# Synthese und Charakterisierung neuer Oxide und Oxidnitride des Niobs

vorgelegt von

Diplom-Chemiker Steven Orthmann

geb. in Nauen

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

> Doktor der Naturwissenschaften Dr. rer. nat.

> > genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. Martin Kaupp

Gutachter: Prof. Dr. Martin Lerch

Gutachter: Prof. Dr. Thomas Bredow

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 02. November 2017

Berlin 2017

Meiner Familie und meinen Freunden gewidmet.

I

# Zusammenfassung

Über verschiedene Syntheserouten wurden die ersten Verbindungen im System Scandium-Niob-Sauerstoff-Stickstoff synthetisiert und charakterisiert. Es konnte ScNb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub> mit Rutil-Struktur hergestellt werden, welches nach kurzer Oxidation an Luft eine Farbveränderung von schwarz zu gelb aufwies. Eine direkte Bandlücke von 2,62 eV wurde mittels UV-Vis Spektroskopie bestimmt. Ebenfalls gelang es, Anionendefizitäres NbSc<sub>2</sub>(O,N, $\square$ )<sub>6</sub> mit Fluorit-Struktur zu synthetisieren. Hier wurde nach kurzer Oxidation eine Bandlücke von 3,36 eV bestimmt. Im System Zirconium-Niob-Sauerstoff-Stickstoff wurden neue Oxide und Oxidnitride synthetisiert. Durch Substitution von Zirconium durch Hafnium konnten isotype Verbindungen mit vergleichbarer Zusammensetzung erhalten werden. Physikalische Eigenschaften und Kristallstrukturen der neuen Verbindungen wurden mit Hilfe von magnetischen Messungen, Elektronenmikroskopie und Neutronenbeugung bestimmt.

Durch partielle Substitution von Niob mit Magnesium bzw. Zink gelangen die Synthesen drei weiterer Oxidnitride der Zusammensetzung Mg2Nb4O2N5, Zn2NbO0,3N2,8 und ZnNb3O0,1N4,5 mit tetragonaler Nb4N5-Struktur.

## Abstract

By different synthesis routes the first oxide nitrides in the series scandium-niobiumoxygen-nitrogen could be synthesized and characterized.  $ScNb_4O_7N_3$ , which crystallizes in the rutile-type structure, exhibit a band gap of 2.62 eV after a short oxidation. Furthermore anion-deficit  $NbSc_2(O,N,\Box)_6$  with fluorite-type structure could be synthesized. UV-Vis measurements point to a band gap of 3.36 eV after a short oxidation of the product. In the series zirconium-niobium-oxygen-nitrogen new oxides and oxide nitrides could be synthesized. By replacing zirconium with hafnium isotopical compounds with comparable composition could be obtained. The crystal structure of these new compounds is discussed respecting magnetism and the results of electron microscopy and neutron diffraction.

By partially substitution of niobium with magnesium or zinc three additional oxide nitrides with the compositions  $Mg_2Nb_4O_2N_5$ ,  $Zn_2NbO_{0,3}N_{2,8}$ , and  $ZnNb_3O_{0,1}N_{4,5}$ , showing a tetragonal  $Nb_4N_5$ -type structure, could be synthesized.

# Danksagung

Nachfolgend möchte ich allen Personen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

Zuerst möchte ich Professor Dr. Dr. Martin Lerch danken für die Möglichkeit, an diesem fordernden und mich fördernden Thema zu arbeiten. Vielen Dank für das Vertrauen, dass er in den letzten Jahren in mich gesetzt hat, die immerwährende Diskussionsbereitschaft, Offenheit, Hilfe und gewährten Freiheiten.

Mein Dank gilt auch Herrn Professor Dr. Thomas Bredow der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn für die Übernahme des zweiten Gutachtens sowie den Vorsitzenden des Prüfungsausschusses Herrn Prof. Dr. Martin Kaupp der Technischen Universität Berlin.

Auch dem Förderprogramm SPP 1415 der DFG danke ich für die Möglichkeit der Weiterbildung auf dem Gebiert der Festkörperchemie.

Den Kooperationspartnern gilt ebenfalls mein Dank für die gute Zusammenarbeit. Namentlich danke ich: Herrn Prof. Rainer Pöttgen (Universität Münster) insbesondere Herrn Dr. Oliver Janka für Magnetismus- und NMR-Messungen, Herrn M.Sc. Thomas Götsch (Arbeitskreis Prof. Simon Penner, Universität Innsbruck) für die XPS-Messung und Herrn Dr. Nils Becker (Arbeitskreis Prof. Richard Dronskowski, RWTH Aachen) für die vielen förderlichen Diskussionen. Weiterhin danke ich Herrn Dr. Lucas Petschnig (Arbeitskreis Prof. Hubert Huppertz, Universität Innsbruck) für die Hochdruck-Hochtemperatur-Versuche, Frau Dr. Elena Willinger (Arbeitskreis Dr. Marc Willinger, Fritz-Haber-Institut Berlin) für die STEM-Aufnahmen, Herrn Dr. Martin Mühlbauer (Heinz Maier-Leibniz Zentrum Garching) für die Neutronenbeugungsexperimente, Frau M.Sc. Nina Genz (Arbeitskreis Prof. Ressler, TU Berlin) für die UV-Vis-Spektroskopie sowie Frau M.Sc. Eva Maria Heppke (Arbeitskreis Prof. Martin Lerch, TU Berlin) für die Hilfe bei den Skullschmelz-Versuchen. Des Weiteren gilt mein Dank allen ehemaligen und aktuellen Mitarbeitern des Arbeitskreises von Herrn Prof. Torsten Ressler (TU Berlin), insbesondere Herrn Dr. Th.-Christoph Rödel und Frau M.Sc. Maika Stöbe für die Hilfe an den Röntgengeräten.

Mein besonderer Dank gilt Frau Brigitte Hahn, die mir die Heißgasextraktion anvertraute und mich über Monate einarbeitete. So konnte jeder Fehler vermieden und Unwägbarkeiten schnell beseitigt werden.

Auch den Mitarbeitern der Glasbläserei, Frau Wiebke Matthes und Herrn Ralf Reichert, sowie den Mitarbeitern der Werkstätten, Herrn Andreas Aichholz und Herrn Alexander White, danke ich für die stetige Bereitschaft als Ansprechpartner bei Problemen.

Für die immer schnelle, unkomplizierte und kompetente Hilfe danke ich dem immer freundlichen Team der Materialausgabe: Frau Juana Krone, Frau Luise Spreer, Frau Franziska M. Rau, Frau Barbara-Cornelia Fischer, Frau Edeltraut Böhme, Herrn Alexander Billig und Herrn Erik Neumann.

Mein großer Dank gilt "Kohl and the Gang", Frau Dr. Julia Kohl und Herrn Dr. Stephan Kohl für alles, was sie für die mich und die Glückslerchis tun und getan haben.

Für die Organisation bei Bestellungen, die Hilfe im Bürokratie-Dschungel und die Lösung alltäglicher Probleme danke ich im Besonderen Frau Claudia Benzin und Frau Andrea Rahmel sowie Frau Dipl.-Chem. Mandy Prillwitz.

Allen ehemaligen und aktuellen Mitglieder des Arbeitskreises danke ich für ihre Diskussionsbereitschaft und Hilfe zu jeder Zeit: Suliman, Tobias, Dominik, Matthias, Sevilay, Anna, Eva, Julia, Alexander, Gregor, Björn, Dennis, Elisabeth, Martin R., Charlyn, Sophie, Justus, Fatma, Stefan, André und Abdullah.

Vielen Dank an Dr. Dominik Weber, von dem ich in den ersten Monaten so viel gelernt habe und der stets ein offenes Ohr für meine Probleme hatte.

Einen großen Dank für das Korrekturlesen und Kommentieren meiner Arbeit an Dr. Matthias S. Paun, Dr. Björn Anke, M. Sc. Eva Maria Heppke sowie besonders Dr. Tobias Lüdtke. Weiterhin danke ich für die unvergessliche Zeit am Institut: Carsten Walter, Prashanth Menezes, Miriam Stoelzel, Alexander Müller, dem gesamten Arbeitskreis Grohmann und Jan Dirk Epping.

Meiner Familie und meinen Freunden danke ich vom ganzen Herzen für die liebevolle Unterstützung zu jeder Zeit.

# Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	II
Abstract	III
Danksagung	IV
1. Einleitung und Zielsetzung	1
2. Theoretischer Hintergrund	3
2.1 Niob	3
2.2 Nioboxide	4
2.3 Niobnitride	5
2.4 Nioboxidnitride	5
2.5 Vergleich des Verhaltens zwischen Niob und Tantal	6
2.6 Aperiodische Strukturen	8
3. Allgemeine Grundlagen	9
3.1 Präparative Methoden	9
3.1.1 Ammonolyse	9
3.1.2 Präparation röntgenamorpher (Misch-)Oxide	11
3.2 Apparative Grundlagen	13
3.2.1 Öfen	13
3.2.2 Röntgenpulverdiffraktometrie	16
3.2.3 Stickstoff-/Sauerstoffanalyse mittels Heißgasextraktion	16
3.2.4 Neutronendiffraktometrie	17
3.2.5 UV/Vis Spektrometrie	17
3.2.6 Dichtebestimmung	18
3.3 Röntgen- und Neutronenbeugung	21
3.3.1 Grundlagen	21
3.3.2 Rietveld-Verfeinerung	23

4.	Ergebnisse und Diskussionen	25
۷	4.1 Ergebnisse der Substitutionen mit Scandium	25
	4.1.1 ScNb <sub>4</sub> O <sub>7</sub> N <sub>3</sub> mit Rutilstruktur	25
	4.1.2 NbSc <sub>2</sub> (O,N,□) <sub>6</sub> mit Fluoritstruktur	33
Z	4.2 Ergebnisse der Substitutionen mit Zirconium	39
	4.2.1 NbZrO <sub>4,5</sub> mit einer von $\alpha$ -PbO <sub>2</sub> abgeleiteten Kristallstruktur	39
	4.2.2 NbZr <sub>2</sub> O <sub>6,5</sub> mit einer von $\alpha$ -PbO <sub>2</sub> abgeleiteten Kristallstruktur	45
	4.2.3 NbZr <sub>2</sub> O <sub>6</sub> N <sub>0,33</sub> mit einer von $\alpha$ -PbO <sub>2</sub> abgeleiteten Kristallstruktur	67
Z	1.3 Ergebnisse der Substitutionen mit Hafnium	71
	4.3.1 HfNbO <sub>4,5</sub> mit einer von $\alpha$ -PbO <sub>2</sub> abgeleiteten Kristallstruktur	71
	4.3.2 Hf <sub>2</sub> NbO <sub>6,5</sub> mit einer von $\alpha$ -PbO <sub>2</sub> abgeleiteten Kristallstruktur	77
Z	1.4 Ergebnisse der Substitutionen mit Magnesium	81
	Mg <sub>2</sub> Nb <sub>4</sub> O <sub>2</sub> N <sub>5</sub> mit einer von Nb <sub>4</sub> N <sub>5</sub> abgeleiteten Struktur	81
Z	1.5 Ergebnisse der Substitutionen mit Zink	87
	$4.5.1 \ Zn_2NbO_{0,3}N_{2,8}$ mit einer von $Nb_4N_5$ abgeleiteten Struktur	88
	$4.5.2 \ ZnNb_3O_{0,1}N_{4,5}$ mit einer von $Nb_4N_5$ abgeleiteten Struktur	93
۷	1.6 Ergebnisse der Umsetzungen von Niob ohne Kationensubstitution	97
Z	1.7 Versuche zur Darstellung eines Sesquioxids von Niob	101
5.	Zusammenfassung und Ausblick	107
6.	Literaturverzeichnis	111
7.	Anhang	121
-	7.1 Abkürzungsverzeichnis	121
-	7.2 Verwendete Chemikalien	122
-	7.3 Publikationsliste	123
-	7.4 Tabellenverzeichnis	127
7	7.5 Abbildungsverzeichnis	129

# 1. Einleitung und Zielsetzung

In den letzten Jahren wurden Verbindungen auf der Grundlage von Tantal zunehmend interessant für Anwendungen als Farbpigmente<sup>[1,2]</sup>, in der Katalyse<sup>[3–5]</sup> oder als Grundlage neuer Werkstoffe mit vielversprechenden physikalischen Eigenschaften<sup>[6–8]</sup>. Diese Arbeit hat zum Ziel, Tantal in seinen Verbindungen durch Niob zu substituieren, um die vorherrschende Meinung zu überprüfen, ob aufgrund der chemischen Ähnlichkeit von Niob und Tantal strukturelle Beziehungen zwischen Niob- und Tantalverbindungen existieren. Struktur-Eigenschaftsbeziehungen müssen untersucht werden, um nicht nur die Eigenschaften neuer Materialien zu charakterisieren, sondern auch ihre Ursachen zu verstehen.

Die Strukturaufklärung ist Teil des Verständnisses der spezifischen Eigenschaften einer Verbindung. Historische Beispiele für jahrzehntelanges Unverständnis von physikalischen Eigenschaften gibt es viele. So wurden zum Beispiel supraleitende Materialien bereits 1911 von H. Kamerlingh Onnes entdeckt<sup>[9]</sup>, im Jahr 1935 von den Brüdern F. und H. London erstmals phänomenologisch gedeutet<sup>[10]</sup> und erst 1957 von J. Bardeen, L. N. Cooper und J. R. Schrieffer in ihrer BCS-Theorie über das Prinzip der Supraleitung erklärt<sup>[11]</sup>. Dieses Verständnis hilft uns heute bei der Optimierung von Geräten, die zur Strukturaufklärung neuer Verbindungen benötigt werden, zum Beispiel in Teilchenbeschleunigern und NMR-Geräten.

Neue Materialien helfen oft einen Fortschritt in Technik und Wirtschaft zu initialisieren. Das Gebiet der Oxide, Nitride und Oxidnitride des Niobs ist aufgrund seiner bereits postulierten Ähnlichkeit zu dem des Tantals noch nicht so umfassend untersucht worden.

Diese Arbeit befasst sich mit der Synthese und Charakterisierung neuer Materialien auf Grundlage von Nioboxiden. Dabei wird sowohl das Kation durch niedervalente Metalle als auch der Sauerstoff durch Stickstoff partiell substituiert. Im Falle der Kationen wird dies über eine modifizierte Polymerkomplexmethode (Pechini-Methode<sup>[12]</sup>) realisiert. Sauerstoff wird durch Stickstoff teilweise oder vollständig substituiert. Die Parameter werden in Temperatur, Haltezeit und Gasmischung abgestimmt um einphasige Produkte zu erhalten. Anschließend werden vorrangig die Kristallstruktur und die chemische

Zusammensetzung der Produkte bestimmt und gegebenenfalls die physikalischen Eigenschaften mittels UV-Vis-Spektroskopie, Dichtebestimmung oder Messung der magnetischen Suszeptibilität untersucht.

Diese Arbeit gliedert sich in mehrere Teile: Jedes Kapitel beschreibt die Ergebnisse durch Substitutionen mit verschiedenen niedervalenten Metallen.

# 2. Theoretischer Hintergrund

## **2.1 Niob**

Die fünfte Gruppe des Periodensystems der Elemente besteht aus den Metallen Vanadium, Niob, Tantal und dem mit wenigen Sekunden Halbwertszeit stabilen, radioaktiven Dubnium, früher auch als Hahnium oder Nilsbohrium bezeichnet. Niob besitzt die Elektronenkonfiguration [Kr] 4d<sup>4</sup> 5s<sup>1</sup>, kristallisiert unter Standardbedingungen kubisch raumzentriert in der Raumgruppe  $Im\overline{3}m$  mit  $a = 329.41 \text{ pm}^{[13]}$  und Z = 2. Es ist ein glänzendes, duktiles Metall welches an Luft eine Passivierungsschicht bildet und somit von vielen Säuren nicht oxidiert werden kann. Mit einer Sprungtemperatur von 9,25 K ist Niob ein supraleitendes Element<sup>[14]</sup>. Es hat seinen Schmelzpunkt bei 2468 °C<sup>[15]</sup>, seinen Siedepunkt bei 4758 °C<sup>[15]</sup> und eine Dichte von 8,581 g/cm<sup>3</sup> bei Raumtemperatur<sup>[15]</sup>. Mit einem Massenanteil von 19 ppm (0,019 m%) an der Erdkruste gehört es zu den selten vorkommenden Schwermetallen<sup>[16]</sup>. Niob bildet mit seinem schwereren Homologen Tantal eine chemische Analogie, welche nur von Zirconium und Hafnium übertroffen wird. Die beiden Elemente lassen sich so schwer voneinander unterscheiden, dass über viele Jahre nicht klar war, dass es sich um zwei verschiedene Elemente handelt. Der Engländer C. Hatchett entdeckte Niob 1801 in einem Erz aus dem Flussbett des Massachusetts<sup>[17]</sup> und nannte es Columbium nach Columbia, der alten und poetischen Bezeichnung für die Vereinigten Staaten von Amerika. Im Jahre 1802 fand der Schwede A. G. Ekeberg ebenfalls ein neues Element, welches er Tantal, nach der griechischen Mythologiefigur Tantalos, nannte. Der Engländer W. H. Wollaston verglich 1809 die beiden Oxide der neuen Metalle und kam zu dem Ergebnis, dass sie aufgrund unterschiedlicher Oxidationszustände die Oxide des gleichen Elementes sind<sup>[18]</sup>. Nach vielen Arbeiten am vermeintlichen neuen Metall zeigte der Berliner H. Rose erst im Jahr 1844, dass sich die Säuren der Metalle unterscheiden. Er nannte das neue Element, nichtwissend um die Benennung von Hatchett, Niobium, der Tochter des Tantalus, um durch den Namen die Ähnlichkeit der Elemente anzudeuten<sup>[19]</sup>. Erst 1950 und nach vielen Auseinandersetzungen, legte die IUPAC den Namen Niob als offizielle Bezeichnung des Elementes fest. Niob kommt aufgrund der Ähnlichkeit häufig mit Tantal in Mineralen der Mischreihe Columbit, (Fe,Mn)(Ta,Nb)<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, in Eisenniobat, (Fe,Mn)(NbO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, sowie in Mineralen der Pyrochlor-Gruppe mit der idealen Zusammensetzung Ca<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> vor. Die Hauptanwendung für Niob liegt in der Verwendung als Legierungsbestandteil für rostfreie Stähle<sup>[20,21]</sup>, in der Nukleartechnik wegen seines niedrigen Einfangquerschnitts für Neutronen<sup>[22,23]</sup>, in Legierungen als Supraleiter<sup>[24]</sup> sowie seit wenigen Jahren als Schmuck- und Münzmetall<sup>[25]</sup>.

## 2.2 Nioboxide

Bis auf das Sesquioxid konnten bisher alle Oxide in den jeweiligen Oxidationsstufen des Metalls dargestellt und charakterisiert werden<sup>[26,27]</sup>. Die Existenz eines Nb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wurde bisher nur theoretisch untersucht<sup>[28]</sup>. Bisher veröffentlichte Berichte über Synthesen von Nb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, zum Beispiel in der Dissertation von H. Fendius (Hannover, 1931)<sup>[29]</sup>, konnten von G. Brauer 1941 als Mischung von NbO und NbO<sub>2</sub> widerlegt werden<sup>[30]</sup>.

Nioboxide besitzen einen weiten Anwendungsbereich. So wird zum Beispiel das Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> zur Erhöhung des Brechungsindex in optischen Gläsern genutzt<sup>[31]</sup>, welche in Fotoapparaten, Brillengläsern und Kopiergeräten verwendet werden. Das NbO wird als Anodenmaterial in Elektrolytkondensatoren verwendet<sup>[32,33]</sup>, die unter anderem in Laptops eingesetzt werden.

Weiterhin finden sich in Datenbanken Niob-Sauerstoff-Verbindungen in verschiedensten Zusammensetzungen, die mit der allgemeinen Formel NbO<sub>x</sub> abgekürzt werden. Die farblosen, blauschwarzen oder schwarzen Oxide können gezielt dargestellt werden<sup>[34]</sup>. So kann zum Beispiel Nb<sub>0,94</sub>O<sub>2</sub> mit Rutilstruktur durch Schockreduktion<sup>[35]</sup>, Nb<sub>12</sub>O<sub>29</sub> und Nb<sub>22</sub>O<sub>56</sub> durch Einkristallzucht aus Schmelzen<sup>[36]</sup> sowie Zusammensetzungen von x = 2,4-2,5 über chemischen Transport durch Reduktion im Temperaturgefälle dargestellt werden<sup>[37]</sup>.

# 2.3 Niobnitride

Ähnlich den Oxiden weisen auch die Niobnitride zahlreiche Vertreter auf. Hierbei ist jedoch ein gravierender Unterschied zu Tantal erkennbar. Während im Tantal-Stickstoff-System durch Ammonolyse über einen Temperaturbereich von 600–900 °C stets Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> erhalten wird, wird im Niob-Stickstoff-System eine breite Palette von Nitriden durchlaufen, wobei die formale Oxidationsstufe des Niobs mit steigender Temperatur stetig abnimmt. Ein Nb<sub>3</sub>N<sub>5</sub>, analog zu Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>, wurde 1966 von Brauer *et al.* versucht zu synthetisieren, konnte aber nicht nachgewiesen werden<sup>[38]</sup>. Die bisher nach Brauer und Jander sowie Schönberg verschieden benannten Phasen wurden durch Brauer und Esselborn synthetisiert, untersucht und mit Hilfe von Unterteilungen vereinheitlicht<sup>[39]</sup>. Die Verbindungen Nb<sub>4</sub>N<sub>3</sub> und Nb<sub>4</sub>N<sub>5</sub> können als defekte Kochsalz-Strukturen über eine Ammonolysereaktion dargestellt werden, bei denen je ein Anion (Nb<sub>4</sub>N<sub>3</sub>□) oder Kation (Nb<sub>4</sub>□N<sub>5</sub>) durch eine Leerstelle pro Elementarzelle ersetzt wird<sup>[40]</sup>.

Analog den Oxiden kann auch für die Nitride eine allgemeine Formel NbN<sub>x</sub> aufgestellt werden, wobei x von 0,01 bis 1,25 in einem großen Bereich durchlaufen wird<sup>[40]</sup>. Durch Ammonolyse sind auch hexagonales Nb<sub>5</sub>N<sub>6</sub> sowie hexagonales NbN synthetisch zugänglich. Ebenfalls sind Niobnitride durch Hochdrucksynthesen in einer Reaktion von Niobmetall mit Stickstoff darstellbar<sup>[41]</sup>.

Niobnitride werden als Elektrodenmaterial für Superkondensatoren<sup>[42]</sup>, als Anode für Lithium-Ionenbatterien<sup>[43,44]</sup> sowie auf farbstoffsensitiven Solarzellen<sup>[45]</sup> eingesetzt. Ihr Zugang durch Ammonolyse ist dabei unkompliziert, wirtschaftlich und reproduzierbar.

# 2.4 Nioboxidnitride

Über das stöchiometrische NbON wurde erstmals 1965 von Buslaev *et al.*<sup>[46]</sup> sowie 1973 von Vorobev *et al.*<sup>[47]</sup> in sowjetischen Zeitschriften berichtet. Im Jahr 1977 wurde dann auch in Fachzeitschriften von Weishaupt und Strähle<sup>[48]</sup> über diese Verbindung publiziert. Nils Schönberg beschrieb 1954 ein nicht-stöchiometrisches kubisches NbO<sub>0,1</sub>N<sub>0,9</sub> sowie ein tetragonales Nb<sub>0,6</sub>O<sub>0,3</sub><sup>[49]</sup>. Weitreichende Untersuchungen von Georg Brauer gaben Aufschluss über die Komplexität des Nb-O-N-Systems<sup>[50]</sup>. Es konnten Oxidnitride mit verschiedenen Sauerstoff- und Stickstoffgehalten synthetisiert, charakterisiert und typisiert werden<sup>[51]</sup>. Im monoklinen NbON ist das Niob-Atom von 7 Kationen, vier Stickstoff- und drei Sauerstoff-Atomen, umgeben. Die Bindungslängen variieren von 199,4 pm bis 216,6 pm<sup>[48]</sup>.

Erst 1996 nahmen sich J. D. Houmes und H. C. zur Loye dieses Themas erneut an und postulierten, dass ein Nioboxidnitrid nur durch eine Eisen-unterstützte Synthese gewonnen werden kann<sup>[52]</sup>. Seit Mitte der 1990er wurden Nioboxidnitride als Katalysatoren untersucht, zum Beispiel zur Hydrodenitrierung<sup>[53]</sup> und Hydrodesulfurisierung<sup>[54]</sup>, sowie als Anodenmaterial für Lithium-Ionen-Batterien<sup>[55]</sup>. Weiterhin wird Nioboxidnitrid als Schutzschicht für Stähle eingesetzt um diese vor Korrosion zu schützen<sup>[56]</sup>.

Kationensubstituierte Nioboxidnitride finden Einsatz als Photokathoden zur Wasserspaltung<sup>[57–62]</sup>, als Supraleiter<sup>[63,64]</sup>, als Dielektrika zur Speicherung elektrischer Energie<sup>[65]</sup> sowie als Ferromagnetika mit einer Curie-Temperatur von 6,2 K<sup>[66]</sup>.

