O-Verhältnisses bei einer gegebenen Dotierungskonzentration nicht möglich ist. Die einzige Möglichkeit das N/O-Verhältnis zu variieren, besteht darin, die Dotierungskonzentration zu verändern.

5.2.1 Synthese

Die Synthese der quaternären Phasen erfolgte über die Sol-Gel-Route. Dazu wurden zunächst sowohl $Sc_{0,15}Ta_{0,85}O_{2,35}$ - als auch $Mg_{0,05}Ta_{0,95}O_{2,475}$ -Vorläufer hergestellt. Für die Tantal-Citrat-Lösung wurde TaCl₅ in der Ar-Glovebox in einen Dreihalskolben gegeben und dann unter Luftausschluss in einer Citronensäure-Ethanol-Lösung gelöst. Für die Scandium- und Magnesium-Citrat-Lösungen wurden jeweils Sc_2O_3 und $MgCl_2$ in einem Becherglas unter Erhitzen in Salzsäure gelöst. Nach Abkühlen der Lösungen wurden diese mit einer Citronensäure-Ethanol-Lösung versetzt. Im letzten Schritt wurde die Lösung in einen Maßkolben überführt und mit Ethanol aufgefüllt. Die Bestimmung der Kationen-Konzentration der jeweiligen Citrat-Lösungen erfolgte gravimetrisch.

Zur Darstellung der Sc_{0,15}Ta_{0,85}O_{2,35}- und Mg_{0,05}Ta_{0,95}O_{2,475}-Vorläufer wurden die jeweiligen Citrat-Lösungen in dem gewünschten stöchiometrischen Verhältnis in ein Becherglas gegeben. Zu dieser Lösung wurde dann Ethylenglycol (EG) ($n(EG) = 17 \cdot n(Kationen)$) hinzugefügt. Anschließend wurde das Gemisch unter Rühren solange erhitzt, bis sich ein Gel bildete. Das Gel wurde im nächsten Schritt aus dem Becherglas in einen Korundtiegel überführt und bei einer Temperatur von 500 °C für 16 h im Kammerofen an Luft calciniert. Die erhaltenen Vorläufer waren farblos und wurden röntgenographisch untersucht. Diese Untersuchung ergab, dass der Vorläufer röntgenamorph war.

Für die Synthese der beiden Verbindungen wurden die Vorläufer durch die Ammonolyse mit wasserdampfgesättigtem Ammoniak in den Rohröfen aus Korund im Ofen der Firma Reetz behandelt. Die genauen Synthesebedingungen mit Angaben zu den Temperaturen, der Haltezeiten, den Heizraten und den Volumenströmen des Reaktionsgases sind in Tabelle 5.1 aufgelistet. Das Abkühlen der beiden Proben erfolgte unter Stickstoff-Atmosphäre.

 $Tabelle 5.1 \qquad Synthesebedingungen mit Angaben zu der Temperatur, Haltezeit, Heizrate und den Volumenströmen des Reaktionsgases für die Verbindungen Mg_{0,05}Ta_{0,95}O_{1,15}N_{0,85}$ und Sc_{0,15}Ta_{0,85}O_{1,3}N_{0,7}.

Verbindung	Temperatur [°C]	Haltezeit [h]	Heizrate [K/h]	Ammoniak ^a - Volumenstrom [L/h]
$Mg_{0,05}Ta_{0,95}O_{1,15}N_{0,85}$	820	12	400	20
$Sc_{0,15}Ta_{0,85}O_{1,3}N_{0,7}$	820	12	400	20

5.2.2 Charakterisierung

Die nach der Ammonolyse erhaltenen dunkelorangen und orangen Pulver, die in Abbildung 5.1 zu sehen sind, wurden röntgenographisch untersucht. In beiden Fällen wurden phasenreine Produkte erhalten. Mittels N/O-Analyse und EDX-Analyse konnte zudem die Zusammensetzung der gewünschten Verbindungen $Mg_{0,05}Ta_{0,95}O_{1,15}N_{0,85}$ und $Sc_{0,15}Ta_{0,85}O_{1,3}N_{0,7}$ bestätigt werden. Im nächsten Schritt wurde die Kristallstruktur beider Verbindungen mit der Rietveld-Methode verfeinert.

^a Wasserdampfgesättigter Ammoniak



 $Abbildung \ 5.1 \quad Pulver \ der \ Verbindungen \ Mg_{0,05} Ta_{0,95} O_{1,15} N_{0,85} \ (links) \ und \ Sc_{0,15} Ta_{0,85} O_{1,3} N_{0,7} \ (rechts).$

In Abbildung 5.2 und 5.3 sind die Röntgenbeugungsdiagramme mit den graphischen Ergebnissen dieser Verfeinerungen dargestellt. Wie anhand der Differenzkurven und der Residualwerte aus der Tabelle 5.2 zu entnehmen ist, sind beide Verfeinerungen von guter Die der Kristallstruktur Oualität. Verfeinerung ergab für die Verbindung $Mg_{0.05}Ta_{0.95}O_{1.15}N_{0.85}$ Gitterparameter von a = 391,782(14) pm und c = 1011,09(4) pm. Daraus ergibt sich ein c/a-Verhältnis von 2,58, welches für im Anatas-Strukturtyp kristallisierende Verbindungen charakteristisch ist. Für die Verbindung Sc_{0.15}Ta_{0.85}O_{1.3}N_{0.7} wurden Gitterparameter von a = 392,101(17) pm und c = 1013,40(5) pm erhalten. Auch hier liegt das c/a-Verhältnis bei 2,58. Zudem stimmen die Gitterparameter, die in Tabelle 5.2 aufgeführt sind, mit den aus der Literatur bekannten Werten gut überein. Die Angaben zu den verfeinerten strukturellen Parametern wie den Atomkoordinaten, den Debye-Waller-Faktoren sowie den Besetzungszahlen der Atome sind in Tabelle 5.3 und 5.4 aufgeführt. In der Raumgruppe $I4_1/amd$ besetzen die Kationen die Wyckoff-Position 4b und die Anionen die Position 8e statistisch. Dabei sind beide Positionen vollständig besetzt.



Abbildung 5.2 Röntgenbeugungsdiagramm der Verbindung Mg_{0,05}Ta_{0,95}O_{1,15}N_{0,85} mit den graphischen Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung.



Abbildung 5.3 Röntgenbeugungsdiagramm der Verbindung Sc_{0,15}Ta_{0,85}O_{1,3}N_{0,7} mit den graphischen Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung.

	$Mg_{0,05}Ta_{0,95}O_{1,15}N_{0,85}$	Sc _{0,15} Ta _{0,85} O _{1,3} N _{0,7}		
Strukturtyp	Anat	as		
Kristallsystem	tetrage	onal		
Raumgruppe	$I4_1/amd$ (1)	Nr.141)		
Diffraktometer	Panalytical X	Pert PRO		
Wellenlänge	154,06 pm, 154,44 pm			
2θ -Bereich / °	5-80			
Ζ	4			
<i>a</i> / pm	391,782(14)	392,101(17)		
<i>c</i> / pm	1011,09(4)	1013,40(5)		
$V/10^{6} {\rm pm}^{3}$	155,195(10)	155,803(12)		
R_{Bragg} / %	1,22	1,35		
R_{wp} / %	3,77	3,74		
R _{exp} / %	2,48	2,43		
S	1,52	1,53		

Tabelle 5.2Ausgewählte numerische Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung der Mg- und Sc-dotierten
TaON-Proben.

Tabelle 5.3Verfeinerte strukturelle Parameter für Mg_{0,05}Ta_{0,95}O_{1,15}N_{0,85}.

Atom	Wyckoff	x	у	Z	$B_{\rm iso}$ / Å ²	Besetzung
Mg	4 <i>b</i>	0	0,25	0,375	2,05(3)	0,05
Та	4 <i>b</i>	0	0,25	0,375	2,05(3)	0,95
Ο	8 <i>e</i>	0	0,25	0,5811(4)	2,54(12)	0,575
Ν	8 <i>e</i>	0	0,25	0,5811(4)	2,54(12)	0,425

Tabelle 5.4

Verfeinerte strukturelle Parameter für Sc_{0,15}Ta_{0,85}O_{1,3}N_{0,7}.

-							
	Atom	Wyckoff	x	У	Z	$B_{\rm iso}$ / Å ²	Besetzung
	Sc	4 <i>b</i>	0	0,25	0,375	1,92(3)	0,15
	Та	4 <i>b</i>	0	0,25	0,375	1,92(3)	0,85
	0	8e	0	0,25	0,5788(3)	1,97(11)	0,65
	Ν	8e	0	0,25	0,5788(3)	1,97(11)	0,35

5.3 Neue Verbindung mit Rutilstruktur

Auf der Suche nach neuen effizienteren Materialien für die Photokatalyse wurden Versuche zur Darstellung einer neuen Verbindung im System Sc-Ta-O-N unternommen.

Der Einfluss der Kationensubstitution auf die Stabilität verschiedener Strukturen von TaON wurde mithilfe von quantenchemischen Rechnungen bereits untersucht.^[103,105] Die Untersuchungen erfolgten für $Sc_xTa_{1-x}O_{1+2x}N_{1-2x}$ mit einem Scandiumanteil von x = 0; 0,05; 0,10 und 0,15 und zeigen, dass für einen Anteil von $x \ge 0,05$ der Anatas- und Rutil-Strukturtyp gegenüber dem Baddeleyit-Typ energetisch bevorzugt sind. Bei diesen Untersuchungen wurde auch angedeutet, dass mit zunehmendem Scandiumanteil der Rutil-Strukturtyp stabilisiert werden könnte. Aufbauend auf diesen quantenchemischen Untersuchungen wurde daher versucht, eine neue im Rutil-Strukturtyp kristallisierende Verbindung im System Sc-Ta-O-N darzustellen.

Dabei wurde von einem amorphen Vorläufer mit einem Scandiumanteil von 33 Kationen-% ausgegangen. Im Folgenden wird die erfolgreiche Synthese erläutert und eine ausführliche Charakterisierung der erhaltenen Verbindung mit der Summerformel Sc_{0,33}Ta_{0,67}O_{1,67}N_{0,33} gegeben. Darüber hinaus werden gruppentheoretische Betrachtungen vorgenommen und erläutert.

5.3.1 Synthese

Die Synthese der neuen Verbindung erfolgte über die modifizierte Pechini-Route^[77]. Dafür musste zunächst ein Sc_{0,33}Ta_{0,67}O_{2,167}-Vorläufer hergestellt werden. Für diesen Vorläufer wurden als eine Scandium- und eine Tantal-Citrat-Lösung hergestellt. Für die Tantal-Citrat-Lösung wurden 25 g TaCl₅ in einen Dreihalskolben in der Ar-Glovebox gegeben. Danach wurde TaCl₅ unter Luftausschluss mit einer in Ethanol gelösten Citronensäure-Lösung gelöst. Für die Scandium-Citrat-Lösung hingegen wurde Sc₂O₃ unter Erhitzen in konz. HCl-Lösung gelöst und anschließend mit Ethanol aufgefüllt. Die Bestimmung der Kationen-Konzentration der jeweiligen Citrat-Lösungen erfolgte gravimetrisch.

Für den Sol-Gel-Prozess wurden beide Citrat-Lösungen in dem gewünschten stöchiometrischen Verhältnis in ein Becherglas gegeben. Im nächsten Schritt wurde zu dieser Lösung Ethylenglycol (n(EG) = 17n(Kationen)) gegeben. Das Gemisch wurde dann

schrittweise bis zur Bildung des Gels auf einer Heizplatte an Luft auf 200 °C erhitzt. Im letzten Schritt wurde die harzähnliche Masse aus dem Becherglas in einen Korundtiegel überführt und zur Calcinierung bei einer Temperatur von 500 °C für 16 h an Luft in einen Kammerofen gegeben. Der erhaltene Vorläufer war farblos und röntgenamorph.

Zur Nitridierung des $Sc_{0,33}Ta_{0,67}O_{2,167}$ -Vorläufers wurde der Ammonolyseschritt mit einem Ammoniak-Sauerstoff-Gemisch realisiert. Es wurden zahlreiche Versuche durchgeführt, bei denen verschiedene Parameter wie Temperatur, Haltezeit, Gasmischungsverhältnis und Calcinierungstemperatur verändert wurden. Dabei wurde die Temperatur zwischen 700 °C und 900 °C variiert. Zudem wurden Versuche mit Haltezeiten zwischen 1h und 16 h sowie Heizraten zwischen 200 K/h und 400 K/h durchgeführt. Auch die Ammoniak- und Sauerstoff-Gasvolumenströme (7,5 L/h – 20 L/h NH₃, 0,03 L/h – 0,3 L/h O₂) wurden stark verändert. Letztendlich führten die in der Tabelle 5.5 aufgeführten Bedingungen mit der höchsten Phasenreinheit zu der neuen im Rutil-Typ kristallisierenden Verbindung.

	-				_
_	Temperatur	Haltezeit	Heizrate	Ammoniak- Volumenstrom	Sauerstoff- Volumenstrom
	[°C]	[h]	[K/h]	[L/h]	[L/h]

 Tabelle 5.5
 Synthesebedingungen für die neue im Rutil-Typ kristallisierende Verbindung.

2

5.3.2 Charakterisierung

800

Nach der Ammonolyse des röntgenamorphen Vorläufers $Sc_{0,33}Ta_{0,67}O_{2,167}$ wurde ein gelbes Pulver erhalten. Die in zahlreichen Versuchen synthetisierten Proben wurden jeweils mittels Röntgenbeugung untersucht. Die neue im Rutil-Strukturtyp kristallisierende Phase konnte schließlich mit einem Phasenanteil von bis zu 90 m-% erhalten werden. Als Nebenphasen wurden ScTaO₄, Ta₂O₅ oder β-TaON identifiziert.^[106]

400

10

0,1

In Abbildung 5.4 ist ein Röntgenbeugungsdiagramm der Probe mit dem höchsten Phasenanteil mit den graphischen Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung zu sehen. Wie die numerischen Ergebnisse der Verfeinerung in Tabelle 5.6 zeigen, kristallisiert die Verbindung in der tetragonalen Raumgruppe $P4_2/mnm$ (Nr. 136) mit den Gitterparametern a = 475,70(2) pm und c = 312,78(2) pm. Damit liegt das c/a-Verhältnis wie in der Literatur^[58]

beschrieben ungefähr bei 0,66. Die erhaltenen Residualwerte $R_{wp} = 2,43$ %, $R_{exp} = 1,46$ %, $R_{Bragg} = 1,31$ % und S = 1,66 belegen die gute Übereinstimmung der gemessenen Daten mit dem prognostizierten Strukturmodell.