## 2.5 Vergleich des Verhaltens zwischen Niob und Tantal

Es gilt die vorherrschende Meinung, dass, chemisch gesehen, das Tantal gleichartig dem Niob sei. Die Annahme begründet sich aufgrund ihrer verwandten Elektronenkonfiguration und weil ihre pentavalenten Ionen in ihrer Größe von 78 pm<sup>[15]</sup>, aufgrund der Lanthanoidenkontraktion, praktisch identisch sind. Die Unterschiede der beiden Elemente stellen sich in erster Linie in ihrem Verhalten bei Fest-Gas-Reaktionen heraus. Für einen Austausch von Sauerstoff und Stickstoff kann Ammoniak verwendet werden. Dabei wird Ammoniak bei Temperaturen über 600 °C zersetzt. Bei dieser Reaktion können bei partiellem Sauerstoffausbau Oxidnitride, bei vollständigem Sauerstoffausbau Nitride entstehen. Außerdem können die Kationen reduziert werden, dabei wird der Stickstoff im Ammoniak zu molekularem Stickstoff, N<sub>2</sub>, oxidiert. Als Beispiel zeigt Gleichung 2.1 die Reduktion von Niob(V)oxid mit Ammoniak zu Niobnitrid sowie die Oxidation von Ammoniak zu molekularem Stickstoff:

$$3 \text{ Nb}_2\text{O}_5 + 10 \text{ NH}_3 \rightleftharpoons 6 \text{ NbN} + 2 \text{ N}_2 + 15 \text{ H}_2\text{O}$$
 (2.1)

Das Niobnitrid wird bei Bedingungen von 1000 °C, einem Gasstrom von 10 L/h NH<sub>3</sub> und einer Haltezeit von 10 Stunden phasenrein aus Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> erhalten.

Gleichung 2.2 zeigt die Reaktion von Tantal(V)oxid mit Ammoniak zu Tantal(V)nitrid<sup>[38]</sup>:

$$3 \operatorname{Ta}_2 O_5 + 10 \operatorname{NH}_3 \rightleftharpoons 2 \operatorname{Ta}_3 \operatorname{N}_5 + 15 \operatorname{H}_2 O$$
 (2.2)

Hierbei erfolgt ein Austausch der Sauerstoff- durch Stickstoffatome ohne Änderung der Oxidationsstufe des Tantals. Nitride mit geringeren Wertigkeiten des Tantals konnten nur unter Drucknitridierung<sup>[67]</sup>, als Dünnfilm<sup>[68]</sup>, im Vakuum<sup>[69]</sup> oder bei Temperaturen über 900 °C<sup>[70]</sup> synthetisiert werden. Tantal(V)nitrid wird bei Bedingungen von 800–900 °C, einem Gasstrom von 10 L/h NH<sub>3</sub> und einer Haltezeit von 10 Stunden phasenrein aus Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> erhalten.

Die unterschiedliche Reaktivität der Elemente Niob und Tantal lässt sich laut V. Pershina *et al.* auf relativistische Effekte zurückführen. Es gibt einerseits eine starke relativistische Stabilisierung der s- und p-Orbitale sowie andererseits eine Destabilisierung der d-Orbitale und deren räumlichen Expansion<sup>[71]</sup>. Ein Blick auf die Normalpotentiale der beiden Metalle lässt erkennen, dass diese sich deutlich voneinander unterscheiden. Die Potentiale wurden jeweils in wässrigen Lösungen im sauren Milieu (pH = 0) gemessen. So weist das Redoxpaar Nb<sup>5+</sup>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> einen Wert von  $\varepsilon_0 = -0,664$  V, der von Ta<sup>5+</sup>/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> einen Wert von  $\varepsilon_0 = -0,812$  V auf<sup>[15]</sup>. Niob ist somit leichter zu reduzieren als Tantal.

Ein weiterer Blick auf die physikalischen Eigenschaften der Elemente zeigt, dass das geringere Ionisierungspotential von Tantal (Ta<sup>0</sup>  $\rightarrow$  Ta<sup>5+</sup>) gegenüber Niob (Nb<sup>0</sup>  $\rightarrow$  Nb<sup>5+</sup>) von 132,03 eV bzw. 135,05 eV dazu führt, den Oxidationszustand +5 einfacher zu erreichen<sup>[72]</sup>. Ebenfalls sind die HOMO–LUMO-Abstände der Energieniveaus aufgrund des relativistischen Effektes im Tantalchlorid größer als im Niobchlorid<sup>[73]</sup>. Elektronische Anregungen von Elektronen auf höhere Orbitale sind beim Niob somit energetisch bevorzugt und wahrscheinlicher<sup>[72]</sup>. Weitere Forschungen an Komplexen von Niob und Tantal zeigen, dass die Oxide<sup>[74]</sup>, Fluoride<sup>[75,76]</sup>, Chloride<sup>[73]</sup>, Bromide<sup>[76]</sup>

sowie die Hydrolyseprodukte des Niobs<sup>[77]</sup> sich in der Komplexbildung und Reaktion vom Tantal teilweise stark unterscheiden.

## 2.6 Aperiodische Strukturen

Aperiodische Strukturen werden in Quasikristalle, inkommensurable Kompositkristalle und inkommensurabel modulierte Strukturen<sup>[78]</sup> unterteilt. Die beiden Letzteren weisen zwei Komponenten auf, die verschiedene Elementarzellen innerhalb des gleichen Kristalls haben. Diese Elementarzellen unterscheiden sich in mindestens einer ihrer Achsen oder dem Volumen um ein nichtganzzahliges Vielfaches und widersprechen somit dem Gesetz der rationalen Indizes in Kristallen von René-Just Haüy, welches er 1784 formulierte. Aperiodische Strukturen sind normalerweise nicht-stöchiometrisch und ein Auftreten von gemischtvalenten Kationen ist üblich<sup>[79]</sup>. Aufgrund dieser Aperiodizität weisen Kompositkristalle ungewöhnliche Eigenschaften auf<sup>[79,80]</sup>. In der Literatur sind viele organische und anorganische Beispiele bekannt<sup>[79]</sup>. Am Mineral Calaverit, AuTe<sub>2</sub>, wurde im Jahr 1931 das erste Mal Aperiodiziät entdeckt<sup>[81]</sup>. Eine wissenschaftliche Erklärung von Aperiodizität war erst 1960 möglich, als im Röntgenbeugungsmuster von gamma-Natriumcarbonat, y-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, kleine Reflexe beobachtet wurden, die nicht der Struktur zuzuordnen waren und sich nicht mit ganzen Zahlen indizieren ließen<sup>[82-84]</sup>. Solche Satellitenreflexe sind ein charakteristisches Merkmal aperiodischer Strukturen. Eine Strukturlösung kann über vier- bis sechsdimensionale Superraumgruppen erfolgen<sup>[85]</sup>, welche alle Röntgenbeugungsreflexe Verbesserungen berücksichtigen. Durch in der Analytik, zum Beispiel Röntgendiffraktometer mit besserer Aufnahmequalität, konnten in den letzten beiden Dekaden viele aperiodische Strukturen entdeckt werden<sup>[80]</sup>.

8

# 3. Allgemeine Grundlagen

# 3.1 Präparative Methoden

In der Festkörperchemie ist die Synthese eines Materials der Ausgangspunkt umfangreicher Analytik. Die Art der Präparation der eingesetzten Edukte spielt eine große Rolle. So kann sich die Änderung der Gefäßgröße, die Zusammensetzung der Edukt-Lösung und die Temperatur der Kalzinierung zur Herstellung eines Vorläufers, eines sogenannten Präkursors, auf die Phasenreinheit des letztlich synthetisierten Produktes auswirken. Erst nach dessen Synthese folgt der finale Schritt zum Produkt, bei dem der pulverförmige Vorläufer mit einem Gas bzw. Gasgemisch umgesetzt wird. In der vorliegenden Arbeit werden die verwendeten Methoden, Synthesewege und relevanten Parameter erläutert.

#### 3.1.1 Ammonolyse

Als Ammonolyse wird in der Festkörperchemie die Reaktion zwischen Festkörpern und Ammoniakgas verstanden. Sie dient in Oxiden zum teilweisen oder vollständigen Einbau von Stickstoff durch gleichzeitige Substitution von Sauerstoff bei hohen Temperaturen (700–2300 °C). Dabei dissoziiert der Ammoniak in Stickstoff und Wasserstoff:

$$2 \operatorname{NH}_3 \rightleftharpoons \operatorname{N}_2 + 3 \operatorname{H}_2 \tag{3.1}$$

Der Wasserstoff wirkt reduzierend, der Stickstoff wird in die Struktur eingebaut. Zur Steuerung der Reduktionskraft des Ammoniaks kann Sauerstoff zugemischt werden, wodurch der entstehende Wasserstoff der Reaktion partiell entzogen und zu Wasserdampf umgesetzt wird. Ebenso kann das Ammoniak-Gas mit Wasserdampf gesättigt werden, wodurch der Sauerstoffpartialdruck bei der Synthese steigt und die Reduktionskraft des Ammoniaks gemildert wird. Dazu wird das Gas vorher durch eine Waschflasche geleitet, welche ein mit Ammoniak gesättigtes Ammoniak-Wasser-Gemisch enthält.

Die Ammonolyse findet an der Oberfläche der Probe statt. Die dort befindlichen Ionen, im vorliegenden Fall die Oxidionen der eingesetzten Metalloxid-Präkursoren, reagieren mit dem zerfallenden Ammoniak. Die allgemeine Reaktionsgleichung für ein Metalloxid lautet:

$$MO_x + 2y NH_3 \rightarrow MO_{x-3y}N_{2y} + 3y H_2O$$
(3.2)

Die Reaktion erfolgt schrittweise unter Bildung von  $NH_2^-$  und  $NH^{2-}$  sowie von  $H^-$  und  $OH^-$  auf der Probenoberfläche. Somit baut sich nicht  $N^{3-}$  sondern  $NH^{2-}$  in die Struktur ein. Dieses zerfällt weiter zu  $N^{3-}$  und  $H^+$ , welches mit dem  $OH^-$  der Probenoberfläche Wasser bildet und gasförmig durch weiteren Gasstrom vom Reaktanden abgeführt wird<sup>[86]</sup>. Um Reaktionen des entstandenen Wassers mit dem gebildetem Produkt zu vermeiden ist es unabdingbar, den Gastransport mit Hilfe der Regulierung des Gasvolumenstroms sowie der Gaszusammensetzung zu gewährleisten. Dabei gilt es, soviel undissoziierten Ammoniak wie möglich in kurzer Zeit auf die Probenoberfläche gelangen zu lassen. Einen weiteren Einfluss hat die Beschaffenheit der Probenoberfläche. Das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen ist entscheidend für den Transport von Sauerstoffionen durch Diffusion vom Volumenmaterial an die Oberfläche. Hierbei weisen kleine Teilchen, mit großer Oberfläche und kleinem Volumen, eine höhere Reaktivität auf.

Idealerweise findet bei der Ammonolyse von Metalloxiden eine Substitution von drei Sauerstoffionen gegen zwei Stickstoffionen statt um Ladungsneutralität zu gewährleisten. Dabei wird eine Leerstelle im Anionengitter erzeugt. Eine Defektgleichung nach der Nomenklatur von Kröger und Vink<sup>[87,88]</sup> lässt sich für diese Substitution aufstellen:

$$2 \text{ NH}_3 + 3 \text{ O}_0^{\text{x}} = 2 \text{ N}_0^{\text{'}} + \text{V}_0^{\text{''}} + 3 \text{ H}_2\text{O}$$
(3.3)

Je nach Reaktionsdauer, Temperatur, Zusammensetzung des Reaktionsgases und eingesetztem Edukt kann eine Reaktion zu einem Oxidnitrid, einem Nitrid oder keine Reaktion erfolgen. Nach dem Ende der Reaktion bei gewählter Temperatur wird die Probe dann entweder unter Reaktionsgas oder unter Inertgas abgekühlt. Eine Beschleunigung des Abkühlvorgangs kann durch ein Aufklappen des Ofens bewirkt werden.

#### 3.1.2 Präparation röntgenamorpher (Misch-)Oxide

Das Abtrennen von Verunreinigungen in flüssigen oder gasförmigen Produkten ist auf vielfältige Arten realisierbar. Bei Festkörpern sind dagegen die Methoden zur Aufreinigung sehr begrenzt. Daher ist es essentiell, die bereits eingesetzten Vorläufer für eine Produktsynthese zu optimieren. Hierfür haben sich zweckmäßig röntgenamorphe Oxide von Vorteil erwiesen. Sie können leicht zugänglich über eine modifizierte Pechini-Methode<sup>[12]</sup> (Sol-Gel-Methode) synthetisiert werden. Mit dieser Methode können die Kationenverhältnisse der Präkursoren exakt eingestellt werden. Dabei wird eine statistische Kationenverteilung erreicht, die sich oft bis in den Vorläufer fortsetzt. Über die Temperatur der Kalzinierung kann die Morphologie der Vorläufer gesteuert werden. Mit den erhaltenen Präkursoren kann letztlich ein Zugang zu neuartigen Strukturen erhalten werden, die Festphasenreaktionen aus kristallinen Materialien nicht ermöglichen können<sup>[89–96]</sup>. Weiterhin ist es möglich, durch amorphe Oxidpräkursoren eine Senkung der Reaktionstemperatur zu erreichen. So werden, zum Beispiel, zur Synthese von Y<sub>3</sub>NbO<sub>7</sub> mit kristallinen Präkursoren eine Temperatur über 1400 °C benötigt, während die Reaktion aus amorphen Präkursoren bei 500 °C realisiert werden konnte<sup>[97]</sup>.

Zur Darstellung von Citratlösungen, zur Komplexierung der Metallionen, wurden hochreine Metallchloride und Metalloxide sowie Zitronensäure und absoluter Ethanol verwendet. Dem Metallchlorid wurde unter Stickstoff-Gegenstrom eine Lösung von Zitronensäure in absoluten Ethanol unter Rühren zugegeben. Hierbei wurde ein zwölffacher molarer Überschuss an Zitronensäure gegenüber dem Metallcitrat verwendet. Abschließend erfolgte die gravimetrische Bestimmung der Kationenkonzentration. Für die Darstellung von Scandiumcitrat wurde Scandiumoxid in verdünnter Salzsäure gelöst, Magnesium- und Zinkcitrat wurden aus den Chloriden hergestellt.

Zur Darstellung der Mischoxide wurden die Citrate im entsprechenden Volumenverhältnis in einen Korundtiegel gegeben. Anschließend wurde der 15–20-fache Überschuss an Ethylenglycol zur Polymerisierung hinzugegeben. Unter Rühren wurde die Mischung erhitzt. Nachdem überschüssiges Ethanol verdampfte begann die Veresterung der Citrate und der überschüssigen Zitronensäure mit dem Ethylenglycol.

11

Durch ständiges Rühren wurde eine homogene Verteilung der Kationen erreicht. Aus der durch fortschreitendem Veresterungs- und Polymerisierungsprozess immer zähflüssiger werdenden Flüssigkeit wird dann der Rührkern entfernt und bei 200 °C für 16 h belassen, um die Polymerisierung zu vollenden. Die honigfarbene hochviskose Substanz wurde dann im Korundtiegel in einen Kammerofen stufenweise erhitzt und 16 h bei 400 °C kalziniert um die organischen Bestandteile zu entfernen. Hierbei haben die Temperatur und besonders die Tiegelgröße einen großen Einfluss auf den Präkursor und das spätere Produkt.

# 3.2 Apparative Grundlagen

# 3.2.1 Öfen

#### 3.2.1.1 Kammerofen

Für die Kalzinierung zur Synthese der amorphen Präkursoren wurde ein Kammerofen mit der Modellbezeichnung LW 4/11/R6 der Firma Nabertherm (Nabertherm GmbH, Lilienthal, Deutschland) verwendet. Dieser lässt sich bis zu einer Temperatur von 1100 °C betreiben. Das Modell wurde ohne Aufheizprogramm betrieben, wodurch der Ofen auf die eingegebene Temperatur heizte und diese bis zum Ausschalten des Ofens beibehielt.

#### 3.2.1.2 Ammonolyse-/Reduktionsöfen

Für die Ammonolysen mit ammoniakgesättigtem Wasser wurden horizontale Klappöfen der Firma Gero (Carbolite Gero GmbH & Co. KG, Neuhausen, Deutschland) mit der Modellbezeichnung SR-A70-500 verwendet. Die Öfen wurden über Steuereinheiten der Firma Gero geregelt. Die Öfen lassen sich bis zu einer Temperatur von 1100 °C betreiben. Abbildung 3.1. zeigt einen Ammonolyseofen mit Korundrohr.



Abbildung 3.1: Ammonolyseofen mit Ofenrohr aus Korund.

Nach der Ammonolyse kann der Ofen aufgeklappt werden um die Wärmeabfuhr zu beschleunigen. Das Ofenrohr aus Korund wurde dabei vom Gas in der vollen Länge durchströmt. Die Probe befand sich zur korrekten Einstellung der Temperatur in der Mitte des Ofenrohres direkt unter den Temperaturfühlern. Die Gaszufuhr erfolgte durch Kugelhähne, der Gasfluss wurde mit einem Schwebekörper-Durchflussregler der Firma Vögtlin (Vögtlin Instruments AG - flow technology, Aesch, Schweiz) eingestellt. Das Ammoniakgas wurde durch eine Waschflasche mit Ammoniak-gesättigtem Wasser geleitet und danach in den Ofen transportiert.

Für die Ammonolysen mit Ammoniak und Ammoniak-Sauerstoff-Gemische sowie die Reduktionen mit Wasserstoff-Argon-Gemische wurden horizontale Klapprohröfen der Firma Gero mit der Modellbezeichnung RES-E 230/3 verwendet. Über eine Steuereinheit kann der Ofen gesteuert werden. Ein Übertemperaturregler der Firma Eurotherm mit der Modellbezeichnung 2132*i* sorgt für eine Temperaturüberprüfung der Apparatur. Die Öfen lassen sich bis zu einer Höchsttemperatur von 1150 °C betreiben. Die Temperatur wird direkt am Ofenrohr durch ein Ni-Cr/Ni-Thermoelement überwacht. Abbildung 3.2 zeigt einen Ammonolyseofen mit einem Rohr aus SiO<sub>2</sub>-Glas.



Abbildung 3.2: Ammonolyseofen mit Ofenrohr aus SiO<sub>2</sub>-Glas.

Auch dieser Ofen lässt sich für ein beschleunigtes Abkühlen aufgeklappen. Ein Rohr aus SiO<sub>2</sub>-Glas mit einer Gasschnellzufuhr wurde als Reaktionsraum verwendet. Die Gasschnellzufuhr ist ein dünneres, im Ofenrohr befindliches Rohr, welches das Gas(-Gemisch) direkt auf die Probe leitet. Abbildung 3.3 zeigt die Gasschnellzufuhr im Detail.

![](_page_26_Picture_1.jpeg)

Abbildung 3.3: Ausschnitt eines Ofenrohres mit Gasschnellzufuhr (von rechts kommendes dünnes Rohr, in der Mitte abknickend) und Schiffchen mit Präkursormaterial unter dem Gasausgang.

Über Massenflussregler der Firma Brooks (Brooks Instrument, Hatfield, USA) vom Typ Delta Smart<sup>II</sup> Mass Flow / SLA5850 konnten die Gasvolumenströme der reduzierenden Gase Ammoniak oder Wasserstoff, der Schutzgase Argon oder Stickstoff sowie des oxidierenden Gases Sauerstoff eingestellt werden. Abbildung 3.4 zeigt eine Gasmischanlage mit den Massenflussreglern.

![](_page_26_Figure_4.jpeg)

Abbildung 3.4: Gasmischanlage mit Massenflussregler für Ammoniak und Wasserstoff (oben), Argon und Stickstoff (Mitte) und Sauerstoff (unten).

#### 3.2.2 Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Röntgenpulverbeugungsmessungen wurden am Gerät X'Pert MDP PRO der Firma PANalytical (PANalytical B.V., Almelo, Niederlande) durchgeführt. Die Messungen erfolgten in Bragg-Brentano-Geometrie mit einem  $\theta/\theta$ -Aufbau. Die Anode der Röntgenröhre besteht aus Kupfer. Ein Ni-Filter filtert die Bremsstrahlung und die  $K_{\beta}$ -Strahlung heraus und lässt so nur die beiden charakteristischen Strahlungslinien Cu- $K_{\alpha 1}$  ( $\lambda = 154,056$  pm) und Cu- $K_{\alpha 2}$  ( $\lambda = 154,439$  pm) im Verhältnis von 2:1 auf die sich drehende Probe passieren. Der verwendete PIXcel<sup>®</sup>-Multikanaldetektor besteht aus einem Si(Li)-Halbleiter. Die mitgelieferte Software X'Pert HighScore Plus (Version 2.2d) enthält eine Version der Inorganic Crystal Structure Database (ICSD, FIZ Karlsruhe, Deutschland) und wurde zur groben Strukturanalyse verwendet.

#### 3.2.3 Stickstoff-/Sauerstoffanalyse mittels Heißgasextraktion

Zur quantitativen Bestimmung von Stickstoff und Sauerstoff wurde ein Gerät der Firma LECO (LECO Instrumente GmbH, Mönchengladbach, Deutschland) verwendet. Es besteht aus einem Elektrodenofen mit der Modellzeichnung EF-300 und einem Analysator mit der Modellbezeichnung TC-300. Für die Analyse wird eine Probenmenge von 3-4 mg benötigt. Diese wird in eine Zinnkapsel gebracht und anschließend in eine Nickelkapsel gegeben. Die Metallkapseln dienen als Flussmittel bei der Zersetzung der Probe. Die Nickelkapsel wird in den Elektrodenofen gegeben, mit Helium gespült und dann in einen ebenfalls heliumgespülten, auf ca. 2700 °C aufgeheizten und mit Graphitstaub gefüllten Graphittiegel gebracht. Die Gase Stickstoff und Sauerstoff werden freigesetzt, wobei Sauerstoff zuerst in CO, danach mit einem Kupfer(II)oxid-Katalysator in CO<sub>2</sub> überführt wird und anschließend der Gehalt durch einen IR-Sensor bestimmt wird. Der Gehalt an Stickstoff wird durch einen Wärmeleitfähigkeitsdetektor nach dem Prinzip der Wheatstoneschen Messbrücke bestimmt. Zur Kalibrierung werden Proben mit bekannten Stickstoff- und Sauerstoffgehalten vermessen. Für die Stickstoffkalibrierung wurde Stahl mit einem Stickstoffgehalt von 0.535 m% verwendet. Für die Sauerstoffkalibrierung wurden ZrO<sub>2</sub> (25,97 m%), WO<sub>3</sub> (20,5 m%) und SiO<sub>2</sub> (53,3 m%) vermessen.

#### 3.2.4 Neutronendiffraktometrie

Die Neutronendaten wurden im Heinz Maier-Leibniz Zentrum am FRM II in Garching mit dem hochauflösenden Pulverdiffraktometer SPODI (Structure Powder Diffractometer)<sup>[98]</sup> in Debye-Scherrer-Geometrie und mit einem Germanium(551)-Einkristall-Monochromator aufgenommen. In der Standardkonfiguration besitzt die Strahlung eine Wellenlänge von  $\lambda = 154,83$  pm. Für Messungen wird der Feststoff in einen Probencontainer aus Vanadium gebracht, welcher keine Neutronenstrahlung absorbiert. Die Messungen wurden von Dr. Martin Mühlbauer durchgeführt.

#### 3.2.5 UV/Vis Spektrometrie

Zur Bestimmung der optischen Eigenschaften einer Verbindung eignet sich die UV/Vis-Spektrometrie. Die Proben wurden in diffuser Reflektion mit einem Spektrometer der Firma Jasco mit der Modellbezeichnung V670 gemessen. Als Weißstandard wurde MgO verwendet, mit dem zusätzlich alle Proben im Massenverhältnis von 1:1 gemischt wurden. Die Absorptionsspektren wurden aus den gemessenen Daten der diffusen Reflektion mit der Kubelka-Munk-Funktion<sup>[99]</sup> berechnet.

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \varepsilon \cdot c \cdot \frac{1}{s}$$
(3.4)

Hierbei ist  $R_{\infty}$  die Reflektion,  $\varepsilon$  der Absorptionskoeffizient, c die Konzentration der absorbierenden Spezies und s der Streukoeffizient. Mit Hilfe der Tauc-Methode<sup>[100,101]</sup> wurde abschließend die Bandlücke bestimmt.

1

$$[F(R)hv]^{\frac{1}{n}} = A(hv-E_g) \tag{3.5}$$

Die Kubelka-Munk-Funktion ist hierbei F(R), hv die Lichtenergie, A eine Proportionalitätskonstante und  $E_g$  die optische Bandlücke. Bei der Bestimmung direkter Bandlücken nimmt n den Wert  $\frac{1}{2}$  an. Die Messungen wurden von M.Sc. Nina Genz (Arbeitskreis Prof. Thorsten Ressler an der TU Berlin) durchgeführt.