- Abbildung 5.4 Röntgenbeugungsdiagramm der neuen Phase im System Sc-Ta-O-N mit den graphischen Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung. Obere Bragg-Reflexlagen: Sc_{0,33}Ta_{0,67}O_{1,67}N_{0,33} im Rutil-Strukturtyp. Untere Bragg-Reflexlagen: ScTaO₄ im Wodginit-Strukturtyp.
- Tabelle 5.6Ausgewählte numerische Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung für die Verbindung
Sc_{0,33}Ta_{0,67}O_{1,67}N_{0,33}.

	Sc _{0,33} Ta _{0,67} O _{1,67} N _{0,33}
Strukturtyp	Rutil
Pulverfarbe	gelb
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	<i>P</i> 4 ₂ / <i>mnm</i> (Nr. 136)
Diffraktometer	Panalytical X'Pert PRO
Wellenlänge	154,06 pm, 154,44 pm
2θ -Bereich / °	5-120
Ζ	2
<i>a</i> / pm	475,70(2)
<i>c</i> / pm	312,78(2)
$V / 10^{6} \mathrm{pm}^{3}$	70,781(7)
R_{Bragg} / %	1,31
R_{wp} / %	2,43
R_{exp} / %	1,46
S	1,66

Als Nebenphase mit einem Phasenanteil von 10 m-% konnte ScTaO₄ (Wodginit-Strukturtyp) identifiziert werden. Da diese Phase allerdings nicht zufriedenstellend verfeinert werden konnte, erfolgte die Verfeinerung mit der sogenannten Le Bail Methode^[89,107], die auch als Profil-Anpassungsmethode bezeichnet wird. Diese Methode ist der Anpassung mit der Rietveld-Methode ähnlich, jedoch erfolgt sie ohne Verfeinerung der Atom-Parameter und mit einem konstanten Skalierungsfaktor.

Die Kationen Scandium und Tantal liegen im Rutil-Typ statistisch verteilt vor und besetzen die Wyckoff-Position 2*a* mit den Koordinaten (0,0,0). Sauerstoff und Stickstoff hingegen besetzen die Wyckoff-Position 4*f* mit den Koordinaten (*x*,*x*,0) und können mittels Röntgenbeugung nicht voneinander unterschieden werden. Die Debye-Waller-Faktoren B_{iso} mussten während der Verfeinerung fixiert werden. Dabei wurden die Werte der Kationen auf 0,7 Å² und die der Anionen auf 1,0 Å² festgesetzt. Die verfeinerten Atomkoordinaten und Atomparameter sind in Tabelle 5.7 aufgelistet. Die erhaltenen Besetzungszahlen bestätigten das Verhältnis von Scandium zu Tantal.

Atom	Wyckoff	x	у	Z	Besetzung
Sc	2 <i>a</i>	0	0	0	0,0412(12)
Та	2a	0	0	0	0,0843(12)

0,3252(5)

0,3252(5)

0

0,25

Tabelle 5.7Verfeinerte strukturelle Parameter für die Verbindung Sc_{0,33}Ta_{0,67}O_{1,67}N_{0,33}. B_{iso} wurde
für Sc und Ta auf 0.7 Å² und für O/N auf 1.0 Å² fixiert.

Bei der genaueren Betrachtung des in Abbildung 5.4 gezeigten Röntgenbeugungsdiagramms ist zu erkennen, dass Probleme bei der Rietveld-Verfeinerung aufgetreten sind. Ein Grund für dieses Problem könnte das Vorhandensein einer Rutil-Phase mit einer niedrigeren Symmetrie sein. Daher wurden Rietveld-Verfeinerungen mit allen bekannten Hettotypen und maximalen nicht-isomorphen Untergruppen (translationengleichen Untergruppen mit dem Index 2) vollzogen. Einige dieser Verfeinerungen werden im Kapitel 5.3.3 ausführlicher behandelt.

Da eine Verbreiterung der Reflexe erkennbar ist, wurden im nächsten Schritt die Halbhöhenbreiten der einzelnen Röntgenreflexe bestimmt. Die Bestimmung erfolgte über eine strukturlose Profilanpassung mithilfe des *STOE WinXPOW* Programms. Die ermittelten

O/N

4f

Halbhöhenbreiten sind in Tabelle 5.8 aufgeführt. Dabei fällt auf, dass starke Unterschiede zwischen den Halbhöhenbreiten der Hauptreflexe vorhanden sind. Des Weiteren wurden mit der Scherrer-Gleichung^[85] die Kristallitgrößen berechnet. Es wurden Kristallitgrößen von ca. 12 bis 22 nm erhalten. Zusammen mit dem Verteilungsdiagramm in Abbildung 5.5 kann entnommen werden, dass es einen Zusammenhang zwischen der Reflexverbreiterung und den *hkl*-Werten gibt. Für l = 3 (ungerade Zahl) sind die Halbhöhenbreiten deutlich größer als für l = 0.

Als mögliche Erklärung für die Ursache der Reflexverbreiterung kann das Vorhandensein von kristallographischen Scherebenen gesehen werden.

Tabelle 5.8Halbhöhenbreiten (FWHM), berechnete Kristallitgröße und integrale Intensitäten der
Hauptreflexe mit den dazugehörigen *hkl*-Werten.

2 <i>θ</i> / °	FWHM / °	h	k	l	Kristallitgröße*/ nm	Integrale Intensität
26,46	0,58	1	1	0	15,63	8043
34,77	0,74	1	0	3	12,49	6191
37,77	0,45	2	0	0	20,73	2106
52,27	0,72	2	1	3	13,65	5973
54,49	0,45	2	2	0	22,06	1579
66,28	0,87	3	0	3	12,11	1670

^{*} berechnet nach der Scherrer-Gleichung mit dem Scherrer-Faktor K = 1



Abbildung 5.5 Verteilung der Halbhöhenbreiten der Hauptreflexe von $Sc_{0,33}Ta_{0,67}O_{1,67}N_{0,33}$ in Abhängigkeit vom Beugungswinkel 2 θ . In Klammern sind die dazugehörigen *hkl*-Werte angegeben.



Abbildung 5.6 Röntgenbeugungsdiagramm der neuen Phase im System Sc-Ta-O-N nach Anwendung der Mikrostruktur-Analyse mit den graphischen Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung. Obere Bragg-Reflexlagen: $Sc_{0,33}Ta_{0,67}O_{1,67}N_{0,33}$ im Rutil-Strukturtyp. Untere Bragg-Reflexlagen: $ScTaO_4$ im Wodginit-Strukturtyp.

In Abbildung 5.6 ist das Röntgenbeugungsdiagramm nach Anwendung der Mikrostruktur-Analyse gezeigt. Anhand der Differenzkurve wird deutlich, dass die Übereinstimmung der Daten mit dem Strukturmodell verbessert werden konnte.

Die Elementaranalyse mittels Heißgasextraktion ergab für Stickstoff einen Wert von 17,3 m-% und für Sauerstoff 1,92 m-%. Zur Berechnung des N/O-Verhältnisses müssen der geringe Anteil an der Nebenphase und der amorphe Anteil, der in Abbildung 5.6 deutlich zu erkennen ist, mitberücksichtigt werden. Durch weitere Ammonolyseversuche konnte nachgewiesen werden, dass weder ScTaO₄ noch der amorphe Anteil signifikante Mengen an Stickstoff enthalten. Die Analyse mittels EDX ergab für das Sc/Ta-Verhältnis folgende Werte: 6,4 at-% Sc und 13,0 at-% Ta, was einem Sc/Ta-Verhältnis von ungefähr 0,5 entspricht. Die aus der Rietveld-Verfeinerung erhaltenen Besetzungszahlen für die Rutil-Phase ergaben ebenfalls ein Sc/Ta-Verhältnis von 0,5. Zudem kann über die gelbe Farbe des Pulvers die Existenz größerer Mengen an reduziertem Tantal ausgeschlossen werden. Unter Berücksichtigung dieser Resultate und Hinzunahme der Nebenphasen mit einem Anteil von 30 m-% (kristallin und amorph) bestehend aus "Sc₂O₃·2 Ta₂O₅" ist die erhaltene Menge an Sauerstoff und Stickstoff (17,3 m-% O; 1,92 m-% N) in sehr guter Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Werten für eine Verbindung mit der Zusammensetzung ScTa₂O₅N.

Ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur von ScTa₂O₅N ist in Abbildung 5.7 dargestellt. Dabei sind die Kationen von sechs Anionen oktaedrisch koordiniert. Zu erkennen sind die kantenverknüpften Ketten der Sc/Ta(O,N)₆-Oktaeder entlang der *c*-Achse. Zusätzlich ist in Abbildung 5.8 das Koordinationspolyeder mit den interatomaren Sc/Ta-O/N-Bindungsabständen zu sehen, die mittels Rietveld-Verfeinerung ermittelt wurden. Die interatomaren Abstände liegen bei 200,2 pm und 211,8 pm und stimmen mit den aus der Literatur bekannten Werten für den Rutil-Strukturtyp gut überein.^[108]



Abbildung 5.7 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Sc_{0,33}Ta_{0,67}O_{1,67}N_{0,33} mit Elementarzelle und Koordinationspolyedern.



Abbildung 5.8 Koordinationspolyeder und interatomare Bindungsabstände (in pm) der im Rutil-Typ kristallisierenden Verbindung $Sc_{0,33}Ta_{0,67}O_{1,67}N_{0,33}$.

Zudem wurden im Rahmen der Kooperation SEM-Untersuchungen von Martin Rohloff (Arbeitsgruppe Prof. A. Fischer, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg) durchgeführt. Die in Abbildung 5.9 dargestellte SEM-Aufnahme zeigt in geringerer Vergrößerung ein Ausschnitt aus einem Pulver-Partikel. Anhand der starken Vergrößerung wird hingegen die homogen mesoporöse Struktur sichtbar.



Abbildung 5.9 SEM-Aufnahme des Pulvers, das die Verbindung Sc_{0,33}Ta_{0,67}O_{1,67}N_{0,33} enthält. Mit geringer Vergrößerung ist ein Ausschnitt aus einem Pulver-Partikel gezeigt. Bei starker Vergrößerung ist die poröse Struktur.

5.3.3 Gruppentheoretische Betrachtung

Mit dem Ziel, eine bessere Übereinstimmung zwischen gemessenen Daten und Strukturmodell bei der Rietveld-Verfeinerung der Kristallstruktur der neuen Verbindung $Sc_{0,33}Ta_{0,67}O_{1,67}N_{0,33}$ durch Einbeziehung einer möglicherweise vorhandenen Symmetrieerniedrigung zu erhalten, wurden Gruppe-Untergruppe-Beziehungen aufgestellt. Mithilfe der *International Tables Vol.* $A^{[65]}$ und dem *Bilbao Crystallographic Server*^[66–68] wurden zunächst alle möglichen Hettotypen und alle maximalen nicht-isomorphen Untergruppen für die Raumgruppe $P4_2/mnm$ abgeleitet. Eine Liste der möglichen maximalen Untergruppen ist in der nachstehenden Tabelle 5.9 gezeigt. Durch den Symmetrieabbau erfolgt der Übergang aus einer höhersymmetrischen Raumgruppe in die niedersymmetrische Raumgruppe, wobei auf mögliche notwendige Zellentransformationen geachtet wurde.

Es wurden zahlreiche Verfeinerungen sowohl mit den nicht-isomorphen als auch mit der isomorphen Untergruppe vom Index 3 (*i*3) durchgeführt, von denen einige im Folgenden behandelt und diskutiert werden.

Raumgruppen-	Hermann-Mauguin-	Index der	Kationen-
Nummer	Symbol	Symmetriereduktion	ordnung
58	Pnnm	2	
65	Cmmm	2	möglich
84	$P4_{2}/m$	2	
94	$P4_{2}2_{1}2$	2	
102	$P4_2nm$	2	
113	$P4 2_1 m$	2	
118	P4 n2	2	
136	$P4_2/mnm$	3	möglich
136	$P4_2/mnm$	5	
136	$P4_2/mnm$	7	
136	$P4_2/mnm$	9	möglich

Tabelle 5.9Liste der maximalen Untergruppen für die Raumgruppe P42/mnm (Nr. 136) mit
Raumgruppennummer, Hermann-Mauguin-Symbol, Index des Übergangs und möglicher
Kationenordnung.

Im Rutil-Strukturtyp mit der Raumgruppe $P4_2/m2_1/n2/m$ besetzt das Kation nur die Wyckoff-Position 2a, während die Anionen die Positionen 4f besetzen. Im Falle einer Verbindung mit zwei verschiedenen Kationensorten besetzen die Kationen diese Atomlage somit statistisch. Bei einer im Rutil-Typ kristallisierenden Verbindung ist der am häufigsten vorkommende Fall einer Kationenordnung der Trirutil-Typ.^[109] Bei diesem Typ werden die zwei Kationensorten auf die zwei nicht-äquivalenten Positionen 2a und 4e verteilt. Die Verbindung kristallisiert im selben Raumgruppentyp und hat somit das gleiche Symbol ($P4_2/m2_1/n2/m$) wie der Rutil-Typ. In Abbildung 5.10 ist die kristallographische Beziehung zwischen dem Rutil-Typ und dem Trirutil-Typ dargestellt. Es ist zu erkennen, dass beim Trirutil-Typ eine Vergrößerung der Elementarzelle vorliegt, bei der der Gitterparameter c verdreifacht wird. Die Verdreifachung des Translationsvektors in Richtung c führt dazu, dass die Anzahl der Symmetrieoperationen des Trirutils 1/3 geringer ist als im Rutil. Die Raumgruppe des Trirutil-Typs stellt somit eine isomorphe Untergruppe der Raumgruppe des Rutil-Typs vom Index 3 dar. Der Strukturtyp des Trirutils ist die Verbindung ZnSb₂O₆.^[110] Die Verfeinerungen mit dem Trirutil-Typ wurden mit verschiedenen Modellen durchgeführt. In den nachstehenden Tabellen 5.10 bis 5.12 sind die resultierenden strukturellen Parameter einige der Verfeinerungen mit dem Trirutil-Typ aufgeführt.



- Abbildung 5.10 Kristallographische Beziehung zwischen Rutil-Typ und Trirutil-Typ. Die Raumgruppe des Trirutils ist eine isomorphe Untergruppe des Rutil-Typs, die sich durch eine Verdreifachung des Gitterparameters *c* ergibt. Der Raumgruppentyp ist derselbe wie für Rutil (*P*4₂/*m* 2₁/*n* 2/*m*), wobei die Kationen in geordneter Form vorliegen.
- Tabelle 5.10Verfeinerte strukturelle Parameter der Verbindung Sc0,33Ta0,67O1,67N0,33 im Trirutil-Typ
mit geordneter Verteilung der Kationen Sc und Ta.

Atom	Wyckoff	x	У	Z	$B_{\rm iso}$ / Å ²	Besetzung
Sc	2a	0	0	0	0,7 ^a	0,125
Та	4 <i>e</i>	0	0	0,3236(6)	0,7 ^a	0,250
01	4 <i>f</i>	0,312	0,312	0	1,0 ^b	0,250
O2	8 <i>j</i>	0,308	0,308	0,330	1,0 ^b	0,500
S	2,18					

R_{wp}	3,18
R_{exp}	1,46
R _{Bragg}	3,36

 $^{^{}a,b}$ Die isotropen Auslenkungsparameter B_{iso} wurden mittels Beschränkung (constraint) auf denselben Wert verfeinert.

Atom	Wyckoff	x	У	Ζ	$B_{\rm iso}$ / Å ²	Besetzung
Tal	2a	0	0	0	0,7 ^a	0,125
Sc	4 <i>e</i>	0	0	0,3381(5)	0,7 ^a	0,125
Ta2	4 <i>e</i>	0	0	0,3381(5)	0,7 ^a	0,125
01	4 <i>f</i>	0,312	0,312	0	1,0 ^b	0,250
O2	8 <i>j</i>	0,308	0,308	0,330	1,0 ^b	0,500

Tabelle 5.11Verfeinerte strukturelle Parameter der Verbindung Sc0,33Ta0,67O1,67N0,33 im Trirutil-Typ
mit geordneter Verteilung der Kationen Sc und Ta.

S	2,17
R_{wp}	3,17
R_{exp}	1,46
R _{Bragg}	3,16

Tabelle 5.12Verfeinerte strukturelle Parameter der Verbindung Sc0,33Ta0,67O1,67N0,33 im Trirutil-Typ
mit statistischer Verteilung der Kationen Sc und Ta.

Atom	Wyckoff	x	У	Ζ	$B_{\rm iso}$ / Å ²	Besetzung
Sc1	2a	0	0	0	0,7 ^a	0,042
Ta1	2a	0	0	0	0,7 ^a	0,083
Sc2	4 <i>e</i>	0	0	0,3239(6)	0,7 ^a	0,083
Ta2	4 <i>e</i>	0	0	0,3239(6)	0,7 ^a	0,167
01	4 <i>f</i>	0,312	0,312	0	1,0 ^b	0,250
O2	8 <i>j</i>	0,308	0,308	0,330	1,0 ^b	0,500

S	2,09
R_{wp}	3,05
R_{exp}	1,46
R _{Bragg}	2,98

^{a,b} Die isotropen Auslenkungsparameter B_{iso} wurden mittels Beschränkung (constraint) auf denselben Wert verfeinert.

Die resultierenden Gütefaktoren zeigen, dass zwischen den Verfeinerungen mit geordneter und statistischer Verteilung keine signifikanten Unterschiede zu verzeichnen sind. Mit einem Gütefaktor *S* von 2,09 (Tabelle 5.12) wurde bei der Verfeinerung mit einer statistischen Verteilung der Kationen Sc und Ta der geringste Wert mit der Raumgruppe des Trirutils erhalten. Die geordneten Verteilungen der Kationen führten mit Gütefaktoren von 2,17 und 2,18 zu geringfügig schlechteren Übereinstimmungen zwischen experimentellen Daten und Strukturmodell. Verglichen mit dem Gütefaktor aus der Verfeinerung mit der Raumgruppe des Rutils (Tabelle 5.6) führte die Verfeinerung mit der isomorphen Untergruppe zu keiner besseren Übereinstimmung. Daher wurde weiterhin die höchstsymmetrische Variante, die Raumgruppe des Rutils – $P4_2/mnm$ – als Kristallstrukturtyp gewählt.

5.4 Synthese und Charakterisierung von Phasen mit Bixbyitstruktur

Wie bereits in Kapitel 5.1 erwähnt, kann mit quaternären Verbindungen das Konzept zum *Bandlücken-Engineering* erweitert werden. Die Phasen mit Bixbyitstruktur eignen sich dabei aufgrund ihrer strukturellen Eigenschaften (Kapitel 2.2.3) besonders gut für die Untersuchung des Einflusses des N/O-Verhältnisses auf die photokatalytischen Eigenschaften. In Hinblick auf das *Bandlücken-Engineering* ist der Vorteil dieses Strukturtyps, dass die Verbindungen theoretisch mit Zusammensetzungen zwischen A_2X_3 und AX_2 auftreten können und dadurch eine breite Variation des N/O-Verhältnisses innerhalb einer Phase bei gleich bleibender Dotierungskonzentration möglich ist.

Ziel der Versuche war, sowohl stickstoffreiche als auch stickstoffarme Verbindungen mit gleichbleibender Dotierkonzentration zu erhalten, um den Einfluss des N/O-Verhältnisses auf die Bandlücke und photokatalytische Aktivität zu klären. Im Fokus dieses Kapitels steht daher die Optimierung der Anionenzusammensetzung der Phasen mit Bixbyitstruktur im System Sc-Ta-O-N. Dabei gilt für das System Sc-Ta-O-N folgende Summenformel:

$$Sc_aT_{1-a}O_xN_y\Box_z$$
 $a = 0,33 - 1; x + y + z = 2; x + y = 1,5 - 2,0$

Durch die gezielte Einstellung der Syntheseparameter sollte versucht werden, für die Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $Sc_{0,5}Ta_{0,5}(O,N)_{1,5+x}$ und $Sc_{0,67}Ta_{0,33}(O,N)_{1,5+x}$ die Anionenzusammensetzung zu variieren. Im Folgenden werden die Synthese sowie die strukturelle Charakterisierung dieser Phasen erläutert.

5.4.1 Synthese

Die Synthese der Oxidnitride erfolgte mit den aus der Sol-Gel-Route erhaltenen röntgenamorphen $Sc_{0,5}Ta_{0,5}O_2$ - und $Sc_{0,67}Ta_{0,33}O_{1,83}$ -Vorläufer. Für den Sol-Gel-Prozess wurden die Sc- und Ta-Citrat-Lösungen in dem gewünschten Volumenverhältnis (stöchiometrisches Verhältnis Sc:Ta = 1:1 und Sc:Ta = 2:1) in ein Becherglas gegeben und mit Ethylenglycol (n(EG) = 17n(Kationen)) vermischt. Das Gemisch wurde unter Rühren bis zur Bildung des Gels auf einer Heizplatte auf 200 °C an Luft erhitzt. Anschließend wurde das Gel aus dem Becherglas in einen Korundtiegel überführt und zur Calcinierung bei einer Temperatur von 500 °C für 16 h in einen Kammerofen an Luft gegeben. Die erhaltenen Vorläufer waren farblos und röntgenamorph.

Nach Erhalt der röntgenamorphen Vorläufer wurde eine Reihe von Ammonolyse-Versuchen durchgeführt. Es wurde eine Reihe von Versuchen durchgeführt, bei denen der Ammaniakvolumenstrom zwischen 5 L/h und 25 L/h variiert wurde, wobei mit 25 L/h NH₃ der maximale Volumenstrom der Apparatur erreicht war. Während die Temperaturen zwischen 650 °C und 1000 °C variiert wurden, betrug die Haltezeit 12h. Alle Proben wurden in den mit der Gasschnellzufuhr ausgestatteten Ammonolyseöfen synthetisiert.

5.4.2 Charakterisierung

Die nach der Ammonolyse erhaltenen Pulver zeigen ein weitreichendes Farbspektrum im Bereich von hellbraun bis dunkelbraun sowie grün. In Abbildung 5.11 sind beispielhaft drei dieser Produkte gezeigt. Es wird vermutet, dass die Farbe der Pulver aufgrund von Defekten zustande kommt. Die Versuche, die synthetisierten Pulver durch eine thermische Nachbehandlung an Luft farblich zu gelb bis rot zu verändern, sind nicht gelungen. Die Nachbehandlungen führten lediglich zu weißen Pulvern.



Nach der Synthese wurden zunächst die Röntgenbeugungsdiagramme der Produkte ausgewertet. Die Auswertung der Beugungsdiagramme der synthetisierten Produkte ergab, dass die Verbindungen im Bixbyit-Strukturtyp in der Raumgruppe $Ia\overline{3}$ kristallisieren. Anschließend wurden die Pulver mittels N/O-Analyse und RFA charakterisiert. Die RFA-Messungen bestätigten die Kationenzusammensetzung der beiden Vorläufer. Die Ergebnisse der N/O-Analyse mit den ermittelten Zusammensetzungen für die Verbindungen der Phasen Sc_{0,5}Ta_{0,5}(O,N)_{1,5+x} und Sc_{0,67}Ta_{0,33}(O,N)_{1,5+x} sind in den Tabellen 5.13 und 5.14 aufgeführt.

-				
	O / m-%	N / m-%	N / Anionen-%	Zusammensetzung
AX _{1,50}	5,81	10,48	64,3	Sc _{0,5} Ta _{0,5} O _{0,49} N _{1,01}
AX _{1,52}	6,66	9,93	59,9	Sc _{0,5} Ta _{0,5} O _{0,56} N _{0,96}
AX _{1,53}	6,96	9,71	58,2	Sc _{0,5} Ta _{0,5} O _{0,59} N _{0,94}
AX _{1,55}	7,42	9,48	56,0	Sc _{0,5} Ta _{0,5} O _{0,63} N _{0,92}
AX _{1,60}	9,11	8,39	47,9	$Sc_{0,5}Ta_{0,5}O_{0,78}N_{0,82}$
AX _{1,61}	9,80	7,86	44,5	Sc _{0,5} Ta _{0,5} O _{0,84} N _{0,77}
AX _{1,68}	11,55	6,88	37,4	Sc _{0,5} Ta _{0,5} O _{1,00} N _{0,68}

Tabelle 5.13Ergebnisse der N/O-Analyse und die dazu ermittelte Zusammensetzung der Phasen mit
Bixbyitstruktur mit der allgemeinen Zusammensetzung Sc_{0,5}Ta_{0,5}O_xN_y.

	O / m-%	N / m-%	N / Anionen-%	Zusammensetzung
AX _{1,50}	10,87	8,99	45,3	Sc _{0,67} Ta _{0,33} O _{0,77} N _{0,73}
AX _{1,50}	11,90	8,18	40,7	$Sc_{0,67}Ta_{0,33}O_{0,84}N_{0,66}$
AX _{1,52}	12,5	7,88	38,7	$Sc_{0,67}Ta_{0,33}O_{0,88}N_{0,64}$
AX _{1,53}	12,71	7,71	37,8	$Sc_{0,67}Ta_{0,33}O_{0,90}N_{0,62}$
AX _{1,54}	12,97	7,60	36,9	$Sc_{0,67}Ta_{0,33}O_{0,92}N_{0,62}$
AX _{1,54}	13,1	7,46	36,2	$Sc_{0,67}Ta_{0,33}O_{0,93}N_{0,61}$
AX _{1,55}	13,3	7,34	35,6	$Sc_{0,67}Ta_{0,33}O_{0,95}N_{0,60}$

Tabelle 5.14Ergebnisse der N/O-Analyse und die dazu ermittelte Zusammensetzung der Phasen mit
Bixbyitstruktur mit der allgemeinen Zusammensetzung Bixbyit-Phasen Sc_{0,67}Ta_{0,33}O_xN_y.

Aus den Ergebnissen der N/O-Analysen ist zu entnehmen, dass das Kationen-Anionen-Verhältnis für $Sc_{0,5}Ta_{0,5}O_xN_y$ in einem Bereich von $AX_{1,50}$ – $AX_{1,68}$ und für $Sc_{0,67}Ta_{0,33}O_xN_y$ im Bereich von $AX_{1,50}$ – $AX_{1,54}$ liegt. Im Gegensatz zu den Phasen $Sc_{0,5}Ta_{0,5}O_xN_y$ fällt auf, dass die Phasenbreite für das System $Sc_{0,67}Ta_{0,33}O_xN_y$ kleiner ausfällt. Während für die Phasen $Sc_{0,5}Ta_{0,5}O_xN_y$ der Stickstoffanteil zwischen 37,4 % und 64,3 % liegt, resultieren für die Phasen $Sc_{0,67}Ta_{0,33}O_xN_y$ Stickstoffanteile zwischen 35,6 % und 45,3 %. Somit lässt sich festhalten, dass in beiden Fällen das Ziel der Variation des N/O-Verhältnisses bei gleichbleibender Kationenzusammensetzung gelungen ist.

In Abbildung 5.12 sind die graphischen Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung der Verbindung mit der Zusammensetzung $Sc_{0,5}Ta_{0,5}O_{0,49}N_{1,01}$ dargestellt. Die Übereinstimmung zwischen den gemessenen und den berechneten Beugungsdiagrammen ist bei dieser Verfeinerung zufriedenstellend. Es ist jedoch erkennbar, dass einige Reflexe nicht gut angepasst werden konnten. Die in Tabelle 5.15 aufgeführten Residualwerte sowie der Gütefaktor *S* liegen dennoch in einem sehr guten Bereich.