#### 3.2.6 Dichtebestimmung

Zur Bestimmung der Dichte wurde ein Quantochrome Helium-Pyknometer verwendet. Das Messgefäß aus Edelstahl wurde dabei in der Höhe zu etwa <sup>2</sup>/<sub>3</sub> befüllt. Anschließend wurde das Messgefäß in das Pyknometer gestellt und der Druck vermindert. Danach wurde Helium eingelassen, welches in die kleinsten Poren und Spalten des Pulvers diffundiert und so die Annäherung an das wahre Volumen des Materials erlaubt. Durch Messung der Druckdifferenz des Heliums in dem kalibrierten Volumen konnte die Dichte bestimmt werden. Für die Berechnung der Standardabweichung wurde Formel 3.6 verwendet.

$$s = \sqrt{\frac{\sum (n-\bar{n})^2}{i}}$$
(3.6)

*i* - Anzahl der Messungen

*n* - ermittelte Dichte

 $\overline{n}$  - Mittelwert der ermittelten Dichten

Zur Berechnung der Dichte mit Hilfe der Metrik wurde die einfache Beziehung von Masse und Volumen in den chemischen Zusammenhang gebracht. Die Formeln 3.7 bis 3.9 geben die Grundlagen zur Dichteberechnung an. Mit der allgemeinen Formel der Dichte,

$$\rho = \frac{m}{V}$$
(3.7)  
 $\rho$  - Dichte  
 $m$  - Masse  
 $V$  - Volumen

dem Volumen der Elementarzelle

$$V = \sum a \cdot b \cdot c \cdot \sin(\alpha) \cdot \sin(\beta) \cdot \sin(\gamma)$$
(3.8)

a, b, c - Gitterparameter der Elementarzelle

 $\alpha, \beta, \gamma$  - Winkel in der Elementarzelle

und der Masse der Atome in der Elementarzelle

$$m = \frac{\Sigma M_i \cdot N}{N_A} \tag{3.9}$$

 $M_i$  - Molmasse des Elementes

N - Anzahl der Atomsorte in der Elementarzelle

 $N_A$  - Avogadrokonstante

ergibt sich eine Gesamtgleichung (3.10) zur Berechnung der Dichte:

$$\rho = \frac{\sum M_i \cdot N}{N_A \cdot \sum a \cdot b \cdot c \cdot \sin(a) \cdot \sin(\beta) \cdot \sin(\gamma)}$$
(3.10)

## 3.3 Röntgen- und Neutronenbeugung

#### 3.3.1 Grundlagen

Eine der wichtigsten Analysemethoden in der Festkörperchemie sind Beugungsmethoden, bei denen der Röntgen- oder Neutronenstrahl an den Atomen des Festkörpers gebeugt wird. Sie sind der Ausgangspunkt zur Strukturaufklärung kristalliner Materialien und können verwendet werden um strukturelle Eigenschaften aufzuklären, wie zum Beispiel Gitterparameter, Probenzusammensetzung, Vorzugsorientierungen oder Kristallitgröße. Die Röntgenbeugungsexperimente lassen sich im Labormaßstab in geringer Zeit, mit wenig Probenmaterial und geringem Aufwand durchführen und liefern somit schnelle Antworten auf strukturelle Fragen.

Aufgrund der atomaren Abstände von rund 10<sup>-10</sup> m sind besonders Röntgen- oder Neutronenstrahlen geeignet. Das Grundprinzip basiert auf der Wechselwirkung der Elektronenhülle mit den Röntgenphotonen bzw. der Atomkerne mit den Neutronen. Das Bragg'sche Gesetz ist hierbei die wichtigste physikalische Gesetzmäßigkeit:

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta \tag{3.11}$$

- *n* Beugungsordnung
- $\lambda$  Wellenlänge der Strahlung (Röntgen oder Neutronen)
- d Netzebenenabstand der Ebene hkl
- $\theta$  Beugungswinkel

Die Gleichung beschreibt die Wechselwirkung des einfallenden Strahls mit der Probe und stellt die generelle Bedingung für konstruktive Interferenz dar. Es wird angenommen, dass ein Kristall aus Schichten und Ebenen aufgebaut ist, an welchen die Strahlung gebeugt wird. Konstruktive Interferenz entsteht dann, wenn die Weglängendifferenz von einer zur nächsten Netzebene dem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge der Eingangsstrahlung entspricht. Die gestreuten Wellen der verschiedenen Netzebenen geben ein Beugungsbild, welches Informationen über Atomanordnungen im kristallinen Material enthält. Eine sich regelmäßige wiederholende, dreidimensionale Anordnung von Atomen in Kristallen wird als Elementarzelle bezeichnet. Dabei handelt es sich um ein Parallelepiped, welches in allen Raumrichtungen beliebig oft aneinander gereiht werden kann. Die Elementarzelle ist durch ihre Basisvektoren *a*, *b* und *c* sowie durch die Winkel  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  definiert.

Bei der Röntgenbeugung ist das Streuvermögen eines Atoms größer, je mehr Elektronen sich in seiner Atomhülle befinden. Röntgenbeugungsexperimente geben damit eine Elektronendichteverteilung im Material wieder. Neutronen wechselwirken jedoch mit den Atomkernen und den magnetischen Momenten der Elektronen. Dadurch unterscheidet sich auch die Wechselwirkung der Neutronen mit verschiedenen Isotopen eines Elementes. Die Streulänge *b* eines Atoms variiert unregelmäßig, so dass Elemente, die mit Röntgenbeugungsmethoden schlechte Unterscheidbarkeit aufweisen, mit Neutronen gut unterschieden werden können. Ebenfalls sind auch leichte Elemente im Periodensystem, wie Sauerstoff und Stickstoff, gut neben schweren Metallatomen zu unterscheiden. Wegen der relativ schwachen Streuintensität der Neutronen sind sowohl eine große Probenmenge, etwa 5 g, als auch lange Messzeiten (1–5 Stunden) notwendig. Die Auswertung der gemessenen Beugungsdaten erfolgt mit der sogenannten Rietveld-Verfeinerung.

Es ist meist möglich verschiedene Nuklide eines Elements mittels Neutronenbeugung zu unterscheiden. Zwei Elemente sind ausreichend unterscheidbar, wenn die kohärente Streulänge sich um etwa 2 fm<sup>[102]</sup> voneinander unterscheidet. Niob als Reinelement weist nur eine Streulänge auf. Für Zirconium weist die NIST-Datenbank (National Institute of Standards and Technology) fünf stabile Isotope mit Streulängen von 5,5–8,7 fm auf. Allein vergleichbar sind die mittleren Streulängen. Diese weisen bei Niob einen Wert von 7,054 fm und für Zirconium von 7,16 fm auf<sup>[103]</sup>. Damit kann zum Beispiel ein Elementenpaar Nb-Zr weder mit Röntgen-, noch mit Neutronenstrahlung voneinander unterschieden werden.

#### 3.3.2 Rietveld-Verfeinerung

Das in der Festkörperchemie häufigste Verfahren zur Auswertung von Röntgen- und Neutronendaten ist die Rietveld-Verfeinerung<sup>[104,105]</sup>. Es ist eine mathematische Anpassung, bei der die Profildaten einer bereits bekannten Struktur an ein gemessenes Diffraktogramm angepasst wird, wodurch es möglich ist, die Änderungen der Parameter der Elementarzelle, Atompositionen oder die Ordnung von Atomen zu bestimmen. Dies ist zum Beispiel bei der Untersuchung von Atomsubstitutionen wichtig, um den Einfluss der Substituenten auf die ursprüngliche Kristallstruktur nachzuvollziehen. Die Verfeinerung nach Rietveld arbeitet mit einem Algorithmus, der auf die Methode der kleinsten Fehlerquadrate basiert. Für jeden Punkt des Diffraktogramms wird die theoretische Intensität berechnet und mit der beobachteten Intensität verglichen. Zur Überprüfung können sowohl das Differenzprofil als auch nummerische Werte aus der Anpassung herangezogen werden. Zu den wichtigsten nummerischen Werten zählen dabei die R-Werte (Residual- oder Rest-Werte)<sup>[106]</sup>. Sie unterteilen sich in den erwarteten  $R_{exp}$ - und den gewichteten  $R_{wp}$ -Wert. Sie ergeben sich aus dem Grad der Übereistimmung von beobachteten (*observed*) Werten  $y_i(obs)$  mit dem berechneten (calculated) Werten  $y_i(calc)$ . Beide R-Werte werden während der Verfeinerung minimiert. Der  $R_{wp}$ -Wert gibt hierbei an, inwiefern sich die berechnete und gemessene Struktur unterscheiden.

$$R_{\rm wp} = \sqrt{\frac{\sum w_i(y_i(obs) - (y_i(calc))^2}{\sum w_i(y_i(obs))^2}}$$
(3.7)

 $w_i$  - gewichteter Faktor am Punkt *i*, gegeben durch  $w_i = \frac{1}{y_i(obs)}$ 

y<sub>i</sub>(obs) - gemessene Intensität am Punkt i

y<sub>i</sub>(calc) - berechnete Intensität am Punkt i

Im theoretischen Idealfall wird der  $R_{wp}$ -Wert null, was aber aufgrund des Rauschens bei einer Messung nie erreicht werden kann. Aus diesem Grund wird zusätzlich der  $R_{exp}$ -Wert berechnet. Er gibt den bestmöglichen Wert und die Richtigkeit der Verfeinerung an.

$$R_{\exp} = \sqrt{\frac{N - P + C}{\sum w_i (y_i(obs))^2}}$$
(3.8)

N - Anzahl der Reflexe

P - Anzahl der variierbaren Parameter

#### C - Verknüpfungen zwischen den einzelnen Parametern

Ein weiterer Residualwert,  $R_{\text{Bragg}}$ , kann durch die integralen Intensitäten der Reflexe im Diffraktogramm ermittelt werden.

$$R_{\text{Bragg}} = \sqrt{\frac{\sum |I_n(obs) - I_n(calc)|}{\sum I_n(obs)}}$$
(3.9)

In(obs) - gemessene integrale Intensität des n-ten Reflexes

In(calc) - berechnete integrale Intensität des n-ten Reflexes

Die Qualität der Verfeinerung kann durch den Parameter *S* wiedergegeben werden. Er berechnet sich aus den schon vorher bestimmten gewichteten Residualwert  $R_{wp}$  und den erwarteten Residualwert  $R_{exp}$ .

$$S = \frac{R_{\rm wp}}{R_{\rm exp}} \tag{3.10}$$

Im theoretischen Idealfall erreicht *S* einen Wert von 1. Im Allgemeinen wird bei *S*-Werten um den Wert 2 von einer sehr guten Verfeinerung ausgegangen.

In dieser Arbeit wurde das Programmpaket FULLPROF Suite<sup>[107]</sup> in der Version 3.00 (Juni 2015) für die Rietveld-Verfeinerungen verwendet.
## 4. Ergebnisse und Diskussionen

#### 4.1 Ergebnisse der Substitutionen mit Scandium

Das System Sc-Nb-O-N wurde im Bereich zwischen 5 und 67 kat% Scandium untersucht. Im Folgenden werden die Ergebnisse dargestellt. Bei allen anderen Verhältnissen der Kationen als den unten beschrieben konnten nur Phasengemenge erhalten werden.

#### 4.1.1 ScNb4O7N3 mit Rutilstruktur

Ein Oxidpräkursor mit 20 kat% Scandium und 80 kat% Niob wurde aus den Citraten hergestellt. In einem Ofen mit Korundrohr und vorgeschalteter Wasserflasche, gefüllt mit ammoniakgesättigtem Wasser, wurde ein Korundschiff mit *ca.* 10 mg Präkursormaterial in die Mitte des Ofens platziert. Mit einer Heizrate von 300 K/h wurde die Probe auf 650 °C erhitzt und die Temperatur für drei Stunden gehalten. Danach wurde das Produkt unter einem Stickstoffstrom und aufgeklapptem Ofen abgekühlt. Das erhaltene Produkt wies eine schwarzglänzende Farbe auf. Durch eine Nachbehandlung des Produktes an Luft bei 500 °C für drei Minuten im Kammerofen zeigte sich eine Farbveränderung von schwarz zu gelb. Die schwarze Farbe im Produkt kann durch eine Reduktion kleiner Mengen Niob(V) erklärt werden. Von der Synthese des TaON ist bekannt, dass kleine Verunreinigungen an Niob ( $\leq$  5 ppm) (halb)metallisches, schwarzes NbO<sub>x</sub>N<sub>y</sub><sup>[108]</sup> erzeugen, welches problemlos bei 600 °C in 5 Minuten reoxidiert werden kann. In Tabelle 4.1 sind die Ergebnisse der Stickstoff-Sauerstoff-Analyse mittels Heißgasextraktion präsentiert.

Analyse	theoretisch	gemessen
0	19,63 m%	27,38 m%
Ν	7,88 m%	3,65 m%

Tabelle 4.1: Ergebnisse der Sauerstoff-Stickstoff-Analyse von ScNb4O7N3.

Die gemessenen und theoretischen Messwerte unterscheiden sich deutlich. Die Verfeinerung der Kationen ergab ein Verhältnis in der kristallinen Rutil-Phase von Nb:Sc von rund 4:1 (Tabelle 4.3). Das gleiche Verhältnis der Kationen wurde auch für die Herstellung des Präkursors eingestellt. Somit weist die amorphe Nebenphase ebenfalls das gleiche Kationenverhältnis wie das Produkt auf. Für die Berechnung der chemischen Zusammensetzung musste der Anteil des amorphen Untergrundes, wie in Abbildung 4.1 zu erkennen, berücksichtigt werden. Von zusätzlichen Ammonolysen in diesem System bei gleichen Bedingungen ist bekannt, dass sich im Material keine signifikanten Mengen an Stickstoff einbauen, wenn der Präkursor röntgenamorph bleibt. Mit dem Auftreten kleiner Reflexe der kristallinen Phase im Diffraktogramm können signifikante Mengen Stickstoff Stickstoff-Sauerstoff-Analyse an in der (Heißgasextraktion) beobachtet werden. Der amorphe Präkursor besteht nur aus dem Scandiumnioboxid, ScNb4O11,5. Erst mit dem Auftreten erster Reflexe in der kristallinen Phase konnten signifikante Mengen an Stickstoff in der N/O-Analyse gemessen werden. Damit kommt die gemessene Menge an Stickstoff aus dem kristallinen Produkt. Für den Rutil-Strukturtyp ist bekannt, dass signifikante Konzentrationen an Anionen-Leerstellen nicht toleriert werden. Berücksichtigt man weiterhin die Oxidationszustände der Kationen, kann damit eine Zusammensetzung von ScNb4O7N3 berechnet werden. Berechnungen für die gesamten Sauerstoff- und Stickstoffwerte können nun vorgenommen werden. Für das Vorliegen in einem Verhältnis von amorpher und kristalliner Phase von 1:1 ergibt sich ein Sauerstoffgehalt von 25,2 m% und ein Stickstoffgehalt von 3,58 m%, was mit dem gemessenen Werten von 27,4 m% O und 3,65 m% N gut übereinstimmt. Daraus ergibt sich eine Zusammensetzung von ScNb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>.



Abbildung 4.1: Röntgenpulverdiffraktogramm von ScNb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>mit den Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung.

Abbildung 4.1 zeigt das Röntgenpulverdiffraktogramm mit den Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung. Dem Diffraktogramm konnte mit Hilfe von Vergleichskarten eine Rutil-Phase isotyp dem ScTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>N<sup>[91]</sup> zugeordnet werden.

Die blaue Differenzlinie unterhalb des Diffraktogramms zeigt den Unterschied zwischen gemessenen und verfeinerten Datenpunkten an. Ein ungewöhnlich hoher Untergrund kann beobachtet werden, was auf die Anwesenheit von amorphem Material hinweist. An der blauen Differenzlinie im Diffraktogramm ist zu erkennen, dass Verfeinerungsprobleme bei der Rutil-Phase auftraten. Eine Erklärung könnte die Anwesenheit einer Rutil-Phase mit niedrigerer Symmetrie sein. Rietveld-Verfeinerungen auf der Basis mehrerer Untergruppen führten zu keiner Verbesserung. Darum wurde eine Modell-Anpassung mit Hilfe einer Lorentz-Funktion durchgeführt um die Halbwertsbreiten der Hauptreflexe zu bestimmen. Das Ergebnis mit den korrespondierenden *hkl*-Werten zeigt Tabelle 4.2.

2θ /°	FWHM /°	h	k	l
26,53	0,45	1	1	0
34,55	0,85	1	0	1
37,80	0,52	2	0	0
39,70	0,57	1	1	1
52,15	0,92	2	1	1
54,37	0,48	2	2	0
61,56	0,71	3	1	0
65,91	0,91	3	0	1

Tabelle 4.2: Auswertung der Halbwertsbreiten großer Reflexe des Diffraktogramms von ScNb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub> mit ihren korrespondierenden *hkl*-Werten.

Eine Korrelation zwischen Reflexverbreiterung und *hkl*-Werten ist auffällig. Für l = 1und einer Summe h + k + l = gerade Zahl ist die Halbwertsbreite signifikant höher als für l = 0. Durch diese Erkenntnis konnte ein Strain-Modell von Stephens<sup>[109]</sup>, welches anisotrope Reflexbreiterung beschreibt, im Programm FULLPROF<sup>[110]</sup> zur Hilfe genommen werden, woraus eine bessere Anpassung resultierte. Als Alternative wurde ein Größenverbreiterungsmodell, welches nicht sphärische Partikel beschreibt, angewendet, was in einer geringeren Verbesserung resultierte. So konnte für eine modellfreie Verfeinerung eine Verfeinerungsgüte von S = 4,51, für das Größenverbreiterungsmodell ein Wert von S = 2,22 und für das Strain-Modell ein Wert von S = 1,90erreicht werden. Die für die Güte der Anpassung hergenommenen Residualwerte wurden somit durch die Verwendung des Strain-Modells am deutlichsten verbessert. Die Strukturdaten der Rutil-Phase vor und nach der Anpassung durch das Strain-Modell nach Stephens sowie die Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung und den verbesserten Residualwerten zeigt Tabelle 4.3. Die daraus resultierende Verbesserung der Verfeinerung sowie die Verfeinerung ohne Strain-Modell zeigen sich in Abbildung 4.2.

	ScNb <sub>4</sub> O <sub>7</sub> N <sub>3</sub>				
	ohne Strain-Modell	mit Strain-Modell			
Strukturtyp	Ru	til			
Farbe	schwarz, nach der Oxidation gelb				
Kristallsystem	tetrag	onal			
Raumgruppe	P4 <sub>2</sub> /n	nnm			
Gitterparameter	a = 477,53(3)  pm	a = 477,83(3)  pm			
	c = 310,83(2)  pm	c = 310,48(2)  pm			
Volumen	$V = 70,879(9) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$	$V = 70,895 (10) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$			
Formeleinheiten	Z = 2				
Berechnete Dichte	<i>ρ</i> = 5,35	g·cm <sup>-3</sup>			
Winkelbereich ( $2\theta$ )	10–1	20°			
R <sub>Bragg</sub>	0,0447	0,0393			
$R_{ m wp}$	0,0483	0,0204			
Rexp	0,0107	0,0107			
S	4,51	1,90			

Tabelle 4.3: Strukturdaten von ScNb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub> vor und nach der Anpassung durch das Strain-Modell.



Abbildung 4.2: Röntgenpulverdiffraktogramm mit den Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung vor (links) und nach der Einarbeitung des Strain-Modells (rechts).

Tabelle 4.4 beinhaltet die verfeinerten Atomkoordinaten, Wyckoff-Positionen, Debye-Waller-Faktoren und die Besetzungszahlen der mit dem Mikrostrukturmodell verfeinerten Verbindung. Die Debye-Waller-Faktoren wurden festgelegt, wonach erst dann die Besetzungszahlen verfeinert werden konnten.

Atom	Wyckoff	x	У	Ζ	$B_{\rm iso} [10^4 {\rm pm}^2]$	s.o.f.
Nb	2a	0	0	0	0,7	0,791(10)
Sc	2 <i>a</i>	0	0	0	0,7	0,209(10)
O/N	4 <i>f</i>	0,2927(4)	0,2927(4)	0	1,0	1

Tabelle 4.4: Verfeinerte Parameter der Rutil-Phase ScNb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>.

Die Besetzungszahlen wurden mit der Prämisse verfeinert, dass die Summe beider Kationen 1 ergibt. Verfeinerungen in Raumgruppen mit niedriger Symmetrie anhand des Bärnighausen-Stammbaums von W. H. Baur<sup>[111]</sup> wurden durchgeführt und führten zu keiner Verbesserung der Anpassung. Die Menge des bisher synthetisierten Materials war nicht ausreichend um mit Neutronenbeugung eine Anionenverteilung zu untersuchen.



Abbildung 4.3: Oktaedrische Koordination der Kationen mit den Bindungslängen.

In Abbildung 4.3 ist das Koordinationspolyeder mit den interatomaren Sc/Nb-O/N-Bindungsabständen zu sehen. Die interatomaren Abstände liegen bei 197,8 pm und 209,1 pm. Der mittlere Abstand zwischen Anion und Kation lässt sich auf 205,3 pm berechnen (theoretisch: 205,8 pm <sup>[112]</sup>). Anders als im Rutil-TiO<sub>2</sub><sup>[113]</sup> oder beim isotypen ScTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>N<sup>[91]</sup> weisen die Anionen, die sich axial im Oktaeder befinden, einen geringeren Abstand zum Kation auf als die äquatorial ständigen Anionen. In der Literatur tritt diese Verzerrung bei Verbindungen mit Gitterparametern ähnlich dem ScNb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub> und einem Verhältnis von c/a < 0,65 auf, zum Beispiel bei TaO<sub>2</sub><sup>[114]</sup>, NbO<sub>2</sub><sup>[115]</sup>, CoNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub><sup>[116]</sup> und anderen Oxiden und Fluoriden mit Rutil-Struktur<sup>[35,117,118]</sup>. Folglich ist dieses Verhältnis in der vorliegenden Verbindung nicht überraschend. Die zweite Pauli-Regel, die elektrostatische Valenzregel<sup>[119]</sup>, kann nicht zur Aufklärung der Positionen der Stickstoff-Atome zur Hilfe genommen werden, da jedes Anion gleichermaßen von drei Kationen umgeben wird, in Abständen von jeweils einmal 197,8 pm und zweimal 209,1 pm.

Die Oktaeder sind untereinander über Ecken sowie in *c*-Richtung über Kanten verknüpft. Jede Kette ist mit vier anderen Ketten über Ecken verknüpft. Abbildung 4.4 zeigt die Anordnung der Polyeder sowie die Elementarzelle.



Abbildung 4.4: Anordnung der verknüpften Oktaeder von ScNb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub> mit der Elementarzelle.

Die optischen Eigenschaften wurden mit Hilfe der UV/Vis-Spektroskopie bestimmt. Die Ergebnisse der Bandlückenenergien der schwarzen und gelben Pulver sind in Abbildung 4.5 und Tabelle 4.5 dargestellt.



Abbildung 4.5: UV/Vis-Spektren in Tauc-Auftragung (schwarz) des synthetisierten (links) und oxidierten (rechts) ScNb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub> mit der Tauc-Bestimmung zu Ermittlung der direkten Bandlücke (blau).

Tabelle 4.5: Optische Bandlücken der Rutil-Phase ScNb4O7N3.

	Farbe	Bandlücke
unbehandelt	schwarz	2,91 eV
oxidiert	gelb	2,62 eV

Die direkte Bandlücke bei  $E_g = 2,62$  eV korrespondiert sehr gut mit der gelben Farbe des oxidierten Produkts. Wie am Anfang des Kapitels beschrieben, ist der Ursprung der schwarzen Farbe mit hoher Wahrscheinlichkeit auf die Reduktion kleiner Mengen von Niob(V) zu Niob(IV) zurückzuführen.

### 4.1.2 NbSc<sub>2</sub>(O,N,□)<sub>6</sub> mit Fluoritstruktur

Ein Oxidpräkursor mit 67 kat% Scandium und 33 kat% Niob wurde aus den Citraten hergestellt. In einem Ofen mit einem Rohr aus SiO<sub>2</sub>-Glas wurde ein Korundschiff mit *ca.* 10 mg Präkursormaterial in die Mitte des Ofens, direkt unter dem Gasausgang, platziert. Mit einer Heizrate von 400 K/h wurde die Probe unter einer Gasmischung aus 10 L/h NH<sub>3</sub> und 0,03 L/h O<sub>2</sub> auf 700 °C erhitzt und die Temperatur für drei Stunden gehalten. Danach wurde sie unter einem Stickstoffstrom und aufgeklapptem Ofen abgekühlt. Das erhaltene Produkt wies eine schwarz-grau glänzende Farbe auf. Durch eine Nachbehandlung des Produktes bei 550 °C für drei Minuten im Kammerofen zeigte sich eine Farbveränderung von grauschwarz zu grau. Wiederum kann die schwarze Farbe im Produkt durch eine Reduktion kleiner Mengen Niob(V) zu Niob(IV) erklärt werden.

Abbildung 4.6 zeigt das Röntgenpulverdiffraktogramm mit den Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung. Dem Diffraktogramm konnte mit Hilfe von Vergleichskarten einer Fluorit-Phase isotyp dem kubischen ZrO2<sup>[120]</sup> zugeordnet werden. Wiederum ist ein amorpher Untergrund im Diffraktogramm erkennbar. Dies ist wieder eine Anzeichen für die Anwesenheit noch vorhandenem, amorphem Ausgangsmaterials. Aufgrund des amorphen Anteils an Präkursormaterial in der Probe, welches nicht bei der Ammonolyse reagierte, kann nur der gesamte Anteil an Sauerstoff und Stickstoff mittels Heißgasextraktion ermittelt werden. Im Gegensatz zur Rutil-Phase ScNb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub> tolerieren Oxidnitride vom Fluorit-Typ eine große Menge an Anionen-Leerstellen. Folglich war es nicht möglich, die chemische Zusammensetzung der kristallinen Phase eindeutig zu berechnen. Daher sind die experimentellen Ergebnisse der gesamten Stickstoff- und Sauerstoffgehalte mit einem breiten Bereich der chemischen Zusammensetzung der kristallinen Phase und der Menge an amorphem Präkursor übereinstimmend: ~Sc<sub>2</sub>NbO<sub>4.97</sub>N<sub>0.35</sub> (kein amorpher Präkursor) - ~Sc<sub>2</sub>NbN<sub>3.7</sub> (~90 % amorphes Sc<sub>2</sub>NbO<sub>5.5</sub>). Die Ergebnisse der Heißgasextraktion ergaben für Sauerstoff einen Wert von 30,36 m% und für Stickstoff einen Wert von 1,84 m%. Für die Zusammensetzung wird die generelle Form NbSc<sub>2</sub>(O,N,□)<sub>6</sub> verwendet.



Abbildung 4.6: Röntgenpulverdiffraktogramm von NbSc<sub>2</sub>(O,N,□)<sub>6</sub> mit den Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung.

Die Verfeinerung erfolgte in der Raumgruppe  $Fm\overline{3}m$ . Tabelle 4.6 zeigt die Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung.

Strukturtyp	Fluorit
Raumgruppe	$Fm\overline{3}m$ (225)
Kristallsystem	kubisch
Gitterparameter	a = 500,0(3)  pm
Elementarzellenvolumen	$V = 124,98(19) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Formeleinheiten	Z = 4
Berechnete Dichte	$\rho = 7,78 \text{ g/cm}^3$
Winkelbereich (2 $\theta$ )	10–120°
R <sub>Bragg</sub>	0,0137
R <sub>wp</sub>	0,0095
Rexp	0,0087
S	1,09

Tabelle 4.6: Strukturdaten von NbSc<sub>2</sub>(O,N,□)<sub>6</sub>.

Tabelle 4.7 beinhaltet die verfeinerten Atomkoordinaten, Wyckoff-Positionen, Debye-Waller-Faktoren und die Besetzungszahlen der Verbindung. Da Sauerstoff und Stickstoff mit röntgenographischen Methoden nicht unterschieden werden können, wurde die Verfeinerung nur mit Sauerstoff auf der 8*c* Position durchgeführt. Es gibt starke Korrelationen zwischen Debye-Waller-Faktoren und Besetzungszahl sowie dem Skalierungsfaktor, so dass das Programm FULLPROF Suite<sup>[107]</sup> kein Energieminimum durch die Verfeinerung ermitteln konnte. Die Verfeinerung wurde mit einem Kationenverhältnis Sc/Nb von 2:1 begonnen. Am Ende wurde die Skalierung festgehalten und die Besetzungszahlen so verfeinert, dass deren Summe stets 1 ergab.

Wyckoff  $B_{\rm iso}$  [10<sup>4</sup> pm<sup>2</sup>] s.o.f. Atom х Zy 0 Sc 4a0 0 2,40(3)0,666(2)Nb 0 0,334(2)4*a* 0 0 2,40(3)O/N 1/4 1/4  $\frac{1}{4}$ 4,97(14) 8c0,935(8)

Tabelle 4.7: Verfeinerte Parameter von NbSc<sub>2</sub>( $O,N,\Box$ )<sub>6</sub>.

Die Besetzungszahl der Anionen sollte für eine Vollbesetzung und einer  $AX_2$ -Stöchiometrie einen Wert von 1 aufweisen. Eine Unterbesetzung der 8*c*- Position ist deshalb offensichtlich. Ebenfalls sind extrem hohe Debye-Waller-Faktoren verfeinert worden. Solch ein Verhalten ist in der Literatur für anionendefizitäre Fluorit-Strukturen bekannt<sup>[121–123]</sup>.

Die Besetzungszahl der Anionen von 0,935(8) stimmt nicht mit der Zusammensetzung, die sich aus den chemischen Analysen ergeben, überein und ist sogar höher als die des reinen Oxides  $Sc_2NbO_{5,5}$  (berechnet 0,917). Folglich kann in diesem Fall die Verfeinerung der Besetzungszahl der Anionen, aufgrund der Ladungsneutralität, nicht auf eine Summenformel hinweisen und das reale Anionendefizit auf diesem Weg nicht bestimmt werden. Aus diesem Grund wird nur die generelle Zusammensetzung NbSc<sub>2</sub>(O,N, $\Box$ )<sub>6</sub> verwendet.

Die sich aus den Atompositionen ergebenden Polyeder sind in Abbildung 4.7 dargestellt. Die Anionen sind tetraedrisch von den Kationen umgeben. Die Kationen sind kubisch von den Anionen umgeben.



Abbildung 4.7: Koordinationspolyeder für Anionen (gelb) und Kationen (violett) in  $NbSc_2(O,N,\Box)_6$  mit der Elementarzelle von  $NbSc_2(O,N,\Box)_6$ .

Die Polyeder mit den interatomaren Abständen zeigt Abbildung 4.8.



Abbildung 4.8: Abstände in den Koordinationspolyedern von  $NbSc_2(O,N,\Box)_6$  mit kubischer Koordination der Anionen (links) und tetraedrischer Koordination der Kationen (rechts).

Die Abstände in den Sc/Nb $(O,N)_8$ -Würfeln weisen mit 216.5 pm eine gute Übereinstimmung mit den von Shannon<sup>[124]</sup> erwarteten Abständen mit achtfacher Koordination von ~220 pm auf.

Die optischen Eigenschaften wurden mit Hilfe der UV/Vis-Spektroskopie bestimmt. Die Ergebnisse der Bandlückenenergien der grauschwarzen und hellgrauen Pulver sind Abbildung 4.9 und Tabelle 4.8 dargestellt.



Abbildung 4.9: UV/Vis-Spektren in Tauc-Auftragung (schwarz) des synthetisierten (links) und oxidierten (rechts)  $NbSc_2(O,N,\Box)_6$  mit der Tauc-Bestimmung zu Ermittlung der direkten Bandlücke (blau).

Tabelle 4.8: Optische Bandlücken von NbSc<sub>2</sub>(O,N,□)<sub>6</sub>.

	Farbe	Bandlücke
unbehandelt	schwarz-grau	3,29 eV
oxidiert	hellgrau	3,36 eV

Die bestimmten Bandlücken von 3,29 eV und 3,36 eV korrespondieren jeweils mit einem farblosen Pulver. Für das synthetisierte Material wurde das Vorhandensein einer schwarzen Farbe bereits oben durch geringe Mengen an reduziertem Niob diskutiert. Es sollte erwähnt werden, dass farblose Pulver auch für stickstoffarme, anionendefizitäte Fluorit-Verbindungen wie  $Zr_7O_3N_4^{[125]}$ ,  $Zr_7O_{11}N_2^{[126,127]}$  oder Seltenerd-Wolframoxidnitride<sup>[128]</sup> gefunden wurden.

### 4.2 Ergebnisse der Substitutionen mit Zirconium

Das System Zr-Nb-O-N wurde im Bereich zwischen 5 und 67 kat% Zirconium untersucht. Im Folgenden werden die Ergebnisse dargestellt. Bei allen anderen Verhältnissen der Kationen als den unten beschrieben konnten nur Phasengemenge erhalten werden.

# 4.2.1 NbZrO<sub>4,5</sub> mit einer von α-PbO<sub>2</sub> abgeleiteten Kristallstruktur

Aus den Citraten wurde ein Oxidpräkursor mit 50 kat% Zirconium und 50 kat% Niob hergestellt. In einem Ofen mit einem Rohr aus SiO<sub>2</sub>-Glas wurde ein Korundschiff mit *ca.* 10 mg Präkursormaterial in der Mitte des Ofens, direkt unter dem Gasausgang, platziert. Bei einer Heizrate von 400 K/h wurde die Probe unter einer Gasmischung aus 1 L/h H<sub>2</sub> und 9 L/h Ar auf 700 °C erhitzt und die Temperatur für drei Stunden gehalten. Danach wurde sie unter dem Gasgemisch und aufgeklapptem Ofen abgekühlt. Das erhaltene Produkt wies eine schwarze Farbe auf.

Eine erste Strukturlösung konnte anhand von Vergleichskarten erfolgen. Dabei wies das Diffraktogramm große Ähnlichkeiten mit dem Mineral Srilakit, ZrTiO<sub>4</sub>, auf. Dieses wurde erstmals 1967 von R. E. Newnham beschrieben<sup>[129]</sup>. Es ist vergleichbar mit dem Mineral Ixiolit der Formel (Ta,Nb,Sn,Mn,Fe)O<sub>2</sub>, isotyp unter anderem zu  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub><sup>[130]</sup>, Wolframit ((Fe,Mn)WO<sub>4</sub>)<sup>[129]</sup> sowie Columbit ((Fe,Mn)Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)<sup>[129,130]</sup>, und wurde als Wirtsgitter für Mischphasenpigmente untersucht<sup>[130]</sup>. Mit einer fast gleichbleibenden Dielektrizitätskonstanten über einen Temperaturbereich von 50–250 °C und einer geringen thermischen Ausdehnung ist das Material als Elektrolyt für Festkörper-Brennstoffzellen<sup>[131]</sup> und als Material für Thermoschock-Experimente<sup>[132]</sup> geeignet. Alle Strukturuntersuchungen gehen beim ZrTiO<sub>4</sub> von einer  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>-Struktur mit ungeordneten Kationen in der Raumgruppe *Pbcn* aus<sup>[130–137]</sup>, weshalb auch bei den vorliegenden Verbindungen der Zr-Nb-Reihe von dieser Raumgruppe ausgegangen wurde.

Die schwarze Farbe der Verbindung sowie der α-PbO2-Strukturtyp lassen auf die Anwesenheit von Nb<sup>4+</sup> schließen. Eine <sup>93</sup>Nb-NMR-Untersuchung von Dr. Oliver Janka (Arbeitskreis von Prof. Pöttgen der Universität Münster) zeigte eine praktisch ausschließliche Anwesenheit von Nb<sup>5+</sup> an. Die Zusammensetzung könnte dann aufgrund der Oxidationsstufe des Niobs NbZrO<sub>4.5</sub> lauten. Bei der Annahme eines Kationenunterschusses müsste sich eine allgemeine Zusammensetzung von A1-xX2 einstellen. Durch Erhalt dieser Form und unter Berücksichtigung der Oxidationszustände der Kationen, ergibt sich eine Summenformel von Nb<sub>0.89</sub>Zr<sub>0.89</sub>O<sub>4</sub>.

Abbildung 4.10 zeigt das Diffraktogramm der neuen Verbindung mit den Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung, Tabelle 4.9 listet die Strukturdaten aus der Verfeinerung auf.



Abbildung 4.10: Röntgenpulverdiffraktogramm von NbZrO<sub>4,5</sub> mit den Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung in der Raumgruppe *Pbcn*.

Die neue Verbindung konnte im  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>-Strukturtyp nur mit einer Zusammensetzung von NbZrO<sub>4</sub> verfeinert werden. In diesem Strukturtyp ist ein Anionenüberschuss nicht möglich.

Tabelle 4.9: Strukturdaten von NbZrO<sub>4,5</sub>.

Strukturtyp	a-PbO <sub>2</sub>
Raumgruppe	<i>Pbcn</i> (60)
Kristallsystem	orthorhombisch
Gitterparameter	a = 488,23(6)  pm
	<i>b</i> = 529,22(7) pm
	c = 517,01(6)  pm
Elementarzellenvolumen	$V = 133,59(3) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Formeleinheiten	Z = 2
Berechnete Dichte	$\rho = 6,20 \text{ g/cm}^3$
Winkelbereich (2 $\theta$ )	10–120°
R <sub>Bragg</sub>	0,0572
R <sub>wp</sub>	0,0207
R <sub>exp</sub>	0,0075
S	2,76

Tabelle 4.10 beinhaltet die verfeinerten Atomkoordinaten, Wyckoff-Positionen, Debye-Waller-Faktoren und die Besetzungszahlen von "NbZrO4".

Atom	Wyckoff	x	У	Ζ	$B_{\rm iso} [10^4{\rm pm}^2]$	s.o.f.
Zr	4 <i>c</i>	0	0,2068(2)	0,25	0,30(6)	0,5
Nb	4 <i>c</i>	0	0,2068(2)	0,25	0,30(6)	0,5
0	8 <i>d</i>	0,2877(12)	0,4092(11)	0,4271(11)	0,4271(11)	1

Tabelle 4.10: Verfeinerte Parameter von ,NbZrO4'.

Die Koordinationspolyeder mit der Elementarzelle von "NbZrO<sub>4</sub>" ist in Abbildung 4.11, das Koordinationspolyeder mit den Bindungslängen in Abbildung 4.12 dargestellt.



Abbildung 4.11: Koordinationspolyeder mit der Elementarzelle.



Abbildung 4.12: Koordinationspolyeder mit den Bindungslängen.

Da Niob und Zirconium im Periodensystem der Elemente nebeneinander stehen und sich in ihrer Elektronenkonfiguration in nur einem Elektron unterscheiden, lassen sich diese mittels Röntgenbeugung nicht voneinander unterscheiden. Auch durch Neutronenbeugung lassen sich Niob (Streulänge: 7,054 fm<sup>[103]</sup>) und Zirconium (Streulänge: 7,16 fm<sup>[103]</sup>) nicht voneinander unterscheiden.

An der Probe wurden an der Universität Münster magnetische Suszeptibilitätsmessungen durchgeführt. Die Probe wurde im Temperaturbereich von 2,5 K–300 K mit magnetischen Flussdichten von 80 kOe untersucht. Abbildung 4.13 zeigt die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität  $\chi$ , die bei 10 kOe gemessen wurde. Die Probe zeigt ein schwaches paramagnetisches (Pauli-artiges) Verhalten mit einer sehr kleinen Suszeptibilität ( $\chi$ (300 K) = 5,8(5)·10<sup>-4</sup> emu·mol<sup>-1</sup>). Zusätzlich wurde eine Tieffeldmessung mit 100 Oe in einem Nullfeld-Modus (ZFC) und in einem feldgekühltem Modus (FC) (siehe Inlet) durchgeführt. Es ist keine Abweichung zwischen den ZFC- und FC-Kurven vorhanden und somit kein magnetisches Ordnungsphänomen bis 2,5 K erkennbar.



Abbildung 4.13: Temperaturabhängige Messung der magnetischen Suszeptibilität von NbZrO<sub>4,5</sub> bei einer magnetischen Flussdichte von 10 kOe. Die magnetischen Suszeptibilitäten im Nullfeld-Modus (ZFC) und im feldgekühltem Modus (FC) sind im Inlet dargestellt.

Die Magnetisierungsisothermen bei 3 K, 10 K und 50 K sind in Abbildung 4.14 dargestellt. Die Isotherme bei 3 K und 10 K zeigen jeweils eine leichte Krümmung mit sehr niedrigen Sättigungsmomenten von 0,040(1)  $\mu_{\rm B}$ /f.u. und 0,028(1)  $\mu_{\rm B}$ /f.u. bei 80 kOe.



Abbildung 4.14: Magnetisierungsisothermen von NbZrO<sub>4,5</sub> bei 3 K, 5 K und 10 K.

Die Isotherme bei 50 K weist wie erwartet ein typisches lineares Temperaturverhalten der Magnetisierung für ein schwach paramagnetisches Material auf. Das Auftreten einer schwachen Magnetisierung weist auf wenige ungepaarte Elektronen von Nb<sup>4+</sup> mit einer 4d<sup>1</sup>-Elektronenkonfiguration hin.

Die geringen Zahlenwerte der Suszeptibilität können durch Delokalisation erklärt werden und stehen damit im Einklang mit anderen literaturbekannten Nb-Verbindungen. Im Gegensatz zu einigen Beispielen aus der Literatur<sup>[138–144]</sup> zeigt die inverse Suszeptibilität von NbZrO<sub>4,5</sub> einen extrem gewölbten Trend, weshalb eine Bestimmung des magnetischen Moments durch das Curie-Weiss-Gesetz nicht möglich war.

## 4.2.2 NbZr<sub>2</sub>O<sub>6,5</sub> mit einer von α-PbO<sub>2</sub> abgeleiteten Kristallstruktur

Aus den Citraten wurde ein Oxidpräkursor mit 66,7 kat% Zirconium und 33,3 kat% Niob hergestellt. Die Synthese war auf zwei unterschiedlichen Wegen möglich: In einem Ofen mit einem Rohr aus SiO<sub>2</sub>-Glas wurde ein Korundschiff mit ca. 10 mg Präkursormaterial in die Mitte des Ofens, direkt unter dem Gasausgang, platziert. Bei einer Heizrate von 400 K/h wurde die Probe unter einem Gasfluss von 1 L/h Sauerstoff auf 800 °C erhitzt und die Temperatur für 12 Stunden gehalten. Danach wurde die Probe unter Sauerstofffluss abgekühlt. Eine andere Methode ist über eine Reaktion an Luft im Kammerofen realisierbar. Dafür wurde das Präkursormaterial in ein Korundschiff in die Mitte des Kammerofens gelegt und bei 800 °C für 16 h gehalten. Nach dem Ausschalten des Ofens konnte das Produkt an Luft abkühlen. Die erhaltenen Produkte waren farblos. Erste Strukturlösungen anhand von Vergleichskarten wiesen wie im Fall von NbZrO<sub>4,5</sub> auf eine  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>-Struktur hin. Wie im Falle von NbZrO<sub>4,5</sub> ist auch bei dieser Verbindung das Niob in der Oxidationsstufe +5 präsent. Die Zusammensetzung könnte daher formal NbZr<sub>2</sub>O<sub>6,5</sub> lauten.

Abbildung 4.15 zeigt die Röntgenpulverdiffraktogramme mit den Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung in der Raumgruppe *Pbcn*, Tabelle 4.11 die Strukturdaten der Verbindungen.



Abbildung 4.15: Röntgenpulverdiffraktogramme von NbZr<sub>2</sub>O<sub>6,5</sub> mit den Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerungen in der Raumgruppe *Pbcn* synthetisiert im Sauerstoffstrom (links) und unter Luft (rechts).

Die neue Verbindung konnte im  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>-Strukturtyp nur mit einer Zusammensetzung von NbZr<sub>2</sub>O<sub>6</sub> verfeinert werden. Ein Anionenüberschuss ist in diesem Strukturtyp nicht möglich.

Tabelle 4.11:	Strukturdaten	der	Synthesen	von	NbZr <sub>2</sub> O <sub>6,5</sub>	im	Sauerstoffstrom	und	an
Luft im Vergl	eich.								

	Synthese unter O <sub>2</sub>	Synthese an Luft
Strukturtyp	a-PbO <sub>2</sub>	a-PbO <sub>2</sub>
Raumgruppe	<i>Pbcn</i> (60)	<i>Pbcn</i> (60)
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
Gitterparameter	<i>a</i> = 493,86(8) pm	a = 494,15(9)  pm
	<i>b</i> = 529,77(8) pm	<i>b</i> = 529,85(9) pm
	c = 515,02(8)  pm	c = 514,99(9)  pm
Elementarzellenvolumen	$V = 134,75(4) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$	$V = 134,84(4) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Formeleinheiten	<i>Z</i> = 2	<i>Z</i> = 2
Berechnete Dichte	$\rho = 6,102 \text{ g/cm}^3$	$\rho = 6,098 \text{ g/cm}^3$
Winkelbereich (2 $\theta$ )	10–120°	10–120°
$R_{ m Bragg}$	0,0526	0,036
R <sub>wp</sub>	0,0232	0,0219
R <sub>exp</sub>	0,0075	0,0078
S	3,09	2,81

Die verfeinerten Atomkoordinaten, Wyckoff-Positionen, Debye-Waller-Faktoren und die Besetzungszahlen von "NbZr<sub>2</sub>O<sub>6</sub>" sind in Tabelle 4.12 gezeigt. Der Debye-Waller-Faktor von Sauersoff wurde auf den Wert 1,0 festgelegt.

Atom	Wyckoff	x	У	Z	$B_{\rm iso} [10^4 {\rm pm}^2]$	s.o.f.
Zr	4 <i>c</i>	1/2	0,2899(2)	1/4	0,37(2)	0,667
Nb	4 <i>c</i>	1/2	0,2899(2)	1/4	0,37(2)	0,333
0	8 <i>d</i>	0,2239(9)	0,0830(8)	0,0739(9)	1,00	1

Tabelle 4.12: Verfeinerte Parameter von ,NbZr<sub>2</sub>O<sub>6</sub>'.

Ähnlich wie bei der Verbindung NbZrO<sub>4,5</sub> (Kapitel 4.2.1) ergeben sich die gleichen Herausforderungen, die Kationen mit Röntgen- oder Neutronenstreuung zu unterscheiden. Die Elementarzelle ist in Abbildung 4.16 zu sehen.



Abbildung 4.16: Koordinationspolyeder mit der Elementarzelle.

Die sich aus Atompositionen ergebenden Polyeder mit den Bindungslängen sind in Abbildung 4.17 dargestellt.



Abbildung 4.17: Koordinationspolyeder mit den Bindungslängen.

Weil die Synthese großer Mengen möglich war, wurden Dichtemessungen durchgeführt. Diese sollten einen Kationenunterschuss bzw. einen Anionenüberschuss aufzeigen. Aufgrund der Ladungsneutralität und zur Wahrung eines Kationenverhältnisses Zr:Nb von 2:1 ergibt sich für den Kationenunterschuss eine Zusammensetzung von Nb<sub>0,92</sub>Zr<sub>1,84</sub>O<sub>6</sub>.

Mit Hilfe eines Helium-Pyknometers konnte die Dichte bestimmt werden. Die gemessenen Werte der Dichtemessungen sowie der Mittelwert sind in Tabelle 4.13 gezeigt.

Tabelle 4.13: Ermittelte Werte der Dichte von NbZr<sub>2</sub>O<sub>6,5</sub> sowie der Mittelwert und die Standardabweichung.

Messwerte	Dichte
1	5,9448
2	5,9753
3	6,0875
4	6,0132
5	5,9274
6	5,9786
7	5,9214
8	5,8364
9	5,9813
10	6,1723
Mittelwert	5,9838
Standardabweichung	0,0881

Die Werte weisen eine kleine Standardabweichung auf und schwanken daher nur leicht um den Mittelwert. Die Dichte von NbZr<sub>2</sub>O<sub>6,5</sub> beträgt hiermit 5,98(9) g/cm<sup>3</sup>.

Durch Anpassung der Besetzungszahlen der Kationen in der Raumgruppe *Pbcn* konnte die Dichte für das Kationen-Defektmodell bestimmt werden. In der Raumgruppe Pbcn ergab sich eine berechnete Dichte für "NbZr<sub>2</sub>O<sub>6</sub>" von 6,102 g/cm<sup>3</sup>, für die Defektvariante Nb<sub>0,92</sub>Zr<sub>1,84</sub>O<sub>6</sub> eine Dichte von 5,740 g/cm<sup>3</sup>. Die berechnete Dichte für die stöchiometrische Zusammensetzung ist größer, die berechnete Dichte der kationendefizitären Zusammensetzung mit 5,74 g/cm<sup>3</sup> deutlich kleiner als die durch Pyknometrie bestimmten 5,98(9) g/cm<sup>3</sup>. Da dieser Wert zwischen der idealen und der kationendefizitären Zusammensetzung liegt, sollte die Verbindung einen Sauerstoffüberschuss aufweisen. Der Überschuss ist möglich, da sich alle Kationen in ihren höchsten Oxidationsstufen befinden und sich somit eine Zusammensetzung von NbZr<sub>2</sub>O<sub>6,5</sub> ergibt.

Eine Verfeinerung des Strukturmodells wurde zusätzlich in der Raumgruppe  $P2_1$ durchgeführt. Sie ist eine nicht-isomorphe Untergruppe von *Pbcn* mit dem Index 8. Das Diffraktogramm mit den Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung zeigt Abbildung 4.18.



Abbildung 4.18: Röntgenpulverdiffraktogramm von NbZr<sub>2</sub>O<sub>6,5</sub> mit den Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung (Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>).

Die Strukturdaten der Verbindung für die Raumgruppe  $P2_1$  sowie als Vergleich in der Raumgruppe *Pbcn* zeigt Tabelle 4.14.

	Synthese an Luft	Synthese an Luft
Strukturtyp	a-PbO <sub>2</sub>	a-PbO <sub>2</sub>
Raumgruppe	$P2_{1}(4)$	<i>Pbcn</i> (60)
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch
Gitterparameter	<i>a</i> = 529,94(8) pm	<i>a</i> = 494,15(9) pm
	<i>b</i> = 494,14(7) pm	<i>b</i> = 529,85(9) pm
	c = 515,30(8)  pm	c = 514,99(9)  pm
	$\beta = 90,09(2)^{\circ}$	
Elementarzellenvolumen	$V = 134,94(4) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$	$V = 134,84(4) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Formeleinheiten	Z = 2	<i>Z</i> = 2
Berechnete Dichte	$\rho = 6,065 \text{ g/cm}^3$	$\rho = 6,098 \text{ g/cm}^3$
Winkelbereich (2 $\theta$ )	10–120°	10–120°
R <sub>Bragg</sub>	0,0588	0,0636
R <sub>wp</sub>	0,0205	0,0219
R <sub>exp</sub>	0,0075	0,0078
S	2,73	2,81

Tabelle 4.14: Strukturdaten von Nb $Zr_2O_{6,5}$  aus der Synthese an Luft in den Raumgruppen  $P2_1$  und *Pbcn* im Vergleich.

Durch die Transformation in die Untergruppe wurden die *a*- und *b*-Achse vertauscht. Dennoch weist die Metrik der beiden Raumgruppen eine große Übereinstimmung auf. Die Residualwerte der Verfeinerung in der Untergruppe  $P2_1$  sind ähnlich, was keine verbesserte Strukturlösung darstellt. Darum wird weiterhin das gängige Modell des  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>-Typs in der Raumgruppe *Pbcn* verwendet.

Es wurde versucht, die Verbindung mit Hilfe des Skullschmelzverfahrens (M.Sc. Eva Maria Heppke, Arbeitskreis Prof. Lerch der Technischen Universität Berlin) herzustellen. Das Ziel war die Züchtung eines Einkristalls, der zur Lösung der noch vorhandenen Herausforderungen beitragen könnte. Mit den Röntgendaten aus Einkristall-Messungen können Atomabstände, Bindungslängen, Raumgruppe sowie die Lage der Atome in der Elementarzelle präzise bestimmt werden. Für den Vorgang des Skullschmelzens<sup>[145]</sup> wurden die Pulver der Oxide stöchiometrisch gemischt und in einem HF-Feld induktiv zum Schmelzen gebracht. Die abgekühlte Schmelze wurde hochporös aus dem Skulltiegel entnommen. Es konnten keine Einkristalle hergestellt werden.