Abbildung 5.12 Röntgenbeugungsdiagramm der Verbindung Sc_{0,5}Ta_{0,5}O_{0,49}N_{1,01} mit den graphischen Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung mit statistischer Verteilung der Kationen.

	Sc _{0,5} Ta _{0,5} O _{0,49} N _{1,01}
Strukturtyp	Bixbyit
Pulverfarbe	rotbraun
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppe	<i>Ia</i> 3 (Nr. 206)
Diffraktometer	Panalytical X'Pert PRO
Wellenlänge	154,06 pm, 154,44 pm
Gitterparameter	a = 984,82(3) pm
2θ -Bereich / °	5-120
$V / 10^{6} \mathrm{pm}^{3}$	955,16(4)
R_{Bragg}/\circ	4,63
R_{wp} / °	2,33
R_{exp} / °	1,47
S	1,59

 $Tabelle 5.15 \qquad Ausgewählte numerische Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung der Verbindung \\ Sc_{0,5}Ta_{0,5}O_{0,49}N_{1,01}.$

Wie bereits in Kapitel 2.2.4 erläutert, werden in der Bixbyitstruktur die Positionen 8*a* und 24*d* vollständig von den Kationen besetzt. Für die Anionen existieren ebenso mit 48*e* und 16*c* zwei Positionen, wobei sich auf der 16*c*-Position bei idealer 2:3 Stöchiometrie der Kationen zu Anionen Leerstellen befinden, diese also im Fall der Verbindung $Sc_{0,5}Ta_{0,5}O_{0,49}N_{1,01}$ nicht besetzt wird. Die Kristallstruktur dieser Verbindung wurde mit verschiedenen Konstellationen der Kationen verfeinert. Da die Konstellationen, in der die Kationen geordnet vorliegen, zu keiner Verbesserung der Residualwerte führten, wurde die Verfeinerung mit einer statistischen Verteilung der Kationen durchgeführt. Der sich aus der Verfeinerung ergebende Gitterparameter *a* für die Verbindung Sc_{0,5}Ta_{0,5}O_{0,49}N_{1,01} liegt bei 984,82(3) pm. Für das Volumen der Elementarzelle wurde der Wert 955,16·10⁶ pm³ ermittelt. Die verfeinerten strukturellen Parameter sind in der Tabelle 5.16 zusammengestellt.

Atom	Wyckoff	x	У	Ζ	$B_{\rm iso}$ / Å ²	Besetzung
Sc1	8 <i>a</i>	0	0	0	0,73(6)	0,083
Tal	8 <i>a</i>	0	0	0	0,73(6)	0,083
Sc2	24 <i>d</i>	0,28267(7)	0	0,25	0,98(3)	0,25
Ta2	24 <i>d</i>	0,28267(7)	0	0,25	0,98(3)	0,25
O/N	48 <i>e</i>	0,3557(6)	0,1364(6)	0,0921(6)	1,27(11)	1

 Tabelle 5.16
 Verfeinerte strukturelle Parameter der Verbindung Sc_{0.5}Ta_{0.5}O_{0.49}N_{1.01}.

Bei genauerer Betrachtung des Röntgenbeugungsdiagramms in Abbildung 5.12 fällt auf, dass insbesondere die Überstrukturreflexe nicht gut angepasst werden konnten. Aus diesem Grund wurden die Halbhöhenbreiten der Reflexe durch eine strukturlose Profilanpassung ermittelt. In Abbildung 5.13 ist die Auftragung der Halbhöhenbreiten der einzelnen Reflexe in Abhängigkeit vom Beugungswinkel 2θ dargestellt. Die Reflexe wurden farblich unterteilt zu Fluorit-Reflexen (rot) und Überstrukturreflexen der Fluoritstruktur (schwarz).



Abbildung 5.13 Verteilung der Halbhöhenbreiten der Fluorit-Reflexe und Überstrukturreflexe von Sc_{0,5}Ta_{0,5}O_{0,49}N_{1,01} in Abhängigkeit vom Beugungswinkel 2*θ*.

Anhand dieser Abbildung wird deutlich, dass die Halbhöhenbreiten der Überstrukturreflexe eindeutig größer sind als die der "Fluorit-Reflexe". Diese Tatsache kann darauf zurückzuführen sein, dass lokal unterschiedliche Anionenleerstellenordnungen eine variierende Verschiebung der Kationen von den idealen Fluoritplätzen bewirken.

In Abbildung 5.14 sind die graphischen Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung der Verbindung mit der Zusammensetzung $Sc_{0,5}Ta_{0,5}O_{1,00}N_{0,68}$ dargestellt. Da bei dieser Verbindung ein höherer Anionenanteil vorliegt als in der idealen Bixbyitstruktur mit einem Kation-Anionen-Verhältnis von 1:1,5 – müssen die Anionenleerstellen auf der Wyckoff-Position 16*c* teilweise besetzt werden. In der Tabelle 5.17 sind ausgewählte aus der Verfeinerung erhaltene numerische Ergebnisse aufgelistet. Verfeinerte strukturelle Parameter können der Tabelle 5.18 entnommen werden.



Abbildung 5.14 Röntgenbeugungsdiagramm der Verbindung Sc_{0,5}Ta_{0,5}O_{1,00}N_{0,68} mit den graphischen Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung mit statistischer Verteilung der Kationen.

	$Sc_{0,5}Ta_{0,5}O_{1,00}N_{0,68}$	
Strukturtyp	Bixbyit	
Pulverfarbe	hellbraun	
Kristallsystem	kubisch	
Raumgruppe	<i>Ia</i> 3 (Nr. 206)	
Diffraktometer	Panalytical X'Pert PRO	
Wellenlänge	154,06 pm, 154,44 pm	
Gitterparameter	a = 990,51(5) pm	
2θ -Bereich / °	5-120	
$V / 10^{6} \mathrm{pm}^{3}$	971,78(9)	
R_{Bragg}/\circ	4,78	
R_{wp} / °	1,87	
R_{exp} / °	1,33	
S	1.41	

Tabelle 5.17Ausgewählte numerische Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung der Verbindung
Sc_{0,5}Ta_{0,5}O_{1,00}N_{0,68}.

Atom	Wyckoff	x	У	Z	$B_{\rm iso}$ / Å ²	Besetzung
Sc1	8 <i>a</i>	0	0	0	1,27(15)	0,083
Tal	8 <i>a</i>	0	0	0	1,27(15)	0,083
Sc2	24 <i>d</i>	0,2691(2)	0	0,25	1,94(5)	0,25
Ta2	24 <i>d</i>	0,2691(2)	0	0,25	1,94(5)	0,25
(O/N)1	48 <i>e</i>	0,3709(9)	0,1373(10)	0,0920(5)	1,5	1
(O/N)2	16 <i>c</i>	0,112(3)	0,112(3)	0,112(3)	1,5	0,112

 Tabelle 5.18
 Verfeinerte strukturelle Parameter der Verbindung Sc_{0.5}Ta_{0.5}O_{1.00}N_{0.68}.

Der Vergleich der Proben $Sc_{0,5}Ta_{0,5}O_{0,49}N_{1,01}$ und $Sc_{0,5}Ta_{0,5}O_{1,00}N_{0,68}$ zeigt, dass mit steigendem Anionenanteil der Gitterparameter von 984,82 pm für die Verbindung $Sc_{0,5}Ta_{0,5}O_{0,49}N_{1,01}$ (AX_{1,5}) bis zu 990,51 pm für die Verbindung $Sc_{0,5}Ta_{0,5}O_{1,00}N_{0,68}$ (AX_{1,68}) zunimmt. Auch das Volumen der Elementarzelle nimmt von 955,16·10⁶ pm³ auf 971,78·10⁶ pm³ zu.

Zusätzlich wurde eine Verfeinerung an einer Probe aus dem System $Sc_{0,67}Ta_{0,33}(O,N)_{1,5+x}$ vorgenommen. In Abbildung 5.15 ist das Röntgenbeugungsdiagramm der Verbindung $Sc_{0,67}Ta_{0,33}O_{0,84}N_{0,66}$ mit den graphischen Ergebnissen der Verfeinerung dargestellt. Die Übereinstimmung der experimentellen Daten mit dem Strukturmodell ist auch in diesem Fall sehr gut. In den Tabellen 5.19 und 5.20 sind die aus der Verfeinerung erhaltenen numerischen Ergebnisse und strukturellen Parameter aufgelistet. Die Verfeinerung erfolgte für diese Verbindung ebenso mit einer statistischen Verteilung der Kationen Sc und Ta.



Abbildung 5.15 Röntgenbeugungsdiagramm der Verbindung Sc_{0,67}Ta_{0,33}O_{0,84}N_{0,66} mit den graphischen Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung mit statistischer Verteilung der Kationen.

	$Sc_{0,67}Ta_{0,33}O_{0,84}N_{0,66}$
Strukturtyp	Bixbyit
Pulverfarbe	rotbraun
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppe	<i>Ia</i> 3 (Nr. 206)
Diffraktometer	Panalytical X'Pert PRO
Wellenlänge	154,06 pm, 154,44 pm
Gitterparameter	a = 986,30(4) pm
2θ -Bereich / °	5-120
$V / 10^{6} \mathrm{pm}^{3}$	959,45(6)
R_{Bragg} / °	1,87
R_{wp} / °	1,19
R_{exp} / °	1,00
S	1.19

Tabelle 5.19Ausgewählte numerische Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung der Verbindung
Sc_{0,67}Ta_{0,33}O_{0,84}N_{0,66}.

_							
	Atom	Wyckoff	x	У	Z	$B_{\rm iso}$ / Å ²	Besetzung
	Sc1	8 <i>a</i>	0	0	0	0,64(9)	0,111
	Ta1	8 <i>a</i>	0	0	0	0,64(9)	0,056
	Sc2	24 <i>d</i>	0,28123(12)	0	0,25	0,59(5)	0,333
	Ta2	24 <i>d</i>	0,28123(12)	0	0,25	0,59(5)	0,167
	O/N	48 <i>e</i>	0,3587(6)	0,1293(7)	0,0908(4)	1,0	1

 Tabelle 5.20
 Verfeinerte strukturelle Parameter der Verbindung Sc_{0,67}Ta_{0,33}O_{0,84}N_{0,66}.

5.5 Vergleiche der optischen und photokatalytischen Eigenschaften

5.5.1 UV/Vis Messungen zur Bestimmung der Bandlücke

Zur Bestimmung der optischen Bandlücke wurden ebenfalls DR-UV/Vis-Spektren der quaternären Verbindungen aufgenommen. Auch hier wurden sowohl die direkten als auch die indirekten Bandlückenenergien bestimmt. Wie in Abbildung 5.16 zu erkennen ist, wurde für die Verbindung $Sc_{0,33}Ta_{0,67}O_{1,67}N_{0,33}$ (gelb) eine indirekte Bandlückenenergie von 2,3 eV (links) und eine direkte Bandlückenenergie von 2,67 eV (rechts) bestimmt. Damit liegt die Absorptionskante dieser Verbindung bei ungefähr 539 nm bzw. 464 nm, was in guter Übereinstimmung mit der gelben Farbe der Verbindung ist.



Abbildung 5.16 Tauc-Auftragung der UV/Vis-Spektren der diffusen Reflexion der Verbindung Sc_{0,33}Ta_{0,67}O_{1,67}N_{0,33} zur Bestimmung der Bandlückenenergie des indirekten Übergangs (links) und des direkten Übergangs (rechts).



 $Abbildung 5.17 Normierte UV/Vis-Spektren der diffusen Reflexion der quaternären Verbindungen \\Sc_{0,33}Ta_{0,67}O_{1,67}N_{0,33}, \\Sc_{0,15}Ta_{0,85}O_{1,3}N_{0,7} und Mg_{0,05}Ta_{0,95}O_{1,15}N_{0,85}.$

Probe	E indirekte Bandlücke	E direkte Bandlücke
Sc _{0,33} Ta _{0,67} O _{1,67} N _{0,33}	2,30 eV	2,67 eV
Sc _{0,15} Ta _{0,85} O _{1,3} N _{0,7}	1,99 eV	2,22 eV
$Mg_{0,05}Ta_{0,95}O_{1,15}N_{0,85}$	1,97 eV	2,17 eV

In Abbildung 5.17 sind die normierten UV/Vis Reflexionsspektren der Verbindungen Sc_{0.33}Ta_{0.67}O_{1.67}N_{0.33}; Sc_{0.15}Ta_{0.85}O_{1.3}N_{0.7} und Mg_{0.05}Ta_{0.95}O_{1.15}N_{0.85} vergleichend dargestellt. Die ermittelten indirekten und direkten Bandlücken dieser Verbindungen sind in Tabelle 5.21 zusammengefasst. Dabei hat die Verbindung Sc_{0.33}Ta_{0.67}O_{1.67}N_{0.33}, wie es aufgrund der Farbigkeit des Pulvers (gelb) zu erwarten war, die größte Bandlücke aller quaternären Des Verbindungen. Weiteren ergaben die Messungen, dass die Verbindung Sc_{0,15}Ta_{0,85}O_{1,3}N_{0,7} mit oranger Pulverfarbe eine geringfügig größere Bandlückenenergie sowohl für den indirekten als auch für den direkten Übergang hat, als die Verbindung Mg_{0.05}Ta_{0.95}O_{1.15}N_{0.85} mit dunkeloranger Pulverfarbe. Dieses Resultat entspricht der Phillipsvan Vechten Theorie, nach der Verbindungen mit einem größeren Stickstoffanteil eine

kleinere Bandlücke besitzen und somit für die Bandlücke der Verbindung $Mg_{0,05}Ta_{0,95}O_{1,15}N_{0,85}$ aufgrund des größeren Stickstoffanteils ein kleinerer Wert zu erwarten war als für die der Verbindung $Sc_{0,15}Ta_{0,85}O_{1,3}N_{0,7}$.