Für eine Festkörperroute aus den Oxiden wurden Zirconiumdioxid und Niob(V)oxid im stöchiometrischen Verhältnis von 2:1 vermengt und in einen Korundtiegel gegeben. Die Schmelzpunkte der Verbindungen liegen bei 2680 °C bzw. 1491 °C, weshalb eine Temperatur über der niedriger schmelzenden Komponente gewählt wurde. Das Gemenge wurde unter Luft auf 1500 °C erhitzt und die Temperatur für 12 Stunden gehalten. Danach wurde der Ofen ausgeschalten und das Produkt unter Luft abgekühlt. Das Zirconiumdioxid wurde vom schmelzenden Niob(V)oxid gelöst und reagierte mit ihm phasenrein zu NbZr<sub>2</sub>O<sub>6,5</sub>. Abbildung 4.19 zeigt das Röntgenpulverdiffraktogramm des Produkts mit den Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung.



Abbildung 4.19: Röntgenpulverdiffraktogramm von NbZr<sub>2</sub>O<sub>6,5</sub> mit den Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung, erhalten durch eine Festkörperreaktion von ZrO<sub>2</sub> und Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bei 1500 °C, in der Raumgruppe *Pbcn*.

Die Strukturdaten und ausgewählte Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung sowie ein Vergleich mit dem aus der Pechini(Sol-Gel)-Methode hergestellten Produkt zeigt Tabelle 4.15.

Tabelle 4.15: Strukturdaten von NbZr<sub>2</sub>O<sub>6,5</sub> aus der Synthese im Tiegel aus ZrO<sub>2</sub> und Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bei 1500 °C und aus der Pechini(Sol-Gel)-Methode im Vergleich.

	Reaktion im Tiegel	Reaktion aus Sol-Gel	
Strukturtyp	α-PbO <sub>2</sub>		
Raumgruppe	<i>Pbcn</i> (60)		
Kristallsystem	orthorhombisch		
Gitterparameter	<i>a</i> = 494,56(3) pm	<i>a</i> = 494,15(9) pm	
	<i>b</i> = 528,27(3) pm	<i>b</i> = 529,85(9) pm	
	c = 512,66(3)  pm	c = 514,99(9)  pm	
Elementarzellenvolumen	$V = 133,938(8) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$	$V = 134,84(4) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$	
Formeleinheiten	Z = 2		
Berechnete Dichte	$\rho = 6,139 \text{ g/cm}^3$	$\rho = 6,098 \text{ g/cm}^3$	
Winkelbereich (2 $\theta$ )	10-80°	10–120°	
R <sub>Bragg</sub>	0,132	0,0636	
R <sub>wp</sub>	0,0850	0,0219	
R <sub>exp</sub>	0,0148	0,0078	
S	5,74	2,81	

Der Vergleich der Residualwerte zeigt, dass die Strukturverfeinerung des Sol-Gel-Produkts in der Raumgruppe *Pbcn* im Vergleich zum Produkt der Festkörperroute eine bessere Qualität hat. Wie schon in Abbildung 4.18 zu sehen, ist auch eine Verfeinerung in der Raumgruppe  $P2_1$  möglich. Die Verfeinerung zeigt Abbildung 4.20, einen Vergleich der Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen für beide Raumgruppen Tabelle 4.16.



Abbildung 4.20: Röntgenpulverdiffraktogramm von NbZr<sub>2</sub>O<sub>6,5</sub> mit den Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung, erhalten durch eine Festkörperreaktion von ZrO<sub>2</sub> und Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bei 1500 °C, in der Raumgruppe  $P2_1$ .

	Synthese im Tiegel aus den Oxiden		
Strukturtyp	a-PbO <sub>2</sub>	a-PbO <sub>2</sub>	
Raumgruppe	<i>Pbcn</i> (60)	$P2_{1}(4)$	
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	
Gitterparameter	<i>a</i> = 494,56(3) pm	<i>a</i> = 529,37(11) pm	
	<i>b</i> = 528,27(3) pm	<i>b</i> = 495,68(10) pm	
	c = 512,66(3)  pm	c = 513,71(11)  pm	
		$\beta = 89,971(7)^{\circ}$	
Elementarzellenvolumen	$V = 133,938(8) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$	$V = 134,80(5) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$	
Formeleinheiten	Z = 2		
Berechnete Dichte	$\rho = 6,139 \text{ g/cm}^3$	$\rho = 6,072 \text{ g/cm}^3$	
Winkelbereich (2 $\theta$ )	10–80°	10–80°	
R <sub>Bragg</sub>	0,132	0,0663	
R <sub>wp</sub>	0,0850	0,0463	
R <sub>exp</sub>	0,0148	0,0149	
S	5,74	3,11	

Tabelle 4.16: Strukturdaten von NbZr<sub>2</sub>O<sub>6,5</sub> aus der Synthese im Tiegel aus ZrO<sub>2</sub> und Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bei 1500 °C in den Raumgruppen *Pbcn* und *P*2<sub>1</sub> im Vergleich.

Sowohl die Differenzlinie als auch die Residualwerte spiegeln eine qualitativ bessere Verfeinerung in der Raumgruppe  $P2_1$  wider. Dies deutet auf das Vorliegen einer monoklinen Struktur hin.

Für eine verlässliche Strukturcharakterisierung und der Untersuchung des Sauerstoffüberschusses wurde am Heinz Meier-Leibnitz Zentrum (MLZ) in Garching von Dr. Martin Mühlbauer eine Neutronenbeugungsmessung an der Probe vorgenommen. Die Struktur wurde mit der Raumgruppe *Pbcn* verfeinert. Mit dem  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>-Strukturmodell konnte keine Anpassung durchgeführt werden, wie Abbildung 4.21 zeigt.



Abbildung 4.21: Neutronenpulverdiffraktogramm von NbZr<sub>2</sub>O<sub>6,5</sub> mit den Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung und den Gitterparametern der Röntgenverfeinerung in der Raumgruppe *Pbcn*.

Auch eine Vervielfachung der Achsen, dreifach und fünffach, sowie Rietveld-Verfeinerungen in den Untergruppen von *Pbcn* brachte kein besseres Ergebnis. Abbildung 4.22 zeigt das Neutronendiffraktogramm mit den Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung mit Hilfe der LeBail-Methode<sup>[146]</sup> in der Raumgruppe Pbcn mit der anhand der Röntgendaten ermittelten Metrik. Die LeBail-Methode ist die Verfeinerung eines strukturfreien Modells ohne Atome in der Elementarzelle.



Abbildung 4.22: Neutronenpulverdiffraktogramm von NbZr<sub>2</sub>O<sub>6,5</sub> mit den Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung (LeBail-Methode) und den Gitterparametern der Röntgenverfeinerung in der Raumgruppe *Pbcn*.

Es ist offensichtlich, dass das  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>-Strukturmodell nicht mit den Neutronendaten in Einklang gebracht werden konnte.

Mit Hilfe eines Rastertransmissionselektronenmikroskops (STEM) und der High-Angle Annular Dark-Field (HAADF)-Methode konnten am Fritz-Haber-Institut in Berlin (Dr. Elena Willinger, Arbeitskreis Dr. M. Willinger) von der im gleichen Strukturtyp kristallisierenden Verbindung HfTaO<sub>4,5</sub> Daten aufgenommen werden. Diese Verbindung war Teil der Ergebnisse von Dr. Tobias Lüdtke an der Technischen Universität Berlin und gehört wie NbZr(Hf)O<sub>4,5</sub> und NbZr(Hf)<sub>2</sub>O<sub>6,5</sub> zu den Anionenüberschüssigen Verbindungen, deren Struktur und Aufbau ähnlich ist. Weiterhin wurde HfTaO<sub>4,5</sub> ebenfalls mittels Neutronenbeugung untersucht. Abbildung 4.23 zeigt die HAADF-Aufnahme von HfTaO<sub>4,5</sub> entlang der *a*-Achse. Zur Interpretationshilfe der HAADF-Aufnahme ist ebenfalls die Kristallstruktur von HfTaO<sub>4,5</sub> gezeigt.



Abbildung 4.23: Links: HRTEM-Aufnahme von HfTaO<sub>4,5</sub> mit Hilfe der HAADF-Methode entlang der *a*-Achse. Rechts: Kristallstruktur von HfTaO<sub>4,5</sub> zum Vergleich der HRTEM-Aufnahme.

Im Ausschnitt der HRTEM-Aufnahme ist zu erkennen, dass sich das Muster von hellen Punkten (Kationen) in einem Abstand von 12,4 Å wiederholt, was in etwa 2,5 mal dem Gitterparameter a (~4,96 Å · 2,5 = 12,4 Å) der Elementarzelle (Röntgendaten) entspricht. Nach der Abfolge von 5 Kationenreihen erfolgt eine größere Lücke. Diese lässt auf die Lage des zusätzlichen Sauerstoffs schließen, welcher durch die höchsten Oxidationsstufen der Kationen und einer damit formal resultierenden Formel von HfTaO<sub>4,5</sub> vorhanden sein muss.

Weitere HAADF-Aufnahmen und die entsprechenden Fouriertransformationen zeigen die Anwesenheit von Überstrukturreflexen in  $c^*$ -Richtung (Abbildung 4.24).



Abbildung 4.24: HAADF-Aufnahme von HfTaO<sub>4,5</sub>. Das FFT-Schema (unten rechts) zeigt die Anwesenheit von Überstrukturreflexen in  $c^*$ -Richtung.

Das FFT-Schema in Abbildung 4.24 zeigt den reziproken Raum. Die sehr hellen Punkte entsprechen der kleinen Elementarzelle, die weniger hellen Punkte dazwischen zeigen die Überstrukturreflexe an. Bei einer Vergrößerung der HAADF-Aufnahme in Abbildung 4.25 ist zu erkennen, dass sich eine Abfolge von fünf und weniger Einheiten (weiße Linien) ergibt. Diese Abfolgen sind unterbrochen von sauerstoffreichen Bereichen (schwarze Linien). Die sauerstoffreichen Bereiche weisen verschiedene Breiten auf.



Abbildung 4.25: Vergrößerung von Abbildung 4.22 der HAADF-Aufnahme von HfTaO<sub>4,5</sub>. Die Abfolge von 5 Einheiten ist markiert. Die Unregelmäßigkeit der Abfolge ist in der Bildmitte gut erkennbar.

Diese Beobachtungen wurden bei der Rietveld-Verfeinerung (Neutronenbeugungsdaten) berücksichtigt. Dabei wurden die Kationen und die Anionen als jeweils eine Substruktur getrennt voneinander wie eine zweiphasige Verbindung behandelt, wobei die Parameter in *a*- und *b*-Richtung denselben Wert aufweisen. Die *c*-Achse der Anionen wurde mit dem ~2,5-fachen der originalen Länge verfeinert, die Metrik der Kationen in der kleinen Zelle blieb erhalten. Das Neutronendiffraktogramm von HfTaO<sub>4,5</sub> mit den Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung mit ~2,5-facher *c*-Achse der Anionensubstruktur in der Raumgruppe *Pbcn* zeigt Abbildung 4.26. Die Verfeinerung wurde mit Hilfe der LeBail-Methode vorgenommen.



Abbildung 4.26: Neutronenbeugungsdiffraktogramm von HfTaO<sub>4,5</sub> mit den Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung (LeBail-Methode) in der Raumgruppe *Pbcn*.

Das Verständnis des Problems durch 2,5-Verfachung der *c*-Achse für die Anionen konnte nun auf NbZr<sub>2</sub>O<sub>6,5</sub> übertragen werden. Abbildung 4.27 zeigt das Röntgenpulverdiffraktogramm, Abbildung 4.28 das Neutronenbeugungsdiffraktogramm von NbZr<sub>2</sub>O<sub>6,5</sub>, jeweils mit den Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung. Beide Anpassungen gelangen mit Hilfe der LeBail-Methode. In beiden Verfeinerungen wurden die Anionensubstrukturen in der Raumgruppe *Pbcn* mit ~2,5-facher *c*-Achse für die Anionen verfeinert.


Abbildung 4.27: Röntgenpulverdiffraktogramm von Nb $Zr_2O_{6,5}$  mit den Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung (LeBail-Methode). Die Anionensubstruktur wurde in der Raumgruppe *Pbcn* mit ~2,5-facher *c*-Achse verfeinert.



Abbildung 4.28: Neutronenbeugungsdiffraktogramm von NbZr<sub>2</sub>O<sub>6,5</sub> mit den Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung (LeBail-Methode). Die Anionensubstruktur wurde in der Raumgruppe *Pbcn* mit ~2,5-facher *c*-Achse verfeinert.

Tabelle 4.17 zeigt die Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen mit Hilfe der LeBail-Methode an den Abbildungen 4.27 und 4.28. Für die Neutronenbeugung wurden die Kationen mit einfacher *c*-Achse, die Anionen mit 2,5-facher *c*-Achse verfeinert. Das Diffraktogramm der Röntgenbeugung konnte ebenfalls mit 2,5-facher *c*-Achse für die Anionen und einfacher *c*-Achse für die Kationen verfeinert werden.

Tabelle 4.17: Strukturdaten der Röntgen- und Neutronenbeugung von NbZr<sub>2</sub>O<sub>6,5</sub> aus der Synthese an Luft in der Raumgruppe *Pbcn* im Vergleich.

	Röntgenbeugung	Röntgenbeugung	Neutronenbeugung	Neutronenbeugung
	(Kationen)	(Anionen)	(Kationen)	(Anionen)
Raumgruppe	<i>Pbcn</i> (60)	<i>Pbcn</i> (60)	<i>Pbcn</i> (60)	<i>Pbcn</i> (60)
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	orthorhombisch	orthorhombisch
Gitterparameter	a = 493,67(3)  pm	a = 493,67(3)  pm	a = 493,05(2)  pm	a = 493,05(2)  pm
	b = 529,54(3)  pm	b = 529,54(3)  pm	<i>b</i> = 528,98(2) pm	<i>b</i> = 528,98(2) pm
	c = 514,51(2)  pm	c = 1339,7(4)  pm	c = 513,74(2)  pm	c = 1339,66(12)  pm
Volumen ( $\cdot 10^6 \text{ pm}^3$ )	V = 134,502(11)	<i>V</i> = 350,21(11)	<i>V</i> = 133,990(9)	<i>V</i> = 349,41(4)
Winkelbereich (2 $\theta$ )	10–120°	10–120°	10–150°	10–150°
R <sub>Bragg</sub>	0,00205	0,00372	0,0155	0,0492
R <sub>wp</sub>	0,0109	0,0109	0,0238	0,0238
R <sub>exp</sub>	0,0078	0,0078	0,0109	0,0109
S	1,40	1,40	2,18	2,18

Durch eine 2,5-fache c-Achse für die Anionensubstruktur in der Raumgruppe Pbcn konnte eine Metrik gegeben werden. der mit den Röntgenund Neutronenbeugungsdaten in Übereinstimmung gebracht werden kann. Teilt man den Wert der c-Achsen der Kationen und Anionen aus der Rietveld-Verfeinerung der Neutronenbeugung in Tabelle 4.17, erhält man nicht genau den Wert 2,5:  $\frac{c (2,5-fach)}{c (einfach)} =$  $\frac{1339,66 \text{ pm}}{513,74 \text{ pm}}$  = 2,61. Dieser Wert weist auf eine aperiodische Struktur, welche, wie in Ab-4.25 bereits gleiche Abfolge bildung gezeigt, nicht immer die von überbesetzten Bereichen der Anionen aufweist.

Eine Rietveld-Verfeinerung mit 2,5-facher c-Achse der Anionensubstruktur konnte auch in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1$  durchgeführt werden. Die Metrik der Kationensub-

struktur wurde mit einer einfachen *c*-Achse verfeinert. Abbildung 4.29 zeigt den Vergleich der Rietveld-Verfeinerung mit 2,5-facher *c*-Achse der Anionensubstruktur aus der Neutronenbeugung zwischen orthorhombischem (links) und monoklinem (rechts) Modell.



Abbildung 4.29: Neutronendiffraktogramme von NbZr<sub>2</sub>O<sub>6,5</sub> mit den Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerungen (2,5-fache *c*-Achse der Anionensubstruktur mit orthorhombischer (links) und monokliner (rechts) Symmetrie).

Die Ergebnisse der beiden Rietveld-Verfeinerungen der Anionensubstruktur mit  $\sim$ 2,5-facher *c*-Achse werden in Tabelle 4.18 verglichen. Die Kationensubstruktur wurde in der Raumgruppe *Pbcn* mit einfacher *c*-Achse verfeinert.

	Neutronenbeugung	Neutronenbeugung
	(Anionen)	(Anionen)
Raumgruppe	<i>Pbcn</i> (60)	$P2_{1}(4)$
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin
Gitterparameter	<i>a</i> = 493,05(2) pm	<i>a</i> = 493,156(12) pm
	<i>b</i> = 528,98(2) pm	<i>b</i> = 529,189(11) pm
	<i>c</i> = 1339,66(12) pm	c = 1299,32(5)  pm
		$\beta = 92,201(3)^{\circ}$
Elementarzellenvolumen	$V = 349,41(4) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$	$V = 338,837(17) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Winkelbereich $(2\theta)$	10–150°	10–150°
$R_{ m Bragg}$	0,0492	0,102
R <sub>wp</sub>	0,0238	0,0167
Rexp	0,0109	0,0109
S	2,18	1,53

Tabelle 4.18: Vergleich der Strukturdaten der Anionensubstruktur von NbZr<sub>2</sub>O<sub>6,5</sub> (Neutronenbeugung) in den Raumgruppen *Pbcn* und *P*2<sub>1</sub> mit ~2,5-facher *c*-Achse.

Der Vergleich der 2,5-fachen *c*-Achse der Anionensubstruktur in den Raumgruppen *Pbcn* und *P*2<sub>1</sub> liefert bessere Residualwerte bei der Rietveld-Verfeinerung mit monokliner Symmetrie. Es ist erneut kein genau 2,5-faches im Vergleich der *c*-Achse der Kationen- und Anionensubstruktur auszumachen:  $\frac{c (2,5-fach)}{c (einfach)} = \frac{1299,32 \text{ pm}}{513,55 \text{ pm}} = 2,53$  für *P*2<sub>1</sub>.

Eine Verfeinerung der Metrik mit Hilfe der Neutronendaten, bei der sowohl die Anionen- als auch die Kationensubstruktur in der Raumgruppe  $P2_1$  verfeinert wurden, lieferte Residualwerte, bei denen der *S*-Wert unter den Wert von eins fällt. Die Standardabweichung für die Daten muss überbewertet worden sein<sup>[106]</sup>, das Modell wurde überverfeinert.

Im Falle der Zr/Hf-Nb-Oxide sind wenige kleine, nicht der Struktur zuzuordnende Satellitenreflexe zwischen den Hauptreflexen im Diffraktogramm zu erkennen (Abbildung 4.30). Durch dieses Auftreten geben sich typischerweise aperiodische Strukturen zu erkennen<sup>[119]</sup>.



Abbildung 4.30: Ausschnitt aus dem Röntgendiffraktogramm von NbZr<sub>2</sub>O<sub>6,5</sub> zwischen  $2\theta = 31-53^{\circ}$  mit den Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung.

Röntgen- und Neutronenbeugungsexperimente an HfTaO<sub>4,5</sub> und NbZr<sub>2</sub>O<sub>6,5</sub> lassen darauf schließen, dass sowohl an den Verbindungen mit ABO<sub>4,5</sub>-Stöchiometrie als auch an den Verbindungen mit A<sub>2</sub>BO<sub>6,5</sub>-Stöchiometrie (jeweils A = Zr/Hr, B = Ta, Nb) von einer aperiodischen Struktur ausgegangen werden muss. Bereits 1972 berichteten J. Galy und R. S. Roth im System ZrO<sub>2</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> von orthorhombischen Phasen mit Überstrukturen, jedoch bei Zusammensetzungen von Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> · 5 ZrO<sub>2</sub> bis Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> · 8 ZrO<sub>2</sub><sup>[147]</sup>. Auch das von Ihnen dargestellte und mit Synchrotron-Strahlung untersuchte Nb<sub>2</sub>Zr<sub>6</sub>O<sub>17</sub> weist einen Anionenüberschuss und eine Überstruktur auf, die durch eine vierdimensionale Supergruppe<sup>[148]</sup> beschrieben werden konnte.

# 4.2.3 NbZr<sub>2</sub>O<sub>6</sub>N<sub>0,33</sub> mit einer von α-PbO<sub>2</sub> abgeleiteten Kristallstruktur

Durch Variation der Synthesebedingungen konnte ebenfalls ein Oxidnitrid mit einer vom α-PbO<sub>2</sub>-Typ abgeleiteten Struktur erhalten werden. Dafür wurde der gleiche Oxidpräkursor mit 66,7 kat% Zirconium und 33,3 kat% Niob wie im Kapitel 4.2.2 verwendet. Etwa 10 mg Präkursormaterial wurden in einem Ofen mit einem Rohr aus SiO<sub>2</sub>-Glas in ein Korundschiff in die Mitte des Ofens, direkt unter dem Gasausgang, platziert. Bei einer Heizrate von 400 K/h wurde die Probe unter einer Gasmischung von 10 L/h Ammoniak und 0,24 L/h Sauerstoff auf 800 °C erhitzt und die Temperatur für 3 Stunden gehalten. Danach wurde sie unter einem Stickstoffstrom und aufgeklapptem Ofen abkühlt. Das erhaltene Produkt wies eine schwarze Farbe auf. Erste Strukturlösungen anhand von Vergleichskarten wiesen wie im Fall von NbZr<sub>2</sub>O<sub>6,5</sub> auf eine α-PbO<sub>2</sub>-Struktur hin. Eine Analyse des Sauerstoff- und Stickstoffgehaltes ergab Werte von 27,40 m% für Sauerstoff und 1,33 m% für Stickstoff. Es ergibt sich eine Summenformel von NbZr<sub>2</sub>O<sub>6</sub>N<sub>0,33</sub> bzw. NbZr<sub>2</sub>(O,N)<sub>6+x</sub>. Diese ist mit den Werten von 25,52 m% für Sauerstoff und 1,27 m% für Stickstoff in guter Übereinstimmung mit den in der Heißgasextraktion erhaltenen Werten. Abbildung 4.31 zeigt das Röntgenpulverdiffraktogramm mit den Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung in der Raumgruppe Pbcn.



Abbildung 4.31: Röntgenpulverdiffraktogramm von NbZr<sub>2</sub>(O,N)<sub>6+x</sub> mit den Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung in der Raumgruppe *Pbcn*.

In Tabelle 4.19 sind die Strukturdaten von NbZr<sub>2</sub>(O,N)<sub>6+x</sub> gezeigt. Die neue Verbindung konnte im  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>-Strukturtyp nur mit einer Zusammensetzung von "NbZr<sub>2</sub>(O,N)<sub>6</sub>" verfeinert werden. In diesem Strukturtyp ist ein Anionenüberschuss nicht möglich.

Tabelle 4.19: Strukturdaten von NbZr<sub>2</sub>(O,N)<sub>6+x</sub>.

Strukturtyp	a-PbO <sub>2</sub>
Raumgruppe	<i>Pbcn</i> (60)
Kristallsystem	orthorhombisch
Gitterparameter	a = 495, 19(7)  pm
	b = 528,82(7)  pm
	c = 513,62(7)  pm
Elementarzellenvolumen	$V = 134,50(3) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Formeleinheiten	Z = 2
Berechnete Dichte	$\rho = 6,113 \text{ g/cm}^3$
Winkelbereich (2 $\theta$ )	10–120°
R <sub>Bragg</sub>	0,0660
R <sub>wp</sub>	0,0250
R <sub>exp</sub>	0,0100
S	2,50

Tabelle 4.20 beinhaltet die verfeinerten Atomkoordinaten, Wyckoff-Positionen, Debye-Waller-Faktoren und die Besetzungszahlen der stickstoffhaltigen Verbindung. Der Debye-Waller-Faktor von Sauerstoff/Stickstoff wurde auf 1,0 festgelegt.

Atom	Wyckoff	x	У	Ζ	$B_{\rm iso} [10^4 {\rm pm}^2]$	s.o.f.
Zr	4 <i>c</i>	1/2	0,2867(2)	1/4	0,71(3)	2/3
Nb	4 <i>c</i>	1/2	0,2867(2)	1/4	0,71(3)	1/3
O/N	8 <i>d</i>	0,2231(11)	0,0735(9)	0,0721(9)	1,00	1

Tabelle 4.20: Verfeinerte Parameter von ,NbZr<sub>2</sub>(O,N)<sub>6</sub><sup>•</sup>.

Die Elementarzelle mit den Koordinationspolyedern ist in Abbildung 4.32 dargestellt.



Abbildung 4.32: Koordinationspolyeder mit der Elementarzelle.

Der sich aus den Atompositionen ergebende Polyeder mit den Bindungslängen ist in Abbildung 4.33 dargestellt.



Abbildung 4.33: Koordinationspolyeder mit den Bindungslängen.

### 4.3 Ergebnisse der Substitutionen mit Hafnium

Zur Untersuchung der Analogie der bereits beschriebenen Strukturen des Systems Zr-Nb-O-N wurde das System Hf-Nb-O-N untersucht. Die Elemente Hafnium und Niob sind mit Röntgenbeugungsmethoden zu unterscheiden. Deshalb könnten bei einer Ordnung der Kationen zusätzliche Reflexe im Diffraktogramm auftreten. Die Ergebnisse in diesem System sind nachfolgend dargestellt. Es konnte Phasengemenge bei allen anderen Verhältnissen der Kationen als den unten beschriebenen erhalten werden.

# 4.3.1 HfNbO<sub>4,5</sub> mit einer von α-PbO<sub>2</sub> abgeleiteten Kristallstruktur

Aus den Citraten wurde ein Oxidpräkursor mit 50 kat% Hafnium und 50 kat% Niob hergestellt. In einem Ofen mit einem Rohr aus SiO<sub>2</sub>-Glas wurde ein Korundschiff mit *ca.* 10 mg Präkursormaterial in der Mitte des Ofens, direkt unter dem Gasausgang, platziert. Bei einer Heizrate von 400 K/h wurde die Probe unter einer Gasmischung aus 1 L/h H<sub>2</sub> und 9 L/h Ar auf 700 °C erhitzt und die Temperatur für drei Stunden gehalten. Danach wurde sie unter dem Gasgemisch und aufgeklapptem Ofen abgekühlt. Das erhaltene Produkt wies eine schwarze Farbe auf. Eine erste Strukturlösung konnte anhand von Vergleichskarten erfolgen und wies, wie im Fall von NbZrO<sub>4,5</sub>, auf eine  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>-Struktur hin. Die Zusammensetzung konnte mittels Heißgasextraktion (19,05 m% Sauerstoff, theoretisch 20,97 m%) zu HfNbO<sub>4,5</sub> bestimmt werden. Das Diffraktogramm mit den Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung in der Raumgruppe *Pbcn* ist in Abbildung 4.34 dargestellt.



Abbildung 4.34: Röntgenpulverdiffraktogramm von HfNbO<sub>4,5</sub> mit den Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung in der Raumgruppe *Pbcn*.

Abbildung 4.34 zeigt keine zusätzlichen Überstrukturreflexe, die auf eine Ordnung der Kationen hinweisen. Es handelt sich analog NbZrO<sub>4,5</sub> um eine Verbindung mit Anionenüberschuss. Tabelle 4.21 zeigt die Strukturdaten der Verbindung. Die neue Verbindung konnte im  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>-Strukturtyp nur mit einer Zusammensetzung von HfNbO<sub>4</sub> verfeinert werden. In diesem Strukturtyp ist ein Anionenüberschuss nicht möglich.

Tabelle 4.21: Strukturdaten von HfNbO<sub>4,5</sub>.

Strukturtyp	α-PbO <sub>2</sub>
Raumgruppe	<i>Pbcn</i> (60)
Kristallsystem	orthorhombisch
Gitterparameter	a = 487,29(8)  pm
	<i>b</i> = 527,93(8) pm
	c = 515,44(8)  pm
Elementarzellenvolumen	$V = 132,60(4) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Formeleinheiten	<i>Z</i> = 2
Berechnete Dichte	$\rho = 8,401 \text{ g/cm}^3$
Winkelbereich (2 $\theta$ )	10–120°
R <sub>Bragg</sub>	0,0539
R <sub>wp</sub>	0,0223
R <sub>exp</sub>	0,0113
S	1,97

Tabelle 4.22 beinhaltet die verfeinerten Atomkoordinaten, Wyckoff-Positionen, Debye-Waller-Faktoren und die Besetzungszahlen von "HfNbO<sub>4</sub>". Der Debye-Waller-Faktor von Sauerstoff wurde auf den Wert von 1,0 festgelegt.

Atom	Wyckoff	x	У	Z	$B_{iso} \left[10^4  pm^2\right]$	s.o.f.
Hf	4 <i>c</i>	0	0,2070(2)	1/4	0,84(3)	1/2
Nb	4 <i>c</i>	0	0,2070(2)	1/4	0,84(3)	1/2
0	8 <i>d</i>	0,2940(13)	0,4056(12)	0,4231(12)	1,00	1

Tabelle 4.22: Verfeinerte Parameter von ,HfNbO4'.

Die Elementarzelle mit den Koordinationspolyedern ist in Abbildung 4.35 dargestellt.



Abbildung 4.35: Koordinationspolyeder mit der Elementarzelle.

Die sich aus den Atompositionen ergebenden Polyeder mit den Bindungslängen sind in Abbildung 4.36 dargestellt.



Abbildung 4.36: Koordinationspolyeder mit den Bindungslängen.

Im Vergleich zur Zirconium-analogen Verbindung weisen die Bindungslängen innerhalb der Fehlertoleranzen keine Änderungen von Kation zu Sauerstoff auf. Der Kationenradius von Hafnium und Zirconium ist bei sechsfacher Koordination sehr ähnlich (Hf<sup>4+</sup>: 85 pm,  $Zr^{4+}$ : 86 pm<sup>[112,124]</sup>).

# 4.3.2 Hf<sub>2</sub>NbO<sub>6,5</sub> mit einer von α-PbO<sub>2</sub> abgeleiteten Kristallstruktur

Analog dem NbZr<sub>2</sub>O<sub>6,5</sub> konnte auch im System Hf-Nb-O-N eine farblose Verbindung synthetisiert werden. Anhand von Vergleichskarten konnte ihr eine  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>-Struktur zugewiesen werden. Die Zusammensetzung wurde mittels Heißgasextraktion (17,07 m% Sauerstoff, theoretisch: 18,78 m%) zu Hf<sub>2</sub>NbO<sub>6,5</sub> bestimmt. Das Röntgendiffraktogramm mit den Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung in der Raumgruppe *Pbcn* zeigt Abbildung 4.37.



Abbildung 4.37: Röntgenpulverdiffraktogramm von Hf<sub>2</sub>NbO<sub>6,5</sub> mit den Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung in der Raumgruppe *Pbcn*.

Die Verbindung zeigt analog zum NbZr<sub>2</sub>O<sub>6,5</sub> wieder einen Anionenüberschuss. Tabelle 4.23 zeigt die Strukturdaten der Verbindung. Die Verfeinerung erfolgte im  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>-Strukturtyp mit einer Zusammensetzung von Hf<sub>2</sub>NbO<sub>6</sub>. Ein Anionenüberschuss ist in diesem Strukturtyp nicht möglich.

Tabelle 4.23: Strukturdaten von Hf<sub>2</sub>NbO<sub>6,5</sub>.

Strukturtyp	a-PbO <sub>2</sub>
Raumgruppe	<i>Pbcn</i> (60)
Kristallsystem	orthorhombisch
Gitterparameter	a = 492,40(8)  pm
	b = 527,46(8)  pm
	c = 512,60(8)  pm
Elementarzellenvolumen	$V = 133,18(4) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Formeleinheiten	<i>Z</i> = 2
Berechnete Dichte	$\rho = 9,075 \text{ g/cm}^3$
Winkelbereich (2 $\theta$ )	10–120°
R <sub>Bragg</sub>	0,0484
R <sub>wp</sub>	0,0245
R <sub>exp</sub>	0,0079
S	3,10

Tabelle 4.24 beinhaltet die verfeinerten Atomkoordinaten, Wyckoff-Positionen, Debye-Waller-Faktoren und die Besetzungszahlen der  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>-Verbindung. Der Debye-Waller-Faktor von Sauerstoff wurde auf den Wert 1,0 festgelegt.

Atom	Wyckoff	x	У	Z	B <sub>iso</sub> [10 <sup>4</sup> pm <sup>2</sup> ]	s.o.f.
Hf	4 <i>c</i>	1/2	0,28992(12)	1/4	0,52(2)	2/3
Nb	4 <i>c</i>	1/2	0,28992(12)	1/4	0,52(2)	1/3
0	8 <i>d</i>	0,2156(11)	0,0976(9)	0,0782(10)	1,00	1

Tabelle 4.24: Verfeinerte Parameter von ,Hf2NbO6'.

Die Elementarzelle mit den Koordinationspolyedern ist in Abbildung 4.38 dargestellt.



Abbildung 4.38: Koordinationspolyeder mit der Elementarzelle.

Die sich aus den Atompositionen ergebenden Polyeder mit den Bindungslängen sind in Abbildung 4.39 dargestellt.



Abbildung 4.39: Koordinationspolyeder mit den Bindungslängen.

Im Vergleich zur Zirconium-analogen Verbindung weisen die axialen Bindungslängen leicht veränderte Abstände von ca. 1,4 pm von Kation zu Sauerstoff auf (NbZr<sub>2</sub>O<sub>6,5</sub>: 211,2(5) pm). Besonders die äquatorialen Kation-Sauerstoff-Bindungen unterscheiden sich deutlich um *ca*. 3 pm bzw. *ca*. 7 pm von der Zirconium-Niob-Verbindung (NbZr<sub>2</sub>O<sub>6,5</sub>: 211,1(5) pm bzw. 197,1(5) pm). Durch den Austausch zweier Zirconium-Atome gegen zwei Hafnium-Atome und den um 1 pm kleineren Ionenradius von Hafnium zu Zirconium resultiert eine insgesamt kleinere Koordinationssphäre. Der mittlere Abstand von Anion zu Kation lässt sich auf 205,0 pm berechnen (theoretisch<sup>[124]</sup>: 206,6 pm).

### 4.4 Ergebnisse der Substitutionen mit Magnesium

Das System Mg-Nb-O-N wurde im Bereich zwischen 5 und 50 kat% Mg untersucht. Im Folgenden werden die Ergebnisse dargestellt. Bei allen anderen Verhältnissen der Kationen als das unten beschriebene konnten nur Phasengemenge erhalten werden.

#### Mg2Nb4O2N5 mit einer von Nb4N5 abgeleiteten Struktur

Aus den Citraten wurde ein Oxidpräkursor mit 33 kat% Magnesium und 67 kat% Niob hergestellt. In einem Ofen mit einem Rohr aus SiO2-Glas wurde ein Korundschiff mit ca. 10 mg Präkursormaterial in der Mitte des Ofens, direkt unter dem Gasausgang, platziert. Bei einer Heizrate von 400 K/h wurde die Probe mit einer Gasmischung aus 10 L/h NH<sub>3</sub> und 0,03 L/h O<sub>2</sub> auf 900 °C erhitzt und die Temperatur für drei Stunden gehalten. Danach wurde sie unter Stickstoffstrom und aufgeklapptem Ofen abgekühlt. Das erhaltene Produkt wies einen metallischen Glanz auf. Mit Hilfe von Referenzkarten konnte eine Nb4N5-Struktur zugeordnet werden. Mittels Heißgasextraktion wurden die Gehalte von Stickstoff und Sauerstoff ermittelt. Unter Berücksichtigung einer Nebenphase von kubischem NbO<sub>0,1</sub>N<sub>0,9</sub> mit einem Anteil von 2 m% ergibt sich mit 13,15 m% Stickstoff und 6,55 m% Sauerstoff eine Zusammensetzung Mg2Nb4O2N5 bzw. Mg<sub>1,33</sub>Nb<sub>2,66</sub>O<sub>1,33</sub>N<sub>3,33</sub>. Dies ist eine gute Übereinstimmung mit den theoretischen Werten von 13,40 m% für Stickstoff und 6,90 m% für Sauerstoff. Das Niob liegt in dieser Verbindung wie beim Nb<sub>4</sub>N<sub>5</sub> formal in der Oxidationsstufe +3,75 vor<sup>[149]</sup>. Abbildung 4.40 zeigt das Diffraktogramm mit den Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung in der Raumgruppe I4/m sowie der Nebenphase NbO<sub>0.1</sub>N<sub>0.9</sub> in der Raumgruppe  $Fm\overline{3}m$ .



Abbildung 4.40: Röntgenpulverdiffraktogramm von Mg<sub>2</sub>Nb<sub>4</sub>O<sub>2</sub>N<sub>5</sub> mit den Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung in der Raumgruppe I4/m sowie der Nebenphase NbO<sub>0,1</sub>N<sub>0,9</sub> in der Raumgruppe  $Fm\overline{3}m$ .

Tabelle 4.25 zeigt die verfeinerten Strukturdaten der neuen Verbindung sowie  $NbO_{0,1}N_{0,9}$  mit NaCl-Struktur als Nebenphase mit einem Anteil von etwa 2 m%.

Strukturtyp	Nb <sub>4</sub> N <sub>5</sub>	NaCl
Raumgruppe	<i>I</i> 4/ <i>m</i> (87)	$Fm\overline{3}m$ (225)
Kristallsystem	tetragonal	kubisch
Gitterparameter	a = 686,48(9)  pm	a = 424,11(13)  pm
	c = 429,18(6)  pm	
Elementarzellenvolumen	$V = 202,25(4) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$	$V = 76,28(4) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Formeleinheiten	Z = 2	Z = 4
Berechnete Dichte	$\rho = 8,848 \text{ g/cm}^3$	$\rho = 9,327 \text{ g/cm}^3$
Winkelbereich $(2\theta)$	10–120°	
R <sub>Bragg</sub>	0,0584	0,345
R <sub>wp</sub>	0,0404	
Rexp	0,0078	
S	4,64	

Tabelle 4.25: Strukturdaten von Mg<sub>2</sub>Nb<sub>4</sub>O<sub>2</sub>N<sub>5</sub> sowie der Nebenphase NbO<sub>0,1</sub>N<sub>0,9</sub>.

Tabelle 4.26 beinhaltet die verfeinerten Atomkoordinaten, Wyckoff-Positionen, Debye-Waller-Faktoren und die Besetzungszahlen der Nb<sub>4</sub>N<sub>5</sub>-Typ-Verbindung.

Atom	Wyckoff	x	У	Z	$B_{\rm iso} [10^4{\rm pm}^2]$	s.o.f.
Nb	8 <i>h</i>	0,3919(2)	0,2067(2)	0	0,55(2)	0,676(13)
Mg	8 <i>h</i>	0,3919(2)	0,2067(2)	0	0,55(2)	0,324(13)
O/N	8 <i>h</i>	0,0723(11)	0,2686(12)	0	2,02(13)	0,930
O/N	2b	0	0	1/2	2,02(13)	0,930

Tabelle 4.26: Verfeinerte Parameter von Mg<sub>2</sub>Nb<sub>4</sub>O<sub>2</sub>N<sub>5</sub>.

Die Besetzungszahlen der Anionen wurden der durch Heißgasextraktion ermittelten Zusammensetzung angepasst. Aufgrund von starken Korrelationen konnten die Debye-Waller-Faktoren und die Besetzungszahlen nur verfeinert werden, wenn der jeweils andere Teil festgesetzt wurde.

Abbildung 4.41 zeigt die Elementarzelle von Mg<sub>2</sub>Nb<sub>4</sub>O<sub>2</sub>N<sub>5</sub> mit den Koordinationspolyedern.



Abbildung 4.41: Koordinationspolyeder mit der Elementarzelle.

Niob und Magnesium bilden mit den Anionen kantenverknüpfte Polyeder. Die sich aus den Atompositionen ergebenden Polyeder von Mg<sub>2</sub>Nb<sub>4</sub>O<sub>2</sub>N<sub>5</sub> und Nb<sub>4</sub>N<sub>5</sub> im Vergleich mit den Bindungslängen sind in Abbildung 4.42 dargestellt.



Abbildung 4.42: Koordinationspolyeder mit den Bindungslängen in  $Mg_2Nb_4O_2N_5$ (links) und Nb<sub>4</sub>N<sub>5</sub> (rechts, Literaturwert<sup>[149]</sup>) im Vergleich.

Das Koordinationspolyeder ist im Vergleich zum Nb<sub>4</sub>N<sub>5</sub> verzerrt, so dass statt zwei unterschiedlicher Bindungslängen nun fünf verschiedene Bindungslängen vorzufinden sind. Der mittlere Bindungsabstand beträgt 221,32(5) pm (theoretisch<sup>[112]</sup>: 216,29 pm). Die große Abweichung von ermitteltem zu theoretischem Bindungsabstand kann durch die mit 247,2 pm und 237,8 pm deutlich vergrößerten Abstände im Koordinationspolyeder (Abbildung 4.42) erklärt werden.

Eine neue Verbindung der Zusammensetzung  $Mg_2Nb_4O_2N_5$  konnte erfolgreich synthetisiert und charakterisiert werden. Wie im Fall von  $Nb_4N_5$  ist bei diesem Oxidnitrid mit der gleichen Kristallstruktur eine Anwendung als Elektrodenmaterial für Kondensatoren denkbar.

## 4.5 Ergebnisse der Substitutionen mit Zink

Das System Zn-Nb-O-N wurde im Bereich zwischen 25 und 67 kat% Zn untersucht. Im Folgenden werden die Ergebnisse dargestellt. Bei allen anderen Verhältnissen der Kationen als den unten beschriebenen konnte keine Rietveld-Verfeinerung realisiert werden.

Die Oxidpräkursoren mit einem Kationenanteil von 25 m% und 67 m% Zink wurden aus den Citraten hergestellt. In einem Ofen mit einem Rohr aus SiO<sub>2</sub>-Glas wurde ein Korundschiff mit *ca*. 10 mg Präkursormaterial in der Mitte des Ofens, direkt unter dem Gasausgang, platziert. Bei einer Heizrate von 400 K/h und einer Gasmischung aus 10 L/h NH<sub>3</sub> und 0,03 L/h O<sub>2</sub> wurde die Probe auf 900 °C erhitzt und die Temperatur für drei Stunden gehalten. Danach wurde die Probe unter Stickstoffstrom und aufgeklapptem Ofen abgekühlt. Anhand von Vergleichskarten konnte den Verbindungen eine Nb<sub>4</sub>N<sub>5</sub>-Struktur zugewiesen werden.

### 4.5.1 Zn<sub>2</sub>NbO<sub>0,3</sub>N<sub>2,8</sub> mit einer von Nb<sub>4</sub>N<sub>5</sub> abgeleiteten Struktur

Die Rietveld-Verfeinerung der schwarzen Zink-reichen Verbindung (66 kat%) zeigt Abbildung 4.43. Die Gehalte von Stickstoff und Sauerstoff wurden mit Heißgasextraktion ermittelt. Mit den gemessenen Werten von 15,34 m% für Stickstoff und 2,72 m% für Sauerstoff ergibt sich eine Zusammensetzung von Zn<sub>2</sub>NbO<sub>0,3</sub>N<sub>2,8</sub> bzw. Zn<sub>2,66</sub>Nb<sub>1,33</sub>O<sub>0,4</sub>N<sub>3,72</sub>. Dies ist eine gute Übereinstimmung mit den theoretischen Werten von 14,65 m% für Stickstoff und 1,79 m% für Sauerstoff. Das Niob liegt hierbei, anders als bei der Magnesium-Verbindung Mg<sub>2</sub>Nb<sub>4</sub>O<sub>2</sub>N<sub>5</sub>, formal in der Oxidationsstufe +5 vor.



Abbildung 4.43: Röntgenpulverdiffraktogramm von  $Zn_2NbO_{0,3}N_{2,8}$  mit den Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung in der Raumgruppe *I*4/*m*.

Alle Residualwerte belegen eine gute Anpassung. Die Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung zeigt Tabelle 4.27.

Strukturtyp	Nb <sub>4</sub> N <sub>5</sub>
Raumgruppe	<i>I</i> 4/ <i>m</i> (87)
Kristallsystem	tetragonal
Gitterparameter	a = 685,88(4)  pm
	c = 428,81(3)  pm
Elementarzellenvolumen	$V = 201,889(10) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Formeleinheiten	Z = 2
Berechnete Dichte	$\rho = 16,920 \text{ g/cm}^3$
Winkelbereich (2 $\theta$ )	10–120°
R <sub>Bragg</sub>	0,0426
R <sub>wp</sub>	0,0206
R <sub>exp</sub>	0,0097
S	2,12

Tabelle 4.27: Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung von Zn<sub>2</sub>NbO<sub>0,3</sub>N<sub>2,8</sub>.

Tabelle 4.28 zeigt die verfeinerten Atomkoordinaten, Wyckoff-Positionen, Debye-Waller-Faktoren und die Besetzungszahlen von Zn<sub>2</sub>NbO<sub>0,3</sub>N<sub>2,8</sub>. Die jeweiligen Debye-Waller-Faktoren der Anionen und der Kationen wurden zusammen verfeinert, weshalb sie denselben Wert und Fehler aufweisen.

Atom	Wyckoff	x	У	Ζ	$B_{\rm iso} [10^4\rm pm^2]$	s.o.f.
Nb	8 <i>h</i>	0,3946(2)	0,2092(2)	0	0,57(4)	0,356(3)
Zn	8 <i>h</i>	0,3946(2)	0,2092(2)	0	0,57(4)	0,644(3)
O/N	8 <i>h</i>	0,0840(12)	0,2668(10)	0	0,25(18)	0,824
O/N	2b	0	0	1/2	0,25(18)	0,824

Tabelle 4.28: Verfeinerte Parameter von Zn<sub>2</sub>NbO<sub>0,3</sub>N<sub>2,8</sub>.

Die Besetzungszahlen der Anionen wurden der Zusammensetzung angepasst. Aufgrund von starken Korrelationen konnten die Debye-Waller-Faktoren und die Besetzungszahlen nur verfeinert werden, wenn der jeweils andere Teil festgesetzt wurde.

Niob und Zink bilden mit den Anionen analog zum Nb<sub>4</sub>N<sub>5</sub> kantenverknüpfte Polyeder. Abbildung 4.44 zeigt die Koordinationspolyeder mit der Elementarzelle der Verbindung Zn<sub>2</sub>NbO<sub>0,3</sub>N<sub>2,8</sub>. Die sich aus den Atompositionen ergebenden Polyeder der neuen Zinkreichen Verbindung und Nb<sub>4</sub>N<sub>5</sub> im Vergleich mit den Bindungslängen sind in Abbildung 4.45 dargestellt.



Abbildung 4.44: Koordinationspolyeder mit der Elementarzelle.



Abbildung 4.45: Koordinationspolyeder mit den Bindungslängen in  $Zn_2NbO_{0,3}N_{2,8}$ (links) und Nb<sub>4</sub>N<sub>5</sub> (rechts, Literaturwert<sup>[149]</sup>) im Vergleich.

Erneut verzerrt sich im Vergleich zum  $Nb_4N_5$  das Koordinationspolyeder. Der mittlere Bindungsabstand beträgt 221,1(4) pm (theoretisch<sup>[124]</sup>: 217,0 pm).

### 4.5.2 ZnNb<sub>3</sub>O<sub>0,1</sub>N<sub>4,5</sub> mit einer von Nb<sub>4</sub>N<sub>5</sub> abgeleiteten Struktur

Die zweite realisierbare Zusammensetzung beruht auf ein Zink-Niob-Verhältnis von 1:3. Die Verbindung kristallisiert im gleichen Strukturtyp und weist eine schwarzgraumetallische Farbe auf. Eine Analyse des Stickstoff- und Sauerstoffgehaltes durch Heißgasextraktion ergab Werte von 15,46 m% Stickstoff und 0,59 m% Sauerstoff. Damit ergibt sich eine Summenformel von ZnNb<sub>3</sub>O<sub>0,1</sub>N<sub>4,5</sub>, welche mit den theoretischen Werten von 15,42 m% für Stickstoff und 0,39 m% für Sauerstoff gut vereinbar ist. Das Niob liegt hierbei, ähnlich wie bei der Magnesium-Verbindung Mg<sub>2</sub>Nb<sub>4</sub>O<sub>2</sub>N<sub>5</sub>, reduziert in der formalen Oxidationsstufe +3,9 vor. Abbildung 4.46 zeigt das Röntgenpulverdiffraktogramm mit den Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung.



Abbildung 4.46: Röntgenpulverdiffraktogramm von ZnNb<sub>3</sub>O<sub>0,1</sub>N<sub>4,5</sub> mit den Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung in der Raumgruppe I4/m.

Die Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung zeigt Tabelle 4.29.

Strukturtyp	Nb <sub>4</sub> N <sub>5</sub>		
Raumgruppe	<i>I</i> 4/ <i>m</i> (87)		
Kristallsystem	tetragonal		
Gitterparameter	a = 686,50(12)  pm		
	c = 429,19(8)  pm		
Elementarzellenvolumen	$V = 202,27(6) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$		
Formeleinheiten	Z = 2		
Berechnete Dichte	$\rho = 8,877 \text{ g/cm}^3$		
Winkelbereich (2 $\theta$ )	10–120°		
R <sub>Bragg</sub>	0,0582		
R <sub>wp</sub>	0,0243		
R <sub>exp</sub>	0,0095		
S	2,56		

Tabelle 4.29: Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung von ZnNb<sub>3</sub>O<sub>0,1</sub>N<sub>4,5</sub>.

Die verfeinerten Atomkoordinaten, Wyckoff-Positionen, Debye-Waller-Faktoren und die Besetzungszahlen von ZnNb<sub>3</sub>O<sub>0,1</sub>N<sub>4,5</sub> zeigt Tabelle 4.30. Die jeweiligen Debye-Waller-Faktoren der Anionen und der Kationen wurden zusammen verfeinert, weshalb sie denselben Wert und Fehler aufweisen.

Atom	Wyckoff	x	У	Ζ	$B_{\rm iso} [10^4 {\rm pm}^2]$	s.o.f.
Nb	8 <i>h</i>	0,3955(3)	0,2089(3)	0	0,87(5)	0,76(5)
Zn	8 <i>h</i>	0,3955(3)	0,2089(3)	0	0,87(5)	0,24(5)
O/N	8 <i>h</i>	0,092(3)	0,288(3)	0	0,59(14)	0,92
O/N	2b	0	0	1/2	0,59(14)	0,92

Tabelle 4.30: Verfeinerte Parameter von ZnNb<sub>3</sub>O<sub>0,1</sub>N<sub>4,5</sub>.

Die Besetzungszahlen der Anionen wurden der Zusammensetzung der Verbindung angepasst. Aufgrund von starken Korrelationen konnten die Besetzungszahlen und die Debye-Waller-Faktoren nur verfeinert werden, wenn der jeweils andere Teil festgesetzt wurde. Niob und Zink bilden mit den Anionen analog zum Nb<sub>4</sub>N<sub>5</sub> kantenverknüpfte, verzerrte Oktaeder. Abbildung 4.47 zeigt die Koordinationspolyeder mit der Elementarzelle der Verbindung ZnNb<sub>3</sub>O<sub>0,1</sub>N<sub>4,5</sub>. Die sich aus den Atompositionen ergebenden Polyeder von ZnNb<sub>3</sub>O<sub>0,1</sub>N<sub>4,5</sub> und Nb<sub>4</sub>N<sub>5</sub> im Vergleich mit den Bindungslängen sind in Abbildung 4.48 dargestellt.



Abbildung 4.47: Koordinationspolyeder mit der Elementarzelle.