5.5.2 Photokatalytische Untersuchungen

Die Verbindungen quaternären $Mg_{0,05}Ta_{0,95}O_{1,15}N_{0,85}$, Sc_{0.15}Ta_{0.85}O_{1.3}N_{0.7} und Sc_{0.33}Ta_{0.67}O_{1.67}N_{0.33} wurden hinsichtlich ihrer photokatalytischen Aktivität mithilfe des Silber-Tests, welcher in Kapitel 4.3.2 beschrieben ist, untersucht. Dazu wurde die Sauerstoffentwicklung in Abhängigkeit von der Reaktionszeit beobachtet. In Abbildung 5.18 ist die Sauerstoffentwicklung der ternären und der quaternären Verbindungen dargestellt. Während für die verschiedenen ternären Verbindungen – grünes β -TaON, gelbes β -TaON und γ -TaON, eine Aktivität zu sehen ist, kann für die quaternären Verbindungen mit Anatas- und Rutilstruktur keine photokatalytische Aktivität beobachtet werden. Die im Anatas-Strukturtyp kristallisierende Verbindung δ-TaON zeigte aus noch unerklärlichen Gründen ebenfalls keine Aktivität. Der Übersicht halber wurden daher die Verbindungen δ -TaON und Sc_{0,33}Ta_{0,67}O_{1,67}N_{0,33} nicht mit in die nachfolgende Abbildung 5.18 einbezogen. Die Unterschiede zwischen den Aktivitäten der Verbindungen können auf mehrere Gründe zurückzuführen sein. Einerseits könnte die Substitution der Kationen einen negativen Einfluss auf die Aktivität haben. Andrerseits ist denkbar, dass der eindeutige Unterschied zwischen den ternären und quaternären Verbindungen aus den unterschiedlichen Syntheserouten herrührt. Die Überprüfung dieser Thesen erfordert weitere Versuche, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht vorgesehen waren.



Abbildung 5.18 Silber-Vergleichstest zur Bestimmung der Sauerstoffentwicklung der ternären und quaternären Verbindungen. Die Verbindungen δ-TaON und Sc_{0,33}Ta_{0,67}O_{1,67}N_{0,33} (nicht dargestellt) wiesen keine Aktivität auf.

5.5.3 Ladungsträgerlebensdauer

Durch die Wechselwirkung von Photonen mit den Halbleitermaterialien können Elektronen in das Leitungsband angeregt werden. Dabei werden in dem Halbleiter Elektronen-Loch-Paare erzeugt, die anschließend wieder rekombinieren können. Die Lebensdauer der als Ladungsträger bezeichneten Elektronen und Löcher können mit verschiedenen Methoden untersucht werden.

Die Ladungsträgerlebensdauer der synthetisierten TaON-basierten Proben wurde von Sönke Müller in Kooperation mit Dr. Rainer Eichberger und Dr. Andreas Bartelt (Helmholtz-Zentrum Berlin) für einige Proben mittels Photolumineszenz-Spektroskopie bestimmt. In Abbildung 5.19 ist der zeitliche Verlauf der Photolumineszenz dargestellt. Darin ist zu erkennen, die undotierten dass Verbindungen grundsätzlich eine längere Ladungsträgerlebensdauer aufweisen als die dotierten. Die Substitution mit den Elementen Mg oder Sc scheint hierbei die Rekombination von Elektronen und Löchern zu beschleunigen. Ferner weist die unverspannte Probe von gelbem β-TaON eine geringfügig längere Lebensdauer auf als die verspannte Probe.

Darüber hinaus wurde die Dynamik der photoinduzierten Leitfähigkeit mittels Terahertz-Spektroskopie experimentell untersucht. Wie in Abbildung 5.20 dargestellt, kann für gelbes β -TaON im Vergleich mit anderen potentiellen Halbleitermaterialien, wie beispielsweise Fe₂O₃ oder BiVO₄, eine ungewöhnlich lange Ladungsträgerlebensdauer festgestellt werden.



Abbildung 5.19 Ergebnisse der zeitaufgelösten Photolumineszenz-Spektroskopie der unverspannten und verspannten β-TaON Proben sowie der Verbindungen Mg_{0,05}Ta_{0,95}O_{1,15}N_{0,85} und Sc_{0,15}Ta_{0,85}O_{1,3}N_{0,7} mit Anatasstruktur.



Abbildung 5.20 Normierte mittels Terahertz-Spektroskopie bestimmte Photoleitfähigkeit von β-TaON, BiVO₄ und Fe₂O₃.

6 Zusammenfassung und Ausblick

6.1 Zusammenfassung

Der Fokus der vorliegenden Arbeit lag auf der Synthese und der strukturellen Charakterisierung Tantaloxidnitrid-basierter Verbindungen. Um ein besseres Verständnis für die Zusammenhänge zwischen der Kristallstruktur, dem N/O-Verhältnis und der Kationensubstitution in Hinblick auf die photokatalytische Aktivität zu erlangen, wurde im Rahmen dieser Arbeit erfolgreich eine Vielzahl an Verbindungen mit Pulverfarben von gelb bis rot (Abbildung 6.1) synthetisiert und untersucht. Die rationale Anwendung des Konzepts des *Bandlücken-Engineering* konnte hierbei beispielhaft für die Synthese bereits bekannter und auch neuer Tantaloxidnitrid-basierter Verbindungen demonstriert werden.

Bei der Darstellung aller präsentierten Verbindungen war die Anionensubstitution mittels Ammonolyse das Mittel der Wahl, um die Oxide zu den korrespondierenden Oxidnitriden umzusetzen. Zur genauen Bestimmung der Kristall- und der Mikrostruktur wurden für alle Verbindungen Röntgenbeugungsdaten, und im Falle von β-TaON zusätzlich Neutronenbeugungsdaten, erfasst. Die Kristallstrukturen wurden anschließend mittels Rietveld-Methode verfeinert. Die exakte Zusammensetzung der oxidnitridischen Verbindungen wurde mittels Sauerstoff/Stickstoff-Analyse und Röntgenfluoreszenzanalyse bestimmt. Anhand von UV/Vis-Reflexionsspektren wurden die optischen Bandlücken der Verbindungen bestimmt und mit der Tauc-Auftragungsmethode Informationen über die Bandlückenenergien der synthetisierten Verbindungen gewonnen. Abschließend diente die Sauerstoffentwicklungsreaktion zur Überprüfung der photokatalytischen Aktivität.

Im Folgenden werden die wesentlichen Ergebnisse zu den untersuchten Verbindungen zusammengefasst. Hierbei werden die Verbindungen, dem Aufbau der Arbeit folgend, in ternäre und quaternäre Tantaloxidnitride unterteilt.


Abbildung 6.1 Erhaltene Pulver Tantaloxidnitrid-basierter Verbindungen mit Farben von gelb bis rot (äußerer Kreis) sowie ausgewählter Phasen mit Bixbyitstruktur und δ-TaON (mittig).

6.1.1 Ternäre Tantaloxidnitride

Mit dem Ziel, den Einfluss der Kristallstruktur auf die photokatalytische Aktivität zu untersuchen, wurden ternäre Tantaloxidnitride, die Modifikationen β -TaON, γ -TaON und δ -TaON, über die Festkörperroute sowie über die Sol-Gel-Route dargestellt.

Im ternären System wurde sowohl gelbes β -TaON als auch grünes β -TaON, die beide im Baddeleyit-Strukturtyp kristallisieren, phasenrein dargestellt. Die Variation der Syntheseroute ließ zudem einen Vergleich zwischen Sol-Gel-synthetisiertem β -TaON und festkörpersynthetisiertem β -TaON zu, es konnten jedoch keine signifikanten strukturellen Unterschiede festgestellt werden.

Durch Beschreiten einer neuen Syntheseroute konnte erstmals eine defektreiche Variante von β -TaON dargestellt werden. In den Röntgenbeugungsdiagrammen wurde für diese Variante eine anisotrope Reflexverbreiterung erfasst, die mithilfe der mikrostrukturellen Analyse nach Stephens mit der Rietveld-Methode verfeinert wurde. Es konnte gezeigt werden, dass die Reflexverbreiterung durch das Vorhandensein von Gitterverspannung zustande kommt. Anhand von TEM-Untersuchungen der defektreichen bzw. -armen Probe konnte belegt werden, dass das defektreiche β -TaON strukturelle Defekte in signifikanter Konzentration

aufweist. Hierbei konnte der Ursprung der Gitterverspannung einer Stapelfehlordnung zugeordnet werden.

Neben den unterschiedlichen Varianten von β-TaON wurden ferner γ-TaON (VO₂(B)-Strukturtyp) sowie δ-TaON (Anatas-Strukturtyp) auf ihre Eigenschaften untersucht. Wie anhand der Farbigkeit der Verbindungen erwartet, unterscheiden sich die Bandlücken der Verbindungen sehr stark voneinander. Im Vergleich der drei Modifikationen wurde für das gelbe β-TaON ($E_{BG} = 2,35$ eV (Festkörperroute), $E_{BG} = 2,37$ eV (Sol-Gel-Route)) die größte indirekte Bandlückenenergie gefunden, es folgen γ–TaON ($E_{BG} = 2,03$ eV) und δ–TaON ($E_{BG} = 1,73$ eV). Während der Unterschied zwischen defektarmen ($E_{BG} = 2,25$ eV) und defektreichen β-TaON ($E_{BG} = 2,35$ eV) eher gering ausfällt, ist für grünes β-TaON ($E_{BG} = 2,09$ eV) eine deutlich geringere Bandlücke bestimmt worden.

Aus den Untersuchungen der Sauerstoffentwicklung zur Ermittlung der photokatalytischen Aktivität ging hervor, dass große Unterschiede in Abhängigkeit von der Kristallstruktur vorhanden sind. Dabei ist gelbes β -TaON, das im Baddeleyit-Strukturtyp kristallisiert, photokatalytisch am aktivsten. Metastabiles γ -TaON mit VO₂(B)-Struktur ist weniger photoaktiv und für δ -TaON mit Anatasstruktur konnte keine Aktivität beobachtet werden. Anhand der defektreichen Variante von β -TaON konnte darüber hinaus ein sehr geringer negativer Effekt der Defekte auf die Aktivität aufgedeckt werden. Somit scheint die Kristallstruktur der Verbindungen eine Schlüsselrolle hinsichtlich der photokatalytischen Aktivität einzunehmen. Photolumineszenz-Untersuchungen machten außerdem deutlich, dass die ternären Tantaloxidnitride eine bemerkenswert lange Lebensdauer der Ladungsträger aufweisen.

6.1.2 Quaternäre Tantaloxidnitride

Die Darstellung quaternärer Tantaloxidnitrid-basierter Verbindungen diente dem Ziel, den Einfluss des N/O-Verhältnisses und der Kationensubstitution auf die photokatalytische Aktivität zu untersuchen. Die Verbindungen wurden ausschließlich über die Sol-Gel-Route mit den zusätzlichen Kationen Mg^{2+} oder Sc^{3+} synthetisiert.

Erstmals ist im System Sc-Ta-O-N die Darstellung einer im Rutil-Typ kristallisierenden Verbindung gelungen. Anhand von Röntgenbeugungsmessungen, Röntgenfluoreszenzanalyse und N/O-Analyse konnte für diese neue Verbindung eine Zusammensetzung von ScTa₂O₅N bestimmt werden. Gruppentheoretische Betrachtungen und Versuche zur Verfeinerung der Röntgenbeugungsdaten in den möglichen maximalen Untergruppen zeigten, dass die neue Phase in der höchstsymmetrischen Raumgruppe – $P4_2/mnm$ (Rutil) – kristallisiert.

Zudem wurden die im Anatas-Typ kristallisierenden Verbindungen $Mg_{0,05}Ta_{0,95}O_{1,15}N_{0,85}$ und $Sc_{0,15}Ta_{0,85}O_{1,3}N_{0,7}$ dargestellt. Diese Verbindungen zeigen eine sehr geringe strukturelle Toleranz gegenüber Anionenleerstellen und boten folglich nur beschränkte Möglichkeiten zur Variation des N/O-Verhältnisses.

In der Folge wurde eine Vielzahl von Verbindungen mit Bixbyitstruktur und Sc:Ta-Verhältnissen von 1:1 und 2:1 dargestellt, die – bedingt durch das Vorhandensein von geordneten Anionenleerstellen – eine Modifikation des N/O-Verhältnisses bei gleichbleibender Dotierungskonzentration zulassen. Die Ergebnisse der N/O-Analysen zeigten, dass für $Sc_{0,5}Ta_{0,5}O_xN_y$ ein Kationen-Anionen-Verhältnis im Bereich von $AX_{1,50} - AX_{1,68}$ und für $Sc_{0,67}Ta_{0,33}O_xN_y$ im Bereich von $AX_{1,50} - AX_{1,54}$ erreicht werden kann. Es wurden allerdings nur Phasen mit Pulverfarben von hellbraun bis dunkelbraun und grün erhalten. Versuche zur Darstellung von Phasen im Farbbereich von gelb bis rot verliefen erfolglos. Angesichts dieser Tatsache wurde der Einfluss des N/O-Verhältnisses hinsichtlich der Bandlücke und der photokatalytischen Aktivität für diese Proben nicht untersucht.

Die Messungen zur photokatalytischen Aktivität der Phasen mit Rutil- und Anatasstruktur zeigten, dass die quaternären Verbindungen photokatalytisch inaktiv sind. Aus bislang nicht verstandenen Gründen deuten die Ergebnisse darauf hin, dass die Kationensubstitution einen negativen Einfluss auf die photokatalytische Aktivität hat.

6.2 Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit konnte anhand von Verbindungen auf der Basis von Tantaloxidnitrid gezeigt werden, welche Effekte die Kristallstruktur, das Sauerstoff-Stickstoff-Verhältnis und die Kationensubstitution auf die photokatalytischen Eigenschaften ausüben. Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass die Kristallstruktur eine Schlüsselfunktion für die Leistungsfähigkeit des dargestellten Materials in der photokatalytischen Wasserspaltung einnimmt.

Trotz der neuen Erkenntnisse, die in der vorliegenden Arbeit systematisch gewonnen werden konnten, bleibt das angestrebte Ziel eines rationalen Designs von Materialien weiterhin eine große Herausforderung. Die explorative Forschung ist hinsichtlich der komplexen Zusammenhänge im System der photokatalytischen Wasserspaltung nach wie vor alternativlos. Dieser Umstand wird zukünftige Bemühungen im Bereich der präparativen Festkörperchemie verstärken und eine stetige Weiterentwicklung der Syntheseverfahren und Charakterisierungsmethoden bewirken. Zudem wird die enge interdisziplinäre Zusammenarbeit zwischen Festkörperchemie, Oberflächenchemie und Katalyseforschung, wie sie in der vorliegenden Arbeit bereits demonstriert wurde, das Erreichen wichtiger Fortschritte auf dem Gebiet der photokatalytischen Wasserspaltung zunehmend beschleunigen.

7 Literaturverzeichnis

- [1] S. L. Lewis, D. G. Nocera, *PNAS* **2006**, *103*, 15729–15735.
- [2] A. J. Esswein, D. G. Nocera, *Chem. Rev.* 2007, 107, 4022–4047.
- [3] A. Fujishima, K. Honda, Bull. Chem. Soc. Jpn. 1971, 44, 1148–1150.
- [4] A. Fujishima, K. Honda, *Nature* **1972**, *238*, 37–38.
- [5] F. E. Osterloh, Chem. Mater. 2008, 20, 35–54.
- [6] A. Kudo, Y. Miseki, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 253–278.
- [7] G. Hitoki, T. Takata, J. N. Kondo, M. Hara, H. Kobayashi, K. Domen, *Chem. Commun.* 2002, 1698–1699.
- [8] M. Hara, G. Hitoki, T. Takata, J. N. Kondo, H. Kobayashi, K. Domen, *Catal. Today* 2003, 78, 555–560.
- [9] K. Maeda, M. Higashi, D. Lu, R. Abe, J. Am. Chem. Soc. 2010, 132, 5858–5868.
- [10] K. Maeda, K. Domen, J. Phys. Chem. C 2007, 111, 7851–7861.
- [11] M. Higashi, K. Domen, R. Abe, J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 6968–6971.
- [12] M. Harb, P. Sautet, E. Nurlaela, P. Raybaud, L. Cavallo, K. Domen, J. Basset, K. Takanabe, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 20548–20560.
- [13] H. Kato, K. Asakura, A. Kudo, J. Am. Chem. Soc. 2003, 125, 3082.
- [14] X. Chen, S. Shen, L. Guo, S. S. Mao, *Chem. Rev.* 2010, 110, 6503–6570.
- [15] X. Yang, A. Wolcott, G. Wang, A. Sobo, R. C. Fitzmorris, F. Qian, J. Z. Zhang, Y. Li, *Nano Lett.* 2009, 9, 2331–2336.
- [16] T. Hisatomi, J. Kubota, K. Domen, Chem. Soc. Rev. 2014, DOI 10.1039/c3cs60378d.
- [17] R. Abe, M. Higashi, K. Domen, J. Am. Chem. Soc. 2010, 132, 11828–11829.
- [18] A. Yamakata, M. Yoshida, J. Kubota, M. Osawa, K. Domen, J. Am. Chem. Soc. 2011, 133, 11351–11357.
- [19] N. Serpone, R. Terzian, D. Lawless, P. Kennepohl, G. Sauvé, J. Photochem. Photobiol. A Chem. 1993, 73, 11–16.

- [20] M. Hara, T. Takata, J. N. Kondo, K. Domen, *Catal. Today* 2004, 90, 313–317.
- [21] C. M. Fang, E. Orhan, G. A. de Wijs, H. T. Hintzen, R. A. de Groot, R. Marchand, J.-Y. Saillard, G. de With, J. Mater. Chem. 2001, 11, 1248–1252.
- [22] R. O. Jones, O. Gunnarsson, Rev. Mod. Phys. 1989, 61, 689–746.
- [23] E. Orhan, F. Tessier, R. Marchand, Solid State Sci. 2002, 4, 1071–1076.
- [24] W. Chun, A. Ishikawa, H. Fujisawa, T. Takata, J. N. Kondo, M. Hara, M. Kawai, Y. Matsumoto, K. Domen, J. Phys. Chem. B 2003, 107, 1798–1803.
- [25] J. C. Phillips, *Science* **1970**, *169*, 1035–1042.
- [26] J. C. Phillips, J. A. Van Vechten, *Phys. Rev. B* **1970**, *2*, 2147–2160.
- [27] C. K. Jørgensen in Molekiilverbindungen und Koordinationsverbindungen in Einzeldarstellungen (Hrsg.: G. Briegleb, F. Cramer, H. Hartmann), Springer-Verlag, Berlin, 1969.
- [28] J. A. Van Vechten, C. Phillips, *Phys. Rev. B* 1970, *2*, 2160–2167.
- [29] G. Brauer, K. H. Zapp, Z. anorg. allg. Chemie 1954, 277, 129–139.
- [30] M. H. Mueller, Scr. Metall. 1977, 11, 693.
- [31] E. Riedel, Anorganische Chemie, 7. Aufl., de Gruyter, Berlin, 2007.
- [32] A. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Aufl., de Gruyter, **1995**.
- [33] A. Demont, C. Prestipino, O. Hernandez, E. Elkaim, S. Paofai, N. Naumov, B. Fontaine, R. Gautier, S. Cordier, *Chem. A Eurpean J.* 2013, *19*, 12711–12719.
- [34] J. Strähle, Z. anorg. allg. Chemie 1973, 402, 47–57.
- [35] G. Brauer, J. Weidlein, J. Strähle, Zeitschrift fur Anorg. und Allg. Chemie 1966, 1195, 298–308.
- [36] N. Schönberg, Acta Chem. Scand. 1954, 8, 620–623.
- [37] M. Weishaupt, J. Strähle, Z. anorg. allg. Chem. 1977, 429, 261–269.
- [38] G. Brauer, J. R. Weidlein, Angew. Chemie 1965, 77, 218.
- [39] M. J. Buerger, *Crystallographic Aspects of Phase Transformations*, John Wiley and Sons, New York, **1951**.
- [40] M. J. Buerger, *Kristallographie*, de Gruyter, Berlin, New York, **1977**.

- [41] D. Armytage, B. E. F. Fender, Acta Crystallogr. Sect. B 1974, B30, 809–812.
- [42] Y. A. Buslaev, G. M. Safronov, V. I. Pachomov, M. A. Glushkova, V. P. Repko, M. M. Ershova, A. N. Zhukov, T. A. Zhdanova, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* 1969, 5, 45.
- [43] M.-W. Lumey, R. Dronskowski, Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie 2003, 629, 2173–2179.
- [44] H. Schilling, A. Stork, E. Irran, H. Wolff, T. Bredow, R. Dronskowski, M. Lerch, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2007, 46, 2931–2934.
- [45] H. Schilling, Dissertation, Technische Universität Berlin, 2005.
- [46] H. Schilling, A. Stork, E. Irran, H. Wolff, T. Bredow, R. Dronskowski, M. Lerch, *Angew. Chemie* **2007**, *119*, 2989–2992.
- [47] H. Wolff, T. Bredow, M. Lerch, H. Schilling, E. Irran, A. Stork, R. Dronskowski, J. Phys. Chem. A 2007, 111, 2745–9.
- [48] D. A. Weber, Dissertation, Technische Universität Berlin, 2014.
- [49] T. Lüdtke, A. Schmidt, C. Göbel, A. Fischer, N. Becker, C. Reimann, T. Bredow, R. Dronskowski, M. Lerch, *Inorg. Chem.* 2014, 53, 11691–11698.
- [50] A. Suzuki, Y. Hirose, D. Oka, S. Nakao, T. Fukumura, S. Ishii, K. Sasa, H. Matsuzaki, T. Hasegawa, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 976–981.
- [51] M.-W. Lumey, R. Dronskowski, Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie 2005, 631, 887–893.
- [52] J. E. Lowther, *Phys. Rev. B* **2005**, *72*, 172105.
- [53] K. Woodhead, S. Pascarelli, A. L. Hector, R. Briggs, N. Alderman, P. F. McMillan, *Dalton Trans.* 2014, 43, 9647–54.
- [54] L. Pauling, J. Am. Chem. Soc. 1929, 51, 1010–1026.
- [55] W. H. Baur, Acta Crystallogr. 1961, 14, 214–216.
- [56] L. Vegard, Philos. Mag. Ser. 6 1916, 32, 505-518.
- [57] J. K. Burdett, T. Hughbanks, G. J. Miller, J. W. Richardson, J. V. Smith, J. Am. Chem. Soc. 1987, 109, 3639–3646.
- [58] W. H. Baur, Zeitschrift für Krist. 1994, 209, 143–150.
- [59] R. L. Parker, Zeitschrift für Krist. 1924, 59, 1–54.

- [60] M. Horn, C. F. Schwerdtfeger, E. P. Meagher, J. Am. Chem. Soc. 1970, 53, 124–126.
- [61] H. Bärnighausen, Commun. Math. Chem. 1980, 9, 139.
- [62] H. D. Megaw, Crystal Structures, Saunders Verlag, Philadelphia, 1973.
- [63] M. J. Buerger, J. Chem. Phys. 1947, 15, 1.
- [64] U. Müller, Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie 2004, 630, 1519–1537.
- [65] T. Hahn, International Tables for Crystallography, Vol. A Space Group Symmetry, Springer, 2005.
- [66] M. I. Aroyo, A. Kirov, C. Capillas, J. M. Perez-Mato, H. Wondratschek, Acta Crystallogr. A. 2006, 62, 115–28.
- [67] M. I. Aroyo, J. M. Perez-Mato, C. Capillas, E. Kroumova, S. Ivantchev, G. Madariaga, A. Kirov, H. Wondratschek, Z. Kristallogr. 2006, 221, 15–27.
- [68] M. I. Aroyo, J. M. Perez-Mato, D. Orobengoa, E. Tasci, G. de la Flor, *Bulg. Chem. Commun.* 2011, 43, 183–197.
- [69] V. M. Goldschmidt, Norsek Vid.-Akad. Matem.-Naturvid. Kl. 1926, 1, 17–19.
- [70] W. H. Zachariasen, Zeitschrift für Krist. 1928, 67, 455.
- [71] J. Tobisch, W. Hase, J. Am. Chem. Soc. 1948, 70, 99–105.
- [72] A. R. West, *Basic Solid State Chemistry*, John Wiley and Sons, 1999.
- [73] H. Schmalzried, *Festkörperreaktionen-Chemie des festen Zustands*, Verlag Chemie, **1971**.
- [74] K. Hauffe, *Reaktionen in u. an festen Stoffen*, Springer Verlag, Berlin, 1966.
- [75] U. Schubert, N. Hüsing, Synthesis of Inorganic Materials, VCH, Weinheim, 2005.
- [76] L. Smart, E. Moore, *Einführung in die Festkörperchemie*, Springer, **1997**.
- [77] M. P. Pechini, US Pat. No.3.330.697 1967, DOI 10.1016/j.powtec.2012.06.057.
- [78] F. A. Kröger, H. J. Vink, Solid State Phys. 1956, 3, 307–435.
- [79] W. Massa, Kristallstrukturbestimmung, Vieweg Teubner, Wiesbaden, 2007.
- [80] H. Krischner, *Einführung in die Röntgenfeinstrukturanalyse*, Vieweg & Sohn, **1990**.
- [81] W. L. Bragg, Proc. Camb. Phil. Soc. 1913, 17, 43.

- [82] Fachinformationszentrum Karlsruhe, *ICSD Inorganic Crystal Structure Database*, **2009**.
- [83] H. M. Rietveld, J. Appl. Crystallogr. 1969, 2, 65-71.
- [84] G. Bergerhoff, M. Berndt, K. Brandenburg, J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol. 1996, 101, 221–225.
- [85] P. Scherrer, Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Math. Klasse **1918**, 98–100.
- [86] J. Rodríguez-Carvajal, Abstr. Satell. Meet. Powder Diffr. XV Congr. IUCr 1990, 127.
- [87] J. Rodríguez-Carvajal, in *Commision Powder Diffr.*, 2001.
- [88] H. M. Rietveld, Acta Crystallogr. 1967, 22, 151–152.
- [89] A. Le Bail, in Sixth Int. Sch. Work. Crystallogr., 2000.
- [90] J. Rodríguez-Carvajal, T. Roisnel, Mater. Sci. Forum 2004, 443-444, 123-126.
- [91] P. W. Stephens, J. Appl. Crystallogr. 1999, 32, 281–289.
- [92] R. E. Dinnebier, R. Von Dreele, P. W. Stephens, S. Jelonek, J. Sieler, *J. Appl. Cryst.* **1999**, *32*, 761-769.
- [93] P. Thompson, D. E. Cox, J. B. Hastings, J. Appl. Cryst. 1987, 20, 79-83.
- [94] L. W. Finger, J. Appl. Crystallogr. 1998, 31, 111.
- [95] Instruction Manual, TC-300, 1998.
- [96] P. Kubelka, F. Munk, Zeitschrift für Tech. Pysik 1931, 12, 593–601.
- [97] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, Phys. Stat. Sol. 1966, 15, 627–637.
- [98] J. C. M. Brentano, Proc. Phys. Soc. 1937, 49, 61–77.
- [99] R. I. Bickley, T. Gonzalez-Carreno, J. S. Lee, L. Palmisano, R. J. D. Tilleyd, Solid State Chem. 1991, 190, 178–190.
- [100] K. E. Karakitsou, X. E. Verykios, J. Phys. Chem 1993, 97, 1184–1189.
- [101] T. Ohno, K. Sarukawa, M. Matsumura, New J. Chem. 2002, 26, 1167–1170.
- [102] M.-M. Millet, Masterarbeit, Fritz-Haber-Institut Berlin, 2014.
- [103] A. Stork, H. Schilling, C. Wessel, H. Wolff, A. Börger, C. Baehtz, K.-D. Becker, R. Dronskowski, M. Lerch, J. Solid State Chem. 2010, 183, 2051–2058.