Abbildung 4.48: Koordinationspolyeder mit den Bindungslängen in  $ZnNb_3O_{0,1}N_{4,5}$ (links) und Nb<sub>4</sub>N<sub>5</sub> (rechts, Literaturwert<sup>[149]</sup>) im Vergleich.

Es ergibt sich wieder eine Verzerrung des Koordinationspolyeders, so dass im Vergleich zum  $Nb_4N_5$  fünf verschiedene Bindungslängen vorzufinden sind. Der mittlere Bindungsabstand beträgt 218,1(10) pm (theoretisch<sup>[112]</sup>: 215,3 pm).

Es konnten zwei neue Verbindungen synthetisiert werden, die im gleichen Strukturtyp kristallisieren. Beide Verbindungen weisen mit 2,72 m% bzw. 0,59 m% einen geringen Wert für Sauerstoff auf. Die Werte für Stickstoff sind mit 15,34 m% bzw. 15,46 m% in etwa gleich. Aufgrund der gleichen Kristallstruktur wie Nb<sub>4</sub>N<sub>5</sub> und des geringen Sauerstoffgehaltes ist eine Anwendung als Elektrodenmaterial für Kondensatoren denkbar.
## 4.6 Ergebnisse der Umsetzungen von Niob ohne Kationensubstitution

Das System Nb-O-N wurde im Bereich von 500–1100 °C in 50 K-Schritten untersucht. Die Proben wurden mit unterschiedlichen Gasmischungen behandelt: Mit einem Gemisch von 10 L/h Ammoniak und 0,03 L/h Sauerstoff, mit reinem Ammoniak, mit feuchtem Ammoniak sowie einer stark reduktiven Mischung aus 1 L/h Wasserstoff und 9 L/h Argon.

Mit einer Begasung aus Ammoniak/Sauerstoff entstand bei Temperaturen unter 600 °C Niob(V)oxid. Die durch Dissoziation hervorgerufene Reduktionskraft des Ammoniaks ist der Oxidationskraft des Sauerstoffs unterlegen. Über 600 °C bildeten sich kochsalzartige Nioboxidnitride, über die schon von N. Schönberg im Jahr 1954 berichtet wurde<sup>[49]</sup>.

Bei der Begasung mit Ammoniak und vorgeschalteter Waschflasche ergab sich unter 700 °C ebenfalls Niob(V)oxid. Zwischen 700 °C und 800 °C konnte die Entstehung kochsalzartiger Nioboxidnitride beobachtet werden, bis 900 °C war Nb<sub>4</sub>N<sub>5</sub> ausschließliches Produkt. Ab 950 °C entstanden Mischungen aus Nb<sub>4</sub>N<sub>5</sub> und Nb<sub>5</sub>N<sub>6</sub>.

Durch Begasung mit Ammoniak ergaben sich über einen Temperaturbereich von 600–850 °C kochsalzartige Nioboxidnitride<sup>[49]</sup>. Bei Temperaturen über 950 °C wurde die Bildung von hexagonalem NbN beobachtet. Bei 890 °C wurde die Bildung eines noch nicht identifizierten Niob(oxid)nitrides beobachtet. Eine Synthese über 100 Stunden hat zur besseren Kristallisation der Verbindung beigetragen. Mit dem Programm WINXPOW (STOE, Version 1.2, Juli 2001) konnte bisher ein Teil des Lösungsvorschlag mit einem orthorhombischen Kristallsystem bestimmt werden. Dieser wurde mit dem Programm FULLPROF in mehreren orthorhombischen Raumgruppen mit Hilfe der LeBail-Methode<sup>[146]</sup> verfeinert. Eine Heißgasextraktion des neuen Nitrids ergab 14,14 m% Stickstoff und 0,58 m% Sauerstoff. Es ergibt sich eine Zusammensetzung von NbO<sub>0,04</sub>N<sub>1,1</sub>. Damit hat Niob die formale Oxidationsstufe von +3,38. Hexagonales NbN mit Niob in der formalen Oxidationsstufe +3, wurde bei 1050 °C phasenrein synthetisiert und passt damit sehr gut in die Reihe der Niobnitride, die mit steigenden Synthesetemperaturen das Niob in eine immer geringer werdende

Oxidationsstufe zwingen. Das Diffraktogramm der neuen Verbindung mit den graphischen Ergebnissen der besten Verfeinerung in der Raumgruppe *Pcc*2 zeigt Abbildung 4.49.



Abbildung 4.49: Röntgenpulverdiffraktogramm von NbO<sub>0,04</sub>N<sub>1,1</sub> mit den Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung der neuen Niob(oxid)nitrid-Verbindung in der Raumgruppe Pcc2 mit Hilfe der LeBail-Methode.

Bemerkenswert sind die beiden Reflexintensitäten bei  $2\theta = 62^{\circ}$  sowie  $2\theta = 72^{\circ}$ , die im Vergleich zum gesamten Diffraktogramm auf die Anwesenheit einer kristallinen Nebenphase vermuten lassen. Jedoch passen keine der verfügbaren Referenzkarten von Niobnitriden, Nioboxiden oder Nioboxidnitriden aus der ICSD in ihrer Lage und/oder Höhe der Reflexe eindeutig auf die neue Struktur.

Die verfeinerten Strukturdaten des neuen Nitrids mit den Ergebnissen der LeBail-Methode zeigt Tabelle 4.31.

Raumgruppe	<i>Pcc2</i> (27)
Kristallsystem	orthorhombisch
Gitterparameter	a = 1258,44(16)  pm
	b = 1229,62(16)  pm
	c = 564,21(7)  pm
Elementarzellenvolumen	$V = 873,06(19) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Winkelbereich (2 $\theta$ )	10–120°
R <sub>Bragg</sub>	0,0142
R <sub>wp</sub>	0,0220
Rexp	0,0072
S	3,06

Tabelle 4.31: Strukturdaten von  $NbO_{0,04}N_{1,1}$  mit den Ergebnissen der LeBail-Methode.

# 4.7 Versuche zur Darstellung eines Sesquioxids von Niob

Zur Darstellung eines Sesquioxids des Niobs mit der Zusammensetzung Nb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wurden einerseits die theoretischen quantenchemischen Untersuchungen zur Darstellung des Sesquioxids aus den Oxiden durch Hochdrucksynthese aus der Dissertation von Dr. Claudia Wessel an der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen<sup>[150]</sup> verwendet. Andererseits wurden Teile aus der Synthese des Vanadiumsesquioxids V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit Bixbyitstruktur, beschrieben in der Dissertation von Dr. Dominik Weber an der Technischen Universität Berlin<sup>[89]</sup> verwendet. Die Synthese des V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gelang aus einem Vanadium(III)fluorid-Präkursor, der mittels Argon/Wasserstoff-Gasmischung durch eine vorgeschaltete Waschflasche mit Wasser in das Vanadium(III)oxid überführt wurde.

Aus beiden Quellen konnten die folgenden Syntheserouten entnommen werden:

$$NbO + NbO_2 \rightarrow Nb_2O_3 \tag{4.1}$$

$$\frac{3}{2}NbO_2 + \frac{1}{2}Nb \rightarrow Nb_2O_3 \tag{4.2}$$

$$\frac{3}{5}Nb_2O_5 + \frac{4}{5}Nb \rightarrow Nb_2O_3 \tag{4.3}$$

$$Nb_2O_5 + 2H_2 \rightarrow Nb_2O_3 + 2H_2O$$
 (4.4)

Aus amorphem Niob(V)oxid wurden Reduktionen mit Wasserstoff sowie mit durch Wasser geleitetem Wasserstoff, welches die Reduktionskraft des Wasserstoffs durch die Erhöhung des Sauerstoffpartialdrucks senkt, durchgeführt. In allen Syntheseversuchen entstand stets das bekannte Niob(IV)oxid, sowie bei Temperaturen über 1000 °C eine Mischung von Niob(IV)oxid und Niob(II)oxid. Eine unbekannte Phase konnte in den Diffraktogrammen nicht beobachtet werden.

Weiterhin wurden in Kooperation mit Dr. Lucas Petschnig (Arbeitskreis Prof. Huppertz der Universität Innsbruck) Hochdruck-Hochtemperatursynthesen durchgeführt. Tabelle 4.32 zeigt die berechneten relativen Bildungsenthalpien der Reaktionen 4.1–4.3 aus der Dissertation von Dr. Claudia Wessel.

Reaktion		$\Delta H(eV)$
4.1	$NbO + NbO_2 \rightarrow Nb_2O_3$	-1,182
4.2	$\frac{3}{2}\text{NbO}_2 + \frac{1}{2}\text{Nb} \rightarrow \text{Nb}_2\text{O}_3$	0,236
4.3	$\frac{3}{5}\text{Nb}_2\text{O}_5 + \frac{4}{5}\text{Nb} \rightarrow \text{Nb}_2\text{O}_3$	-0,114

Tabelle 4.32: Berechnete Bildungsenthalpien zur Hochdrucksynthese<sup>[150]</sup>.

Da sich die Reaktion von NbO mit NbO<sub>2</sub> als energetisch am Günstigsten herausstellt, wurden diese Oxide im stöchiometrischem Verhältnis von 1:1 gemischt, gemörsert und in einem Bornitrid-Tiegel zur Synthese gegeben. Abbildung 4.50 zeigt den aus der Doktorarbeit von Dr. Claudia Wessel berechneten Druck, bei dem die Umwandlung in das Sesquioxid ausgeübt werden muss.



Abbildung 4.50: Dichtefunktionaltheoretisch bestimmtes Enthalpie-Druck-Diagramm<sup>[28]</sup> für die Synthese von Nb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nach Reaktion 4.2.

Es wurden zwei Synthesen bei verschiedenen Drücken und Temperaturen durchgeführt. Tabelle 4.33 gibt eine Übersicht der Synthesebedingungen. Abbildung 4.51 zeigt eine Aufsicht des Syntheseproduktes.

Probe	Druck	Temperatur	Heizzeit	Reaktionszeit	Abkühlzeit
SO1	10 GPa	1300 °C	10 min	20 min	45 min
SO2	12 GPa	1400 °C	10 min	10 min	20 min

Tabelle 4.33: Synthesebedingungen der Hochdruckhochtemperatur-Proben.



Abbildung 4.51: Aufsicht auf das Syntheseprodukt der Hochdruckhochtemperaturpresse mit Bornitridtiegel (außen) und dem Produkt (innen, metallisch glänzend).

Die Proben wurden vom Tiegelmaterial getrennt und anschließend röntgenographisch untersucht. Es sind sowohl das Edukt Niob(II)oxid als auch das Tiegelmaterial Bornitrid im Produkt enthalten. Niob(IV)oxid sowie andere Nioboxide, zum Beispiel Niob(V)oxid, konnten nicht identifiziert werden. Abbildung 4.52 zeigt das Diffraktogramm der Probe SO1 mit den Referenzkarten von NbO<sub>2</sub> und BN.



Abbildung 4.52: Diffraktogramm der Probe SO1 mit den Referenzen NbO (schwarz, Raumgruppe) und BN (blau).

Nicht alle Reflexe sind durch die beiden unterlegten Karten zu erklären. Die Anwesenheit einer Korund-artigen Nb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Struktur oder eines Niobborates kann durch Referenzkarten ausgeschlossen werden. Der Datenbankeintrag in der ICSD vom berechneten Nb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit dem Diffraktogramm zeigt Abbildung 4.53.



Abbildung 4.53: Diffraktogramm (blau) und Datenbankeintrag (schwarz) von Nb2O3.

Es ist zu erkennen, dass sich das Diffraktogramm nicht mit den berechneten Reflexlagen und Reflexintensitäten deckt. Die berechnete Verbindung Nb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aus der Strukturdatenbank kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *C*2/*m*. Ihre Gitterparameter sind: a = 117,37 pm, b = 28,57 pm, c = 75,33 pm sowie ein Winkel von  $\beta = 112,33^{\circ[28]}$ .

Durch eine Indizierung der Reflexe, die nicht zu NbO und BN gehören (siehe Abbildung 4.52) mit dem Programm Expo konnte keine Raumgruppe identifiziert werden. Somit gehören die Reflexe wahrscheinlich einem neuen Nioboxid an. Ob diese einem Sesquioxid oder einer neuen Hochdruckmodifikation eines Nioboxids anderer Oxidationsstufe angehören, konnte nicht im Rahmen dieser Arbeit geklärt werden.

#### 5. Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die Synthese und Charakterisierung neuartiger Oxide und Oxidnitride des Niobs. Entscheidend dafür war die Synthese sowohl mit verschiedenen Gasmischungen und Temperaturen als auch eine Untersuchung der Effekte bei Substitution von Niob mit niedervalenten Kationen wie Magnesium, Scandium, Zink, Hafnium oder Zirconium.

Bei Substitutionen mit Scandium konnten ionisch-kovalenten die ersten Scandiumnioboxidnitride synthetisiert und charakterisiert werden. Das Rutil-Typ ScNb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub> zeigte nach einer kurzen Oxidation eine Farbveränderung von schwarz zu gelb. Eine Untersuchung der photokatalytischen Eigenschaften wäre aufgrund der Bandlücke von 2,62 eV unabdingbar. Das Anion-defizitäre Fluorit-Typ NbSc<sub>2</sub>(O,N,□)<sub>6</sub> muss weiter bezüglich seiner physikalischen Eigenschaften untersucht werden. Messungen des Magnetismus und der Leitfähigkeit könnten bei Verbindungen mit Leerstellen magnetische Ordnungsphänomene oder supraleitende Materialien erkennen lassen

Durch Substitution von Niob mit Zirconium konnten neue Oxide und Oxidnitride dargestellt werden. Die Bestimmung ihrer Kristallstruktur wurde einerseits mit Hilfe von Kooperationspartnern am MLZ Garching in Form von Neutronenbeugungsmethoden und andererseits von Kooperationspartnern des Fritz-Haber-Instituts in Berlin durch STEM-Aufnahmen realisiert. Die Analytik besonders an der Anionenüberschussreichen Probe vom HfTaO4,5 mit dem Elektronenmikroskop wies auf eine Überstruktur in  $c^*$ -Richtung hin, welche auf das NbZr<sub>2</sub>O<sub>6,5</sub> übertragen wurde. Die Gitterparameter der aperiodischen Struktur konnten mit Hilfe der LeBail-Methode bestimmt werden. Von aperiodischen Strukturen ist bekannt, dass sie ungewöhnliche Eigenschaften (Optik<sup>[151]</sup>, Magnetismus<sup>[152]</sup>, Leitfähigkeit<sup>[79]</sup>, Wärmeausdehnung<sup>[153]</sup>) besitzen können. So sollten die neuen Werkstoffe auf ihre Verwendung als Wärmeleiter, Ionenleiter oder als Hochtemperaturkeramik näher untersucht werden.

Durch den Austausch von Zirconium mit Hafnium konnte gezeigt werden, dass sich keine Kationenordnung in sämtlichen synthetisierten Zusammensetzungen einstellte.

Durch Substitutionen mit Magnesium bzw. Zink ergaben sich tetragonale Verbindungen vom Nb<sub>4</sub>N<sub>5</sub>-Strukturtyp, welche als Elektrodenmaterial für Superkondensatoren<sup>[42]</sup>, als Anode für Lithium-Ionenbatterien<sup>[43,44]</sup> sowie auf farbstoffsensitiven Solarzellen<sup>[45]</sup> eingesetzt werden könnten. Weitere Untersuchungen wären lohnenswert, da der Zugang dieser Niobnitride durch Ammonolyse wirtschaftlich und reproduzierbar ist.

Es konnten Versuche zur Synthese eines neuen Sesquioxids des Niobs durchgeführt werden. Dabei wurden sowohl reduktive Bedingungen eingesetzt als auch Hochdruck-Hochtemperatur-Proben in Kooperation mit der Universität Innsbruck synthetisiert. In der Auswertung der Röntgenpulverdiffraktogramme zeigte sich ein Gemisch aus dem Edukt Niob(II)oxid, dem Tiegelmaterial Bornitrid sowie weiteren unbekannten Reflexen. Diese konnten weder den bereits quantenchemisch berechneten Reflexpositionen von Nb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> noch anderen Nioboxiden zugeordnet werden. Eine Identifizierung der Reflexe zum Auffinden einer Raumgruppe und geeigneten Gitterparametern führte nicht zum Ziel.

Im System Nb-O-N ist es gelungen ein neues Nitrid zu synthetisieren, welches in der Literatur noch nicht beschrieben wurde. Die Gitterparameter der orthorhombischen Verbindung mit der Raumgruppe *Pcc2* sind a = 1258,44(16) pm, b = 1229,62(16) pm und c = 564,21(7) pm. Mit Hilfe der Stickstoff-/Sauerstoff-Analyse ergab sich eine Summenformel von NbO<sub>0,04</sub>N<sub>1,1</sub>. Mit direkten Methoden muss im weiteren Verlauf eine Verteilung der Atome in der Elementarzelle realisiert werden um genauere Gitterparameter sowie Atomlagen zu erhalten. Aufgrund der vielfältigen Anwendungen von Niobnitriden als Anode für Lithium-Batterien<sup>[43,44]</sup> oder Elektrodenmaterial für Superkondensatoren<sup>[42]</sup> sollte die Verbindung auf ihre physikalischen Eigenschaften hin untersucht werden.

Mit der Unterstützung von Kooperationspartnern konnten zusätzlich magnetische Suszeptibilitätsmessungen (Dr. Oliver Janker, Arbeitskreis Prof. Pöttgen der Universität Münster), Hochdruck-Hochtemperatur-Versuche (Dr. Lucas Petschnig, Arbeitskreis Prof. Huppertz der Universität Innsbruck), STEM-Aufnahmen (Dr. Elena Willinger, Arbeitskreis Dr. Marc Willinger des Fritz-Haber-Instituts Berlin), XPS-Messungen (M.Sc. Thomas Götsch, Arbeitskreis Prof. Penner der Universität Innsbruck), Skullschmelzversuche (M.Sc. Eva Maria Heppke, Arbeitskreis Prof. Lerch der Technischen Universität Berlin) sowie Neutronenbeugungsexperimente (Dr. Martin Mühlbauer am Heinz Maier-Leibniz Zentrum Garching) durchgeführt werden. Diese Messungen waren nötig um ein tieferes Verständnis in die neu synthetisierten Werkstoffe, deren Struktur und Aufbau zu erhalten. Diese Arbeit leistet einen Beitrag, die Chemie des Niobs zu verstehen und die daraus gewonnenen Erkenntnisse für Anwendungen von Funktionsmaterialien zu verwenden. Die in dieser Arbeit erörterten Systeme wurden intensiv untersucht. Durch umfassende Studien zur Synthese konnte eine Vielzahl neuer Kristallstrukturen mit Niob als Zentralatom synthetisiert werden.

#### 6. Literaturverzeichnis

- R. Aguiar, D. Logvinovich, A. Weidenkaff, A. Rachel, A. Reller, S. G. Ebbinghaus, Dyes and Pigments; 2008, 76, 1, 70–75.
- [2] M. Jansen H. P. Letschert, *Nature*; **2000**, 404, 980–982.
- [3] T. Ushikubo, *Catalysis Today*; **2003**, 78, 1-4, 79–84.
- [4] B. Anke, T. Bredow, J. Soldat, M. Wark, M. Lerch, *Journal of Solid State Chemistry*; 2016, 233, 282–288.
- [5] B. Anke, T. Bredow, M. Pilarski, M. Wark, M. Lerch, Journal of Solid State Chemistry; 2017, 246, 75–80.
- [6] B. Anke, S. Hund, C. Lorent, O. Janka, T. Block, R. Pöttgen, M. Lerch, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie; 2017, doi: 10.1002/zaac.201700024.
- M. Lerch, J. Janek, K. D. Becker, S. Berendts, H. Boysen, T. Bredow, R. Dronskowski, S. G. Ebbinghaus, M. Kilo, M. W. Lumey, M. Martin, C. Reimann, E. Schweda, I. Valov, H. D. Wiemhöfer, *Progress in Solid State Chemistry*; 2009, 37, 2-3, 81–131.
- [8] M. Ohashi T. Sugiyama, Journal of the Ceramic Society of Japan; 2013, 121, 4, 397–400.
- [9] D. van Delft P. Kes, *Physics Today*; **2010**, 63, 9, 38–43.
- [10] F. London H. London, Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences; 1935, 149, 866, 71–88.
- [11] J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer, *Physical Review*; **1957**, 108, *5*, 1175–1204.
- [12] M.P. Pechini; **1967**, Patent US000003330697A.
- [13] M. C. Neuburger, Zeitschrift für Kristallographie Crystalline Materials; 1936, 93, 1-6, 158–159.
- [14] N. W. Ashcroft N. D. Mermin, *Solid State Physics*, 2012, Brooks/Cole Thomson Learning, South Melbourne.
- [15] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 1995, de Gruyter, Berlin.
- [16] H. Breuer, *dtc-Atlas Chemie 1. Allgemeine und anorganische Chemie*, 2006, Deutscher Taschenbuch-Verlag, München.

- [17] C. Hatchett, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*; 1802, 92, 49–66.
- [18] W. H. Wollaston, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*; 1809, 99, 246–252.
- [19] H. Rose, Annalen der Physik; 1844, 10, 139, 317–341.
- [20] G. Bai, S. Lu, D. Li, Y. Li, *Corrosion Science*; **2016**, 108, 111–124.
- [21] M. Labonne, A. Graux, S. Cazottes, F. Danoix, F. Cuvilly, F. Chassagne, M. Perez, V. Massardier, *Metallurgical and Materials Transactions A*; 2017, 48, 8, 3655–3664.
- [22] J. R. Santisteban, L. Edwards, A. Steuwer, P. J. Withers, *Journal of Applied Crystallography*; 2001, 34, 3, 289–297.
- [23] H. Wipf, A. Magerl, S. M. Shapiro, S. K. Satija, W. Thomlinson, *Physical re-view letters*; 1981, 46, 14, 947–950.
- [24] C. Graeme-Barber, B. J. Maddock, R. A. Popley, P. N. Smedley, *Cryogenics*; 1972, 12, 4, 317–318.
- [25] R. Grill A. Gnadenberger, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials; 2006, 24, 4, 275–282.
- [26] N. Terao, Japanese Journal of Applied Physics; 1963, 2, 9, 565–573.
- [27] N. Terao, Japanese Journal of Applied Physics; 1963, 2, 3, 156–174.
- [28] C. Wessel R. Dronskowski, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie; 2012, 638, 12-13, 2117–2122.
- [29] H. Fendius, Dissertation: Darstellung und Dichten von Oxyden und Halogeniden aus der Vanadin- und Molybdängruppe mit einem Anhang zur Magnetochemie des Molybdäns und Wolframs, 1931.
- [30] G. Brauer, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*; **1941**, 248, *1*, 1–31.
- [31] G. Senthil Murugan, Y. Ohishi, *Journal of Non-Crystalline Solids*; 2004, 341, 1-3, 86–92.
- [32] J. Li, D. Yi, J. Wen, H. Liu, H. Zhong, Journal of Central South University of Technology; 2005, 12, 1, 18–22.
- [33] H. W. Ling T. L. Kolski, *Journal of the Electrochemical Society*; 1962, 109, 1, 69–70.

- [34] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 1975, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart.
- [35] M. Kikuchi, K. Kusaba, K. Fukuoka, Y. Syono, *Journal of Solid State Chemistry*; **1986**, *63*, 386–390.
- [36] T. McQueen, Q. Xu, E. N. Andersen, H. W. Zandbergen, R. J. Cava, Journal of Solid State Chemistry; 2007, 180, 10, 2864–2870.
- [37] H. Hibst R. Gruehn, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*; **1978**, 442, 49–78.
- [38] G. Brauer, J. Weidlein, J Strähle, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie; **1966**, *348*, 298–308.
- [39] G. Brauer R. Esselborn, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie; 1961, 309, 151–170.
- [40] N. Terao, Japanese Journal of Applied Physics; 1965, 4, 5, 353–367.
- [41] G. Brauer H. Kirner, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*; **1964**, *328*, 34–43.
- [42] H. Cui, G. Zhu, X. Liu, F. Liu, Y. Xie, C. Yang, T. Lin, H. Gu, F. Huang, Advanced Science; 2015, 2, 12, 1500126.
- [43] P. Wang, R. Wang, J. Lang, X. Zhang, Z. Chen, X. Yan, *Journal of Materials Chemistry A*; 2016, 4, 25, 9760–9766.
- [44] C. Dong, X. Wang, X. Liu, X. Yuan, W. Dong, H. Cui, Y. Duan, F. Huang, RSC Advances; 2016, 6, 84, 81290–81295.
- [45] T. Zhang, S. Yun, X. Li, X. Huang, Y. Hou, Y. Liu, J. Li, X. Zhou, W. Fang, *Journal of Power Sources*; 2017, 340, 325–336.
- [46] Yu. A. Buslaev, S. M. Sinitsyna, M. A. Polikarpova, *Izvestiya Akademii Nauk* SSSR, Neorganicheskie Materialy; **1965**, 1, 4, 495–497.
- [47] N. I. Vorobev L. V. Kobets, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*; 1973, 18, 11, 2973–2977.
- [48] M. Weishaupt J. Strähle, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie; 1977, 429, 261–269.
- [49] N. Schönberg, *Acta Chemica Scandinavica*; **1954**, 8, 208–212.
- [50] G. Brauer, Journal of the Less-Common Metals; 1960, 2, 131–137.