- [104] H. Schilling, M. Lerch, A. Börger, K.-D. Becker, H. Wolff, R. Dronskowski, T. Bredow, M. Tovar, C. Baehtz, *J. Solid State Chem.* **2006**, *179*, 2416–2425.
- [105] C. Wessel, Dissertation, RWTH Aachen University, 2012.
- [106] S. Cosgun, M. Rohloff, C. Göbel, U. Gernert, A. Fischer, M. Lerch, Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie 2014, 640, 2771–2775.
- [107] A. Le Bail, Mater. Res. Bull. 1988, 23, 447–452.
- [108] R. D. Shannon, C. T. Prewitt, Acta Crystallogr. 1969, B25, 925-946.
- [109] S. Hansen, A. Landa-Cánovas, K. Ståhl, J. Nilsson, Acta Crystallogr. Sect. A 1995, A51, 514–519.
- [110] A. Bystroem, B. Hoek, B. Mason, Ark. foer Kemi, Mineral. och Geol. B 1942, 15, 1-8.

Anhang

Name	Reinheit	Hersteller
Citronensäure C ₆ H ₈ O ₇ , wasserfrei	≥99,5 %	Sigma-Aldrich
TaCl ₅ , wasserfrei	99,999 %	Sigma-Aldrich
Ethanol C ₂ H ₆ O, extra trocken	99,5 %	Acros
Ethylenglycol	99 %	Alfa Aesar
Ta ₂ O ₅	99,99 %	Chempur
Sc_2O_3	99,99 %	Chempur
MgCl ₂	99 %	Alfa Aesar
NH ₃	99,98 %	Air Liquide
O ₂	99,998 %	Air Liquide

Tabelle A.1 Liste der verwendeten Chemikalien und Reaktionsgase

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1	Vereinfachtes Schema der elektronischen Bandstruktur von Ta2O5, TaON und Ta3N5. Das
	Leitungsband E_{LB} der Verbindungen besteht aus den leeren 5d-Orbitalen des Ta-Atoms.
	Das Valenzband $E_{\rm VB}$ besteht aus den jeweiligen O 2p, hybridisierten O 2p+N 2p, und
	N 2p Orbitalen. ^[24]
Abbildung 2.2	Ausschnitt aus der Kristallstruktur von β -TaON mit Baddeleyitstruktur. Die
	Elementarzelle und die TaO ₃ N ₄ -Polyeder sind eingezeichnet
Abbildung 2.3	Elementarzelle von γ -TaON mit VO ₂ (B)-Struktur. Eingezeichnet sind die
	Koordinationspolyeder
Abbildung 2.4	Elementarzellen der Rutilstruktur (links) und Anatasstruktur (rechts). Die
	Koordinationspolyeder sind eingezeichnet
Abbildung 2.5	Gruppe-Untergruppe-Beziehung zwischen $F4/m\overline{3}2/m$ (Fluorit-Typ) und $I2_1/a\overline{3}$ (Bixbyit-
	Typ) nach dem Bärnighausen-Stammbaum. Aufspaltung der Wyckoff-Positionen der
	Kationen A und der Anionen X (rechts). ^[65,68] 14
Abbildung 2.6	Kristallographische Beziehung zwischen Fluorit-Typ und Bixbyit-Typ. Atome sind nach
	Wyckoff-Positionen farbig unterschieden. Beim Bixbyit-Typ besetzen die Kationen die
	Positionen 8a und 24d (grau). Die Anionen befinden sich auf der Wyckoff-Position 48e
	(blau). Die Anionenleerstellen auf der Wyckoff-Position 16c sind lila dargestellt.
	Eingezeichnet sind ausgewählte Koordinationspolyeder (türkis)
Abbildung 2.7	Graphische Ergebnisse einer Rietveld-Verfeinerung am Beispiel einer im Anatas-
	Strukturtyp kristallisierenden Verbindung. Rot: experimentell beobachteten Intensitäten
	$y_i(obs)$. Schwarz: theoretisch berechnete Intensitäten $y_i(calc)$. Grün: theoretische Bragg-
	Positionen der Reflexe. Blau: Differenzkurve der beobachteten und theoretisch
	berechneten Intensitäten ($\Delta y_i = y_i(obs) - y_i(calc)$)
Abbildung 3.1	Links: Gasmischanlage mit Massenflussregler für NH3, O2, N2 und Ar. Mitte:
	Aufklappbarer Ofen der Firma Gero vom Typ SR-A 60-300/12 mit Reaktionsrohr aus
	amorphem Siliciumdioxid. Rechts: In das Reaktionsrohr integrierte Gasschnellzufuhr mit
	darunterliegendem Korundschiffchen
Abbildung 4.1	Schematische Darstellung der zwei Synthesewege des gelben β -TaON ausgehend von
	Ta ₂ O ₅
Abbildung 4.2	Die erhaltenen β -TaON Pulver aus den zwei unterschiedlichen Synthesewegen. Links:
	Die direkte Synthese, die in einem Schritt zum gelben β -TaON (Probe 1) führte. Rechts:
	Die Synthese vom gelben β -TaON (Probe 2), das über das grüne β -TaON in zwei
	Schritten synthetisiert wurde
Abbildung 4.3	Röntgenbeugungsdiagramm der Probe 1 (gelbes β-TaON) mit den graphischen
	Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung

Abbildung 4.4	Röntgenbeugungsdiagramm der Probe 2 (gelbes β -TaON) mit den graphischen
	Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung
Abbildung 4.5	Neutronenbeugungsdiagramm der Probe 1 (gelbes β -TaON) mit den graphischen
	Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung
Abbildung 4.6	Neutronenbeugungsdiagramm der Probe 2 (gelbes β -TaON) mit den graphischen
	Ergebnissen der Kietveld-verfeinerung
Abbildung 4.7	Halbhohenbreiten (FWHM) in Abhangigkeit von 2θ für die Probe 1 und Probe 2 (gelbes
	β-1aON)
Abbildung 4.8	Röntgenbeugungsdiagramm der Probe 2 (gelbes β-TaON) mit den graphischen Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung nach der mikrostrukturellen Analyse. Eingebettet:
	Rietveld-Verfeinerung ohne mikrostrukturelle Analyse
Abbildung 4.9	Differenz-Fourier-Karten zur Darstellung der Mikroverspannung einzelner Partikel der
	Probe 2 in den verschiedenen Ebenen. Werte steigen von blau über rot zu gelb
Abbildung 4.10	Dreidimensionale Verspannungsverteilung im gelben β -TaON (Probe 2). Erstellt aus den
	Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung mit mikrostruktureller Analyse48
Abbildung 4.11	TEM-Aufnahmen der gelben β -TaON-Pulver. Links: Probe 1. Rechts: Probe 249
Abbildung 4.12	Röntgenbeugungsdiagramm von grünem β -TaON mit den graphischen Ergebnissen der
	Rietveld-Verfeinerung
Abbildung 4.13	Röntgenbeugungsdiagramm von grünem β-TaON aus der Sol-Gel-Route mit den
	graphischen Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung
Abbildung 4.14	Röntgenbeugungsdiagramm von gelbem β -TaON aus der Sol-Gel-Route mit den
	graphischen Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung
Abbildung 4.15	Pulverfarben der zu untersuchenden Verbindungen γ -TaON (links) und δ -TaON (rechts)57
Abbildung 4.16	Tauc-Auftragung der UV/Vis-Spektren der diffusen Reflexion der Probe 1, Probe 2
	(gelbes β-TaON) und des grünen β-TaON zur Bestimmung der Bandlückenenergie des
	indirekt erlaubten Übergangs
Abbildung 4.17	Tauc-Auftragung der UV/Vis-Spektren der diffusen Reflexion der Probe 1, Probe 2
	(gelbes β-TaON) und des grünen β-TaON zur Bestimmung der Bandlückenenergie des
	direkt erlaubten Übergangs
Abbildung 4.18	Normierte UV/Vis-Spektren der diffusen Reflexion des gelben β-TaON (Probe 1), des
	gelben β -TaON mit Defekten (Probe 2) und des grünen β -TaON (alle Produkte über die
	Festkörperroute synthetisiert)
Abbildung 4.19	Tauc-Auftragung der UV/Vis-Spektren der diffusen Reflexion vom gelben β -TaON (aus
	der Sol-Gel-Route), orangen γ -TaON und roten δ -TaON zur Bestimmung der
	Bandlückenenergie des indirekt erlaubten Übergangs
Abbildung 4.20	Tauc-Auftragung der UV/Vis-Spektren der diffusen Reflexion vom gelben β -TaON (aus
	der Sol-Gel-Route), orangen γ -TaON und roten δ -TaON zur Bestimmung der
	Bandlückenenergie des direkt erlaubten Übergangs
Abbildung 4.21	Normierte UV/Vis-Spektren der diffusen Reflexion von gelbem β -TaON (aus der Sol-
	Gel-Route), orangem γ-TaON und rotem δ-TaON63

Abbildung 4.22	Schematischer Aufbau des Silber-Tests zur Bestimmung der Sauerstoffentwicklung	
	(Photooxidation) mit Angaben zu den verwendeten Reagenzien. ^[7,102]	4
Abbildung 4.23	Silber-Vergleichstest zur Bestimmung der Sauerstoffentwicklung der verspannten und	
	unverspannten β-TaON-Probe	5
Abbildung 4.24	Silber-Vergleichstest zur Bestimmung der Sauerstoffentwicklung von gelbem und	
	grünem β-TaON6	5
Abbildung 4.25	Silber-Vergleichstest zur Bestimmung der Sauerstoffentwicklung von gelbem β -TaON	
	und orangem γ -TaON. Für rotes δ -TaON konnte keine Aktivität beobachtet werden	6
Abbildung 5.1	Pulver der Verbindungen Mg _{0,05} Ta _{0,95} O _{1,15} N _{0,85} (links) und Sc _{0,15} Ta _{0,85} O _{1,3} N _{0,7} (rechts)	0
Abbildung 5.2	Röntgenbeugungsdiagramm der Verbindung Mg _{0,05} Ta _{0,95} O _{1,15} N _{0,85} mit den graphischen	
	Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung7	1
Abbildung 5.3	Röntgenbeugungsdiagramm der Verbindung Sc _{0,15} Ta _{0,85} O _{1,3} N _{0,7} mit den graphischen	
	Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung7	1
Abbildung 5.4	Röntgenbeugungsdiagramm der neuen Phase im System Sc-Ta-O-N mit den graphischen	
	Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung. Obere Bragg-Reflexlagen: Sc _{0,33} Ta _{0,67} O _{1,67} N _{0,33}	
	im Rutil-Strukturtyp. Untere Bragg-Reflexlagen: ScTaO ₄ im Wodginit-Strukturtyp7	5
Abbildung 5.5	Verteilung der Halbhöhenbreiten der Hauptreflexe von Sc _{0,33} Ta _{0,67} O _{1,67} N _{0,33} in	
	Abhängigkeit vom Beugungswinkel 2 θ . In Klammern sind die dazugehörigen <i>hkl</i> -Werte	
	angegeben7	8
Abbildung 5.6	Röntgenbeugungsdiagramm der neuen Phase im System Sc-Ta-O-N nach Anwendung der	
	Mikrostruktur-Analyse mit den graphischen Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung.	
	Obere Bragg-Reflexlagen: Sc _{0,33} Ta _{0,67} O _{1,67} N _{0,33} im Rutil-Strukturtyp. Untere Bragg-	
	Reflexlagen: ScTaO ₄ im Wodginit-Strukturtyp7	8
Abbildung 5.7	Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Sc _{0,33} Ta _{0,67} O _{1,67} N _{0,33} mit Elementarzelle und	
	Koordinationspolyedern	0
Abbildung 5.8	Koordinationspolyeder und interatomare Bindungsabstände (in pm) der im Rutil-Typ	
	kristallisierenden Verbindung Sc _{0,33} Ta _{0,67} O _{1,67} N _{0,33}	0
Abbildung 5.9	SEM-Aufnahme des Pulvers, das die Verbindung Sc _{0,33} Ta _{0,67} O _{1,67} N _{0,33} enthält. Mit	
	geringer Vergrößerung ist ein Ausschnitt aus einem Pulver-Partikel gezeigt. Bei starker	
	Vergrößerung ist die poröse Struktur	1
Abbildung 5.10	Kristallographische Beziehung zwischen Rutil-Typ und Trirutil-Typ. Die Raumgruppe	
	des Trirutils ist eine isomorphe Untergruppe des Rutil-Typs, die sich durch eine	
	Verdreifachung des Gitterparameters c ergibt. Der Raumgruppentyp ist derselbe wie für	
	Rutil ($P4_2/m 2_1/n 2/m$), wobei die Kationen in geordneter Form vorliegen	3
Abbildung 5.11	Ausgewählte Produkte der Phasen mit Bixbyit-Struktur. Sc _{0,5} Ta _{0,5} O _{0,63} N _{0,92} (links),	
	Sc _{0,67} Ta _{0,33} O _{0,84} N _{0,66} (mittig) und Sc _{0,67} Ta _{0,33} O _{0,77} N _{0,73} (rechts)8	7
Abbildung 5.12	Röntgenbeugungsdiagramm der Verbindung Sc _{0,5} Ta _{0,5} O _{0,49} N _{1,01} mit den graphischen	
	Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung mit statistischer Verteilung der Kationen	9

Abbildung 5.13	Verteilung der Halbhöhenbreiten der Fluorit-Reflexe und Überstrukturreflexe von	
	$Sc_{0,5}Ta_{0,5}O_{0,49}N_{1,01}$ in Abhängigkeit vom Beugungswinkel 2 θ	91
Abbildung 5.14	Röntgenbeugungsdiagramm der Verbindung $Sc_{0,5}Ta_{0,5}O_{1,00}N_{0,68}$ mit den graphischen	
	Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung mit statistischer Verteilung der Kationen.	92
Abbildung 5.15	Röntgenbeugungsdiagramm der Verbindung $Sc_{0,67}Ta_{0,33}O_{0,84}N_{0,66}$ mit den graphischen	
	Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung mit statistischer Verteilung der Kationen.	94
Abbildung 5.16	Tauc-Auftragung der UV/Vis-Spektren der diffusen Reflexion der Verbindung	
	$Sc_{0,33}Ta_{0,67}O_{1,67}N_{0,33}$ zur Bestimmung der Bandlückenenergie des indirekten Übergangs	
	(links) und des direkten Übergangs (rechts).	95
Abbildung 5.17	Normierte UV/Vis-Spektren der diffusen Reflexion der quaternären Verbindungen	
	$Sc_{0,33}Ta_{0,67}O_{1,67}N_{0,33}, \ Sc_{0,15}Ta_{0,85}O_{1,3}N_{0,7} \ und \ Mg_{0,05}Ta_{0,95}O_{1,15}N_{0,85}.$	96
Abbildung 5.18	Silber-Vergleichstest zur Bestimmung der Sauerstoffentwicklung der ternären und	
	quaternären Verbindungen. Die Verbindungen $\delta\text{-TaON}$ und $Sc_{0,33}Ta_{0,67}O_{1,67}N_{0,33}$ (nicht	
	dargestellt) wiesen keine Aktivität auf	98
Abbildung 5.19	Ergebnisse der zeitaufgelösten Photolumineszenz-Spektroskopie der unverspannten und	
	verspannten $\beta\text{-}TaON$ Proben sowie der Verbindungen $Mg_{0,05}Ta_{0,95}O_{1,15}N_{0,85}$ und	
	Sc _{0,15} Ta _{0,85} O _{1,3} N _{0,7} mit Anatasstruktur.	99
Abbildung 5.20	Normierte mittels Terahertz-Spektroskopie bestimmte Photoleitfähigkeit von β -TaON,	
	BiVO ₄ und Fe ₂ O ₃	99
Abbildung 6.1	Erhaltene Pulver Tantaloxidnitrid-basierter Verbindungen mit Farben von gelb bis rot	
	(äußerer Kreis) sowie ausgewählter Phasen mit Bixbyitstruktur und δ -TaON (mittig)	101

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1	Bedingungen der Metrikparameter und die sich daraus ergebenden anisotropen	
	Verspannungsparameter S_{HKL} für einige Kristallsysteme. ^[91]	24
Tabelle 4.1	Strukturtyp und Syntheseroute der untersuchten ternären Tantaloxidnitride	32
Tabelle 4.2	Syntheseparameter für die ternären Tantaloxidnitride β -TaON, γ -TaON und δ -TaON mit Angaben zu der Temperatur, Haltezeit, Heizrate und den Volumenströmen der Beeltionsgasse	22
Tabelle 4.3	Ergebnisse der N/O-Analyse und die dazu ermittelte Zusammensetzung von TaON für die verschiedenen β-TaON-Proben. Der Fehler der Messergebnisse liegt bei 2 %	
Tabelle 4.4	Ausgewählte numerische Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung aus den Röntgenbeugungsdaten der Probe 1 und Probe 2 (gelbes β-TaON).	38
Tabelle 4.5	Verfeinerte strukturelle Parameter der Probe 1 (gelbes β-TaON) aus den Röntgen- beugungsdaten. Die Besetzungszahlen wurden nicht verfeinert.	39
Tabelle 4.6	Verfeinerte strukturelle Parameter der Probe 2 (gelbes β-TaON) aus den Röntgen- beugungsdaten. Die Besetzungszahlen wurden nicht verfeinert.	39
Tabelle 4.7	Ausgewählte numerische Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung aus den Neutronenbeugungsdaten der Probe 1 und Probe 2 (gelbes β-TaON).	42
Tabelle 4.8	Verfeinerte strukturelle Parameter aus den Neutronenbeugunsdaten für Probe 1 (gelbes β-TaON)	42
Tabelle 4.9	Verfeinerte strukturelle Parameter aus den Neutronenbeugunsdaten für Probe 2 (gelbes β-TaON)	42
Tabelle 4.10	Halbhöhenbreiten (FWHM), integrale Intensitäten und das Verhältnis der integralen Intensitäten der Probe 1 und Probe 2 (gelbes β-TaON).	44
Tabelle 4.11	Ausgewählte numerische Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung aus den Röntgenbeugungsdaten der Probe 2 (gelbes β-TaON) mit und ohne mikrostrukturelle Analyse.	45
Tabelle 4.12	Verfeinerte strukturelle Parameter der Probe 2 (gelbes β-TaON) ohne mikrostrukturelle Analyse.	46
Tabelle 4.13	Verfeinerte strukturelle Parameter der Probe 2 (gelbes β-TaON) mit mikrostruktureller Analyse.	46
Tabelle 4.14	Verfeinerte anisotrope Verspannungsparameter S_{HKL} (·10 ⁻⁴) aus der mikrostrukturellen Analyse der Probe 2 (gelbes β -TaON)	47
Tabelle 4.15	Ausgewählte numerische Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung des gelben β -TaON (Probe 1) und des grünen β -TaON	51
Tabelle 4.16	Verfeinerte strukturelle Parameter des gelben β-TaON (Probe 1) aus den Röntgenbeugungsdaten.	51

Tabelle 4.17	Verfeinerte strukturelle Parameter des grünen β-TaON aus den Röntgenbeugungsdaten	51
Tabelle 4.18	Ausgewählte numerische Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung aus den	
	Röntgenbeugungsdaten von über verschiedenen Syntheserouten erhaltenen grünen	
	β-TaON Proben	53
Tabelle 4.19	Verfeinerte strukturelle Parameter des grünen β-TaON, das über die Sol-Gel-Route	
	erhalten wurde	53
Tabelle 4.20	Verfeinerte strukturelle Parameter des grünen β-TaON, das über die Festkörperroute	
	erhalten wurde	53
Tabelle 4.21	Ausgewählte numerische Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen aus den	
	Röntgenbeugungsdaten der Sol-Gel-Probe und der Probe 2 (gelbes β-TaON)	55
Tabelle 4.22	Verfeinerte strukturelle Parameter des gelben β-TaON, das über die Sol-Gel-Route	
	erhalten wurde	56
Tabelle 4.23	Verfeinerte strukturelle Parameter des gelben β-TaON, das über die Festkörperroute	
	erhalten wurde	56
Tabelle 4.24	Aus der Tauc-Auftragung ermittelte indirekte und direkte Bandlückenenergien der	
	verschiedenen β-TaON-Proben	60
Tabelle 4.25	Aus der Tauc-Auftragung ermittelten indirekten und direkten Bandlückenenergien von	
	gelbem β -TaON (aus der Sol-Gel-Route), orangem γ -TaON und rotem δ -TaON	62
Tabelle 5.1	Synthesebedingungen mit Angaben zu der Temperatur, Haltezeit, Heizrate und den	
	Volumenströmen des Reaktionsgases für die Verbindungen Mg0,05Ta0,95O1,15N0,85 und	
	Sc _{0,15} Ta _{0,85} O _{1,3} N _{0,7}	69
Tabelle 5.2	Ausgewählte numerische Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung der Mg- und Sc-dotierten	
	TaON-Proben	72
Tabelle 5.3	Verfeinerte strukturelle Parameter für Mg _{0,05} Ta _{0,95} O _{1,15} N _{0,85}	72
Tabelle 5.4	Verfeinerte strukturelle Parameter für Sc _{0,15} Ta _{0,85} O _{1,3} N _{0,7}	72
Tabelle 5.5	Synthesebedingungen für die neue im Rutil-Typ kristallisierende Verbindung.	74
Tabelle 5.6	Ausgewählte numerische Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung für die Verbindung	
	$Sc_{0,33}Ta_{0,67}O_{1,67}N_{0,33}$.	75
Tabelle 5.7	Verfeinerte strukturelle Parameter für die Verbindung Sc _{0,33} Ta _{0,67} O _{1,67} N _{0,33} . B _{iso} wurde für	
	Sc und Ta auf 0.7 Å ² und für O/N auf 1.0 Å ² fixiert	76
Tabelle 5.8	Halbhöhenbreiten (FWHM), berechnete Kristallitgröße und integrale Intensitäten der	
	Hauptreflexe mit den dazugehörigen hkl-Werten.	77
Tabelle 5.9	Liste der maximalen Untergruppen für die Raumgruppe P42/mnm (Nr. 136) mit	
	Raumgruppennummer, Hermann-Mauguin-Symbol, Index des Übergangs und möglicher	
	Kationenordnung.	82
Tabelle 5.10	Verfeinerte strukturelle Parameter der Verbindung Sc _{0,33} Ta _{0,67} O _{1,67} N _{0,33} im Trirutil-Typ	
	mit geordneter Verteilung der Kationen Sc und Ta.	83
Tabelle 5.11	Verfeinerte strukturelle Parameter der Verbindung Sc _{0,33} Ta _{0,67} O _{1,67} N _{0,33} im Trirutil-Typ	
	mit geordneter Verteilung der Kationen Sc und Ta.	84

Tabelle 5.12	Verfeinerte strukturelle Parameter der Verbindung Sc _{0,33} Ta _{0,67} O _{1,67} N _{0,33} im Trirutil-Typ	
	mit statistischer Verteilung der Kationen Sc und Ta	.84
Tabelle 5.13	Ergebnisse der N/O-Analyse und die dazu ermittelte Zusammensetzung der Phasen mit	
	Bixbyitstruktur mit der allgemeinen Zusammensetzung Sc _{0,5} Ta _{0,5} O _x N _y	.87
Tabelle 5.14	Ergebnisse der N/O-Analyse und die dazu ermittelte Zusammensetzung der Phasen mit	
	Bixbyitstruktur mit der allgemeinen Zusammensetzung Bixbyit-Phasen Sc _{0,67} Ta _{0,33} O _x N _y	.88
Tabelle 5.15	Ausgewählte numerische Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung der Verbindung	
	$Sc_{0,5}Ta_{0,5}O_{0,49}N_{1,01}$.89
Tabelle 5.16	Verfeinerte strukturelle Parameter der Verbindung Sc _{0,5} Ta _{0,5} O _{0,49} N _{1,01}	.90
Tabelle 5.17	Ausgewählte numerische Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung der Verbindung	
	$Sc_{0,5}Ta_{0,5}O_{1,00}N_{0,68}$.92
Tabelle 5.18	Verfeinerte strukturelle Parameter der Verbindung Sc _{0,5} Ta _{0,5} O _{1,00} N _{0,68}	.93
Tabelle 5.19	Ausgewählte numerische Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung der Verbindung	
	$Sc_{0,67}Ta_{0,33}O_{0,84}N_{0,66}$.94
Tabelle 5.20	Verfeinerte strukturelle Parameter der Verbindung Sc _{0,67} Ta _{0,33} O _{0,84} N _{0,66}	.95
Tabelle 5.21	Aus der Tauc-Auftragung ermittelte indirekte und direkte Bandlückenenergien der	
	$\label{eq:quaternare} quaternare Verbindungen Sc_{0,33}Ta_{0,67}O_{1,67}N_{0,33}, Sc_{0,15}Ta_{0,85}O_{1,3}N_{0,7} \text{und}$	
	$Mg_{0,05}Ta_{0,95}O_{1,15}N_{0,85}.$.96
Tabelle A.1	Liste der verwendeten Chemikalien und Reaktionsgase1	11

Danksagung

Ich möchte mich bei folgenden Personen bedanken, die zur Realisierung dieser Arbeit beigetragen haben:

Prof. Dr. Martin Lerch für die interessante Themenstellung, die stetige Diskussionsbereitschaft und das in mich gesetzte Vertrauen bei der Durchführung dieser Arbeit.

Prof. Dr. Malte Behrens für die Übernahme des Zweitgutachtens sowie Prof. Dr. Regine von Klitzing für die Übernahme des Vorsitzes im Promotionsausschuss.

Den Kooperationspartnern im Rahmen des DFG-Schwerpunktprogramms 1613 Prof. Dr. Malte Behrens (Universität Duisburg-Essen), Priv.-Doz. Dr. Thomas Schedel-Niedrig (Helmholtz-Zentrum Berlin) und Prof. Dr. Anna Fischer (Albert-Ludwigs-Universität Freiburg) für die gelungene Zusammenarbeit sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung.

Dr. Rainer Eichberger, Dr. Andreas Bartelt und Sönke Müller (Helmholtz-Zentrum Berlin) für die Untersuchung der Ladungsträgerlebensdauer.

Dr. Anatoliy Senyshyn (FRM II) für die Durchführung der Neutronenbeugungsmessungen. Martin Rohloff und Caren Göbel für die EDX-Analysen, SEM- und TEM-Untersuchungen.

Dr. Thomas Lunkenbein (Fritz-Haber-Institut Berlin) für die TEM-Untersuchungen.

Cyriac Massue und Marie-Mathilde Millet (Fritz-Haber-Institut Berlin) für die photokatalytischen Untersuchungen.

Maika Stöbe und Rafael Zubrzycki für die Durchführung der RFA-Messungen.

Rafael Zubrzycki und Sven Kühn für die Durchführung der UV/Vis-Messungen

Brigitte Hahn und Steven Orthmann für die Durchführung der N/O-Messungen.

Den ehemaligen und heutigen Mitarbeitern/-innen der Arbeitsgruppe Anna, Claudia, Eva, Alex, Björn, Dennis, Domi, Gregor, Matthias, Stefan, Steven, Suliman und Tobias für die angenehme Atmosphäre und die Hilfsbereitschaft – insbesondere Dominik Weber und Stefan Berendts für die Durchsicht der vorliegenden Arbeit.

Meinen Freunden Aneta, Nora, Sophie und Denis für die moralische Unterstützung während dieser Arbeit.

Zu guter Letzt meiner Familie, meinen Eltern und insbesondere meinem Ehemann Orhan für den starken Rückhalt und die uneingeschränkte Unterstützung.

Eidesstattliche Versicherung

Hiermit versichere ich an Eides statt, die vorliegende Dissertation mit dem Titel "Synthese und Charakterisierung Tantaloxidnitrid-basierter Verbindungen für die photokatalytische Wasserspaltung" selbstständig und eigenhändig und nur unter Verwendung der in meiner Dissertation angegebenen Hilfsmittel und Literatur verfasst zu haben.

(Datum/Unterschrift)