- [51] G. Brauer R. Esselborn, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie;
  1961, 308, 51–61.
- [52] J. D. Houmes H.-C. zur Loye, *Journal of Solid State Chemistry*; **1996**, 127, *2*, 267–275.
- [53] V. Schwartz, S. T. Oyama, *Chemistry of Materials*; **1997**, *9*, 3052–3059.
- [54] M. Ziolek, *Catalysis Today*; **2003**, 78, 1-4, 47–64.
- [55] X.-J. Wang, F. Krumeich, M. Wörle, R. Nesper, L. Jantsky, H. Fjellvåg, Chemistry A European Journal; 2012, 18, 19, 5970–5978.
- [56] M. Fenker, H. Kappl, P. Carvalho, F. Vaz, *Thin Solid Films*; 2011, 519, 8, 2457–2463.
- [57] K. Maeda K. Domen, Journal of Physical Chemistry C; 2007, 111, 22, 7851– 7861.
- [58] B. Siritanaratkul, K. Maeda, T. Hisatomi, K. Domen, *ChemSusChem*; 2011, 4, 1, 74–78.
- [59] K. Maeda, M. Higashi, B. Siritanaratkul, R. Abe, K. Domen, Journal of the American Chemical Society; 2011, 133, 32, 12334–12337.
- [60] A. Fuertes, *Journal of Materials Chemistry*; **2012**, 22, 8, 3293–3299.
- [61] F. Tessier, P. Maillard, E. Orhan, F. Cheviré, *Materials Research Bulletin*; 2010, 45, 2, 97–102.
- [62] D. Logvinovich, S. G. Ebbinghaus, A. Reller, I. Marozau, D. Ferri, A. Weidenkaff, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*; **2010**, 636, 6, 905–912.
- [63] Y. Ohashi, S. Kikkawa, I. Felner, M. I. Tsindlekht, D. Venkateshwarlu, V. Ganesan, J. V. Yakhmi, *Journal of Solid State Chemistry*; 2012, 188, 66–71.
- [64] Y. Ohashi, T. Motohashi, Y. Masubuchi, T. Moriga, K. Murai, S. Kikkawa, Journal of Solid State Chemistry; 2011, 184, 8, 2061–2065.
- [65] Y.-I. Kim, P. M. Woodward, K. Z. Baba-Kishi, C. W. Tai, *Chemistry of Materials*; 2004, 16, 7, 1267–1276.
- [66] E. C. Pascual, V. B. Gutierrez, M. Subda, R. Sáez Puche, *Solid State Sciences*;
   2008, 10, 12, 1905–1909.
- [67] A. Vendl, *Monatshefte für Chemie*; **1978**, 109, *4*, 1009–1012.

- [68] M. Choi, C. Dubourdieu, A. J. Catherine Kellock, K. L. Lee, R. A. Haight, A. Pyzyna, M. M. Frank, A. A. Demkov, V. Narayanan, *Journal of Vacuum Science & Technology B*; 2014, 32, 5, 51202.
- [69] T. Chihi, M. Fatmi, B. Ghebouli, *Solid State Sciences*; **2012**, 14, 1, 80–83.
- [70] J.-C. Gilles, Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Academie des Sciences, Serie C, Sciences Chimiques; **1968**, 266, 546–547.
- [71] V. Pershina, W.-D. Sepp, B. Fricke, A. Rosén, *The Journal of Chemical Physics*;
   1992, 96, *11*, 8367–8378.
- [72] V. Pershina B. Fricke, *The Journal of Chemical Physics*; 1993, 99, 12, 9720– 9729.
- [73] V. Pershina, *Radiochimica Acta*; **1998**, *80*, 75–84.
- [74] T. M. Anderson, M. A. Rodriguez, F. Bonhomme, J. N. Bixler, T. M. Alam, M. Nyman, *Dalton transactions (Cambridge, England : 2003)*; 2007, 40, 4517–4522.
- [75] R. E. Wilson, S. De Sio, V. Vallet, *European Journal of Inorganic Chemistry*;
  2016, 35, 5467–5476.
- [76] V. Pershina T. Bastug, *Radiochimica Acta*; **1999**, *84*, 79–84.
- [77] V. Pershina, *Radiochimica Acta*; **1998**, *80*, 65–73.
- [78] T. Wagner A. Schönleber, *Acta Crystallographica Section B Structural Science*;
   2009, 65, 249–268.
- [79] P. Coppens, K. Maly, V. Petricek, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*; 1990, 81, 81–90.
- [80] C. Hejny V. S. Minkov, International Union of Crystallography Journal; 2015, 2, 2, 218–229.
- [81] B. Dam, A. Janner, J. D. H. Donnay, *Physical review letters*; 1985, 21, 55, 2301–2304.
- [82] W. van Aalst, J. den Holander, W. J. A. M. Peterse, P. M. de Wolff, Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry; 1976, 32, 1, 47–58.
- [83] G. C. Dubbledam P. M. de Wolff, *Acta Crystallographica B*; 1969, *B25*, 2265–2267.
- [84] A. Schönleber, P. Pattison, G. Chapuis, *Zeitschrift für Kristallographie -Crystalline Materials*; **2003**, 218, 7, 507-513.

- [85] M. Kremers, H. Meekes, P. Bennema, M. A. Verheijen, J. P. van der Eerden, Acta Crystallographica; 1995, A51, 716–739.
- [86] C. Reimann T. Bredow, Journal of Molecular Structure: THEOCHEM; 2009, 903, 1-3, 89–99.
- [87] F. A. Kröger, *The Chemistry of Imperfect Crystals*, 1964, Interscience (Wiley), New York, North-Holland, Amsterdam.
- [88] F. A. Kröger H. J. Vink, *Solid State Physics*; **1956**, 3, 307–435.
- [89] D. Weber, *Dissertation: Synthese und Charakterisierung neuer Oxide und Oxidnitride der Elemente der 5. und 6. Gruppe des Periodensystems*, **2014**, TU Berlin.
- [90] A. Stork, Dissertation: Neue Oxide und Oxidnitride von Übergangsmetallen,2011, TU Berlin.
- [91] S. Cosgun, M. Rohloff, C. Göbel, U. Gernert, A. Fischer, M. Lerch, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*; **2014**, 640, *14*, 2771–2775.
- [92] S. Cosgun, Dissertation: Synthese und Charakterisierung Tantaloxidnitridbasierter Verbindungen für die photokatalytische Wasserspaltung, 2015, TU Berlin.
- [93] H. Schilling, Dissertation: Synthese und Charakterisierung neuartiger Materialien auf der Basis von Oxidnitriden des Tantals, 2005, TU Berlin.
- [94] M. Kakihana, Journal of Sol-Gel Science and Technology; 1996, 6, 1, 7–55.
- [95] T. Lüdtke, A. Schmidt, C. Göbel, A. Fischer, N. Becker, C. Reimann, T. Bredow, R. Dronskowski, M. Lerch, *Inorganic Chemistry*; 2014, 53, 21, 11691–11698.
- [96] T. Lüdtke, D. Weber, A. Schmidt, A. Müller, C. Reimann, N. Becker, T. Bredow, R. Dronskowski, T. Ressler, M. Lerch, *Zeitschrift für Kristallographie -Crystalline Materials*; 2017, 232, 1-3, 3–14.
- [97] T. Okubo M. Kakihana, Journal of Alloys and Compounds; 1997, 256, 151–154.
- [98] M. Hoelzel, A. Senyshyn, N. Juenke, H. Boysen, W. Schmahl, H. Fuess, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*; **2012**, A667, 32–37.
- [99] G. Kortum D. Oelkrug, Zeitschrift für Naturforschung; 1964, 19a, 28–37.
- [100] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, *Physica Status Solidi B*; **1966**, 15, 2, 627–637.
- [101] J. Tauc, Materials Research Bulletin; 1968, 3, 37–46.
- [102] M. Lerch, persönliche Mitteilung, 2017, Technische Universität Berlin.

- [103] V. F. Sears, *Neutron News*; **2006**, 3, 3, 26–37.
- [104] H. M. Rietveld, *Physica Scripta*; **2014**, 89, 9, 98002.
- [105] H. M. Rietveld, Journal of Applied Crystallography; 1969, 2, 2, 65–71.
- [106] B. H. Toby, *Powder Diffraction*; **2006**, 21, *1*, 67–70.
- [107] J. Rodríguez-Carvajal, FULLPROF: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis, 1990, Toulouse.
- [108] E. Orhan, F. Tessier, R. Marchand, Solid State Sciences; 2002, 4, 8, 1071–1076.
- [109] P. W. Stephens, Journal of Applied Crystallography; 1999, 32, 2, 281–289.
- [110] J. Rodríquez-Carvajal T. Roisnel, Materials Science Forum; 2004, 443-444, 123–126.
- [111] W. H. Baur, Zeitschrift für Kristallographie Crystalline Materials; 1994, 209, 2, 143–150.
- [112] R. D. Shannon, Acta Crystallographica Section A Foundations of Crystallography; 1976, 32, 5, 751–767.
- [113] L. Vegard, *Philosophical Magazine Series* 6; **1916**, 32, 191, 505–518.
- [114] Y. Syono, M. Kikuchi, T. Goto, K. Fukuoka, *Journal of Solid State Chemistry*; 1983, 50, 133–137.
- [115] A. A. Bolzan, C. Fong, B. J. Kennedy, Journal of Solid State Chemistry; 1994, 113, 9–14.
- [116] U. Lehmann Hk. Müller-Buschbaum, Monatshefte für Chemie; 1980, 111, 1225– 1227.
- [117] E. Peters Hk. Müller-Buschbaum, *Zeitschrift für Naturforschung B*; **1995**, *50*, 1167–1170.
- [118] N. J. O'Toole V. A. Streltsov, Acta Crystallographica Section B Structural Science; 2001, 57, 2, 128–135.
- [119] U. Müller, Anorganische Strukturchemie, 2008, Vieweg+Teubner, Wiesbaden.
- [120] J. Böhm, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie; **1925**, 149, 1, 217-222.
- [121] S. P. Shafi, R. J. Lundgren, L. M. D. Cranswick, M. Bieringer, *Journal of Solid State Chemistry*; 2007, 180, 12, 3333–3340.
- [122] V. Besikiotis, C. S. Knee, I. Ahmed, R. Haugsrud, T. Norby, *Solid State Ionics*; 2012, 228, 1–7.

- [123] X. Yang, L. Yang, S. Lin, R. Zhou, *Physical Chemistry Chemical Physics*; 2016, 18, 4, 3103–3111.
- [124] R. D. Shannon C. T. Prewitt, *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*; **1969**, 25, 5, 925–946.
- [125] T. Bredow M. Lerch, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie; 2007, 633, 15, 2598–2602.
- [126] M. Lerch O. Rahäuser, Journal of Materials Science; 1997, 32, 1357–1363.
- [127] M. Lerch, F. Krumeich, R. Hock, Solid State Ionics; 1997, 95, 87–93.
- [128] F. Tessier R. Marchand, Journal of Solid State Chemistry; 2003, 171, 1-2, 143– 151.
- [129] R. E. Newnham, Journal of the American Ceramic Society; 1967, 216.
- [130] F. Hund, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie; 1985, 525, 221–229.
- [131] A. George, S. Solomon, J. K. Thomas, A. John, *Materials Research Bulletin*;
  2012, 47, 11, 3141–3147.
- [132] E. López-López, C. Baudín, R. Moreno, I. Santacruz, L. Leon-Reina, M.A.G. Aranda, *Journal of the European Ceramic Society*; 2012, 32, 2, 299–306.
- [133] L. M. Oanh, D. B. Do, N. M. Hung, D. V. Thang, D. T. Phuong, D. T. Ha, N. van Minh, *Journal of Electronic Materials*; 2016, 45, 5, 2553–2558.
- [134] N. Vittayakorn, Ceramic Processing Research; 2006, 7, 4, 288–291.
- [135] A. Siggel M. Jansen, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie; 1990, 582, 93–102.
- [136] J. Xu, C. Lind, A. P. Wilkinson, S. Pattanaik, *Chemistry of Materials*; 2000, 12, 11, 3347–3355.
- [137] Y. K. Kim H. M. Jang, Journal of Applied Physics; 2001, 89, 11, 6349–6355.
- [138] G. Brauer, Zeitschrift f
  ür anorganische und allgemeine Chemie; 1948, 256, 10– 14.
- [139] K. Sakata, Journal of the Physical Society of Japan; 1967, 26, 867.
- [140] J. Chassaing D. Bizot, Journal of Fluorine Chemistry; 1980, 16, 451–459.
- [141] M. T. Casais, J. A. Alonso, I. Rasines, M. A. Hidalgo, *Materials Research Bulletin*; **1995**, 2, 30, 201–208.

- [142] M. B. de Bournonville, D. Bizot, J. Chassaing, M. Quarton, *Journal of Solid State Chemistry*; 1986, 62, 212–219.
- [143] J. Chassaing, M. B. de Bournonville, D. Bizot, M. Quarton, European Journal of Inorganic Chemistry; 1991, 28, 441–451.
- [144] D. Bizot, J. Chassaing, M. Legras, M. B. de Bournonville, M. Quarton, *Journal of Solid State Chemistry*; 1992, 97, 150–155.
- [145] M. S. Paun, *Dissertation: Single Crystal Growth of High Melting Oxide Materials by Means of Induction*, 2015, TU Berlin.
- [146] A. Le Bail, H. Duroy, J. L. Fourquet, *Materials Research Bulletin*; 1988, 23, 447–452.
- [147] J. Galy R. S. Roth, Journal of Solid State Chemistry; 1973, 7, 277–285.
- [148] S. Schmid, J. G. Thompson, R. L. Withers, V. Petříček, N. Ishizawa, S. Kishimoto, Acta Crystallographica Section B Structural Science; 1997, 53, 6, 851– 860.
- [149] N. Terao, Journal of the Less Common Metals; 1971, 23, 2, 159–169.
- [150] C. Wessel, Dissertation: Quantenchemische Untersuchung metastabiler Oxide und Oxidnitride der Vanadium- und Chromgruppe, 2012, RWTH Aachen University.
- [151] V. Koju W. M. Robertson, Optics letters; 2016, 41, 13, 2915–2918.
- [152] K. Deguchi, S. Matsukawa, N. K. Sato, T. Hattori, K. Ishida, H. Takakura, T. Ishimasa, *Nature materials*; 2012, 11, 12, 1013–1016.
- [153] K. Wei, H. Chen, Y. Pei, D. Fang, Journal of the Mechanics and Physics of Solids; 2016, 86, 173–191.

# 7. Anhang

# 7.1 Abkürzungsverzeichnis

ATR	Abgeschwächte Totalreflexion
FC	Field-Cooled
FFT	Fast Fourier Transformation
HAADF	High-angle annual dark field
HF	Hochfrequenz
IR	Infrarot
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
kat%	Kationenprozent
m%	Masseprozent
NMR	Nuclear Magnetic Resonance (Kernspinresonanz)
PE	Polyethylen
ppm	Parts per Million
s.o.f.	Side Occupation Factor (Besetzungsfaktor)
STEM	Rastertransmissionselektronenmikroskop
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie
XRD	Röntgen(pulver)beugung
ZFC	Zero-Field-Cooled

## 7.2 Verwendete Chemikalien

Name	Reinheit	Hersteller
Niob(V)chlorid	99,999 %	Alfa Aesar
Magnesiumchlorid, anhydrous	99 %	Alfa Aesar
Scandiumoxid	99,99 %	Chempur
Zinkchlorid	p.a.	Merck
Hafniumchlorid	99,9 %	Alfa Aesar
Zirconiumchlorid	99,99 %	Sigma Aldrich
Zitronensäure, wasserfrei	$\geq$ 99,5 %	Sigma Aldrich
Ethylenglycol	99 %	Alfa Aesar
Wasserstoff, Alphagaz 1	99,999 %	Air Liquide
Sauerstoff, Alphagaz 1	99,998 %	Air Liquide
Argon, Alphagaz 1	99,999 %	Air Liquide
Ammoniak, N38	99,98 %	Air Liquide
Ethanol, absolute, Extra Dry	99,5 %	Acros Organics

#### 7.3 Publikationsliste

F. Yang, M. Lublow, S. Orthmann, C. Merschjann, T. Tyborski, M. Rusu, S. Kubala, A. Thomas, R. Arrigo, M. Hävecker, T. Schedel-Niedrig, *ChemSusChem;* **2012**, *5*, *7*, 1227–1232

"Metal-Free Photocatalytic Graphitic Carbon Nitride on p-Type Chalcopyrite as a Composite Photocathode for Light-Induced Hydrogen Evolution"

DOI: 10.1002/cssc.201100691

T. Tyborski, C. Merschjann, S. Orthmann, F. Yang, M.-Ch. Lux-Steiner, T. Schedel-Niedrig, *Journal of Physics: Condensed Matter*; **2012**, *24*, 162201

"Tunable optical transition in polymeric carbon nitrides synthesized via bulk thermal condensation"

DOI: 10.1088/0953-8984/24/16/162201

T. Tyborski, C. Merschjann, S. Orthmann, F. Yang, M.-Ch. Lux-Steiner, T. Schedel-Niedrig, *Journal of Physics: Condensed Matter*; **2013**, *25*, 395402

"Crystal structure of polymeric carbon nitride and the determination of its processtemperature-induced modifications"

DOI: 10.1088/0953-8984/25/39/395402

S. Orthmann, M. Lerch, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie; 2014, 640, 11, 2349

"Synthese und Charakterisierung einer Rutil-Phase im System Sc-Nb-O-N"

DOI: 10.1002/zaac.201490027

C. Merschjann, S. Tschierlei, T. Tyborski, K. Kailasam, S. Orthmann, D. Hollmann, T. Schedel-Niedrig, A. Thomas, S. Lochbrunner, *Advanced Materials*; **2015**, *27*, 7993–7999

"Complementing Graphenes: 1D Interplanar Charge Transport in Polymeric Graphitic Carbon Nitrides"

DOI: 10.1002/adma.201503448

S. Orthmann, M. Lerch, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie; 2016, 642, 18, 1049

"Synthese und Charakterisierung einer neuen Phase im System Sc-Nb-O-N"

DOI: 10.1002/zaac.201605059

T. Lüdtke, S. Orthmann, M. Lerch, *Zeitschrift für Naturforschung B*; **2017**, 72, 4, 305–311

"Bixbyite-type phases in the system Ta-Zr-O-N"

DOI 10.1515/znb-2017-0014

S. Orthmann, M. Lerch, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie; 2017, 643, 21, 1391–1396

"Synthesis and Crystal Structure of the First Sc-Nb-O-N Phases"

DOI: 10.1002/zaac.201700129

M. Colombo, S. Orthmann, M. Bellini, S. Staufenbiel, R. Bodmeier, *AAPS PharmSciTech*; **2017**, (article not assigned to an issue)

"Influence of Drug Brittleness, Nanomilling Time, and Freeze Drying on the Crystallinity of Poorly Water-Soluble Drugs and Its Implications for Solubility Enhancement"

DOI: 10.1208/s12249-017-0722-4

### 7.4 Tabellenverzeichnis

Tabelle 4.1: Ergebnisse der Sauerstoff-Stickstoff-Analyse von ScNb4O7N3.	25
Tabelle 4.2: Auswertung der Halbwertsbreiten großer Reflexe des Diffraktogramms	von
ScNb <sub>4</sub> O <sub>7</sub> N <sub>3</sub> mit ihren korrespondierenden <i>hkl</i> -Werten.	28
Tabelle 4.3: Strukturdaten von ScNb <sub>4</sub> O <sub>7</sub> N <sub>3</sub> vor und nach der Anpassung durch	das
Strain-Modell.	29
Tabelle 4.4: Verfeinerte Parameter der Rutil-Phase ScNb <sub>4</sub> O <sub>7</sub> N <sub>3</sub> .	30
Tabelle 4.5: Optische Bandlücken der Rutil-Phase ScNb <sub>4</sub> O <sub>7</sub> N <sub>3</sub> .	32
Tabelle 4.6: Strukturdaten von NbSc <sub>2</sub> (O,N,□) <sub>6</sub> .	34
Tabelle 4.7: Verfeinerte Parameter von NbSc <sub>2</sub> (O,N,□) <sub>6</sub> .	35
Tabelle 4.8: Optische Bandlücken von NbSc₂(O,N,□)6.	37
Tabelle 4.9: Strukturdaten von NbZrO <sub>4,5</sub> .	41
Tabelle 4.10: Verfeinerte Parameter von ,NbZrO4 <sup>4</sup> .	41
Tabelle 4.11: Strukturdaten der Synthesen von NbZr <sub>2</sub> O <sub>6,5</sub> im Sauerstoffstrom und	l an
Luft im Vergleich.	46
Tabelle 4.12: Verfeinerte Parameter von ,NbZr <sub>2</sub> O <sub>6</sub> <sup>4</sup> .	46
Tabelle 4.13: Ermittelte Werte der Dichte von NbZr <sub>2</sub> O <sub>6,5</sub> sowie der Mittelwert und	die
Standardabweichung.	48
Tabelle 4.14: Strukturdaten von NbZr2O6,5 aus der Synthese an Luft in	den
Raumgruppen P21 und Pbcn im Vergleich.	50
Tabelle 4.15: Strukturdaten von NbZr <sub>2</sub> O <sub>6,5</sub> aus der Synthese im Tiegel aus ZrO <sub>2</sub>	und
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> bei 1500 °C und aus der Pechini(Sol-Gel)-Methode im Vergleich.	52
Tabelle 4.16: Strukturdaten von NbZr2O6,5 aus der Synthese im Tiegel aus ZrO2	und
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> bei 1500 °C in den Raumgruppen <i>Pbcn</i> und <i>P</i> 2 <sub>1</sub> im Vergleich.	54
Tabelle 4.17: Strukturdaten der Röntgen- und Neutronenbeugung von NbZr <sub>2</sub> O <sub>6,5</sub> aus	der
Synthese an Luft in der Raumgruppe Pbcn im Vergleich.	62
Tabelle 4.18: Vergleich der Strukturdaten der Anionensubstruktur von NbZr24	O6,5
(Neutronenbeugung) in den Raumgruppen <i>Pbcn</i> und <i>P</i> 2 <sub>1</sub> mit ~2,5-facher <i>c</i> -Achse.	64
Tabelle 4.19: Strukturdaten von NbZr <sub>2</sub> (O,N) <sub>6+x</sub> .	69
Tabelle 4.20: Verfeinerte Parameter von ,NbZr <sub>2</sub> (O,N) <sub>6</sub> <sup>•</sup> .	69
Tabelle 4.21: Strukturdaten von HfNbO <sub>4,5</sub> .	73
Tabelle 4.22: Verfeinerte Parameter von ,HfNbO4'.	73

Tabelle 4.23: Strukturdaten von $Hf_2NbO_{6,5}$ .	78	
Tabelle 4.24: Verfeinerte Parameter von ,Hf <sub>2</sub> NbO <sub>6</sub> <sup>c</sup> .	78	
Tabelle 4.25: Strukturdaten von Mg <sub>2</sub> Nb <sub>4</sub> O <sub>2</sub> N <sub>5</sub> sowie der Nebenphase NbO <sub>0,1</sub> N <sub>0,9</sub> .	83	
Tabelle 4.26: Verfeinerte Parameter von Mg2Nb4O2N5.	83	
Tabelle 4.27: Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung von Zn <sub>2</sub> NbO <sub>0,3</sub> N <sub>2,8</sub> .	89	
Tabelle 4.28: Verfeinerte Parameter von Zn <sub>2</sub> NbO <sub>0,3</sub> N <sub>2,8</sub> .	90	
Tabelle 4.29: Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung von ZnNb <sub>3</sub> O <sub>0,1</sub> N <sub>4,5</sub> .	94	
Tabelle 4.30: Verfeinerte Parameter von ZnNb <sub>3</sub> O <sub>0,1</sub> N <sub>4,5</sub> .	94	
Tabelle 4.31: Strukturdaten von NbO <sub>0,04</sub> N <sub>1,1</sub> mit den Ergebnissen der LeBail-Methode.		
	99	
Tabelle 4.32: Berechnete Bildungsenthalpien zur Hochdrucksynthese <sup>[150]</sup> .	102	
Tabelle 4.33: Synthesebedingungen der Hochdruckhochtemperatur-Proben.	103	

## 7.5 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 3.1: Ammonolyseofen mit Ofenrohr aus Korund.	13
Abbildung 3.2: Ammonolyseofen mit Ofenrohr aus SiO <sub>2</sub> -Glas.	14
Abbildung 3.3: Ausschnitt eines Ofenrohres mit Gasschnellzufuhr (von re	echts
kommendes dünnes Rohr, in der Mitte abknickend) und Schiffchen	mit
Präkursormaterial unter dem Gasausgang.	15
Abbildung 3.4: Gasmischanlage mit Massenflussregler für Ammoniak und Wassen	stoff
(oben), Argon und Stickstoff (Mitte) und Sauerstoff (unten).	15
Abbildung 4.1: Röntgenpulverdiffraktogramm von ScNb4O7N3mit den Ergebnisser	n der
Rietveld-Verfeinerung.	27
Abbildung 4.2: Röntgenpulverdiffraktogramm mit den Ergebnissen der Riet	veld-
Verfeinerung vor (links) und nach der Einarbeitung des Strain-Modells (rechts).	29
Abbildung 4.3: Oktaedrische Koordination der Kationen mit den Bindungslängen.	30
Abbildung 4.4: Anordnung der verknüpften Oktaeder von ScNb4O7N3 mit	der
Elementarzelle.	31
Abbildung 4.5: UV/Vis-Spektren in Tauc-Auftragung (schwarz) des synthetisi	erten
(links) und oxidierten (rechts) ScNb <sub>4</sub> O <sub>7</sub> N <sub>3</sub> mit der Tauc-Bestimmung zu Ermittlung	g der
direkten Bandlücke (blau).	32
Abbildung 4.6: Röntgenpulverdiffraktogramm von NbSc <sub>2</sub> (O,N,□) <sub>6</sub> mit den Ergebn	issen
der Rietveld-Verfeinerung.	34
Abbildung 4.7: Koordinationspolyeder für Anionen (gelb) und Kationen (violet	t) in
$NbSc_2(O,N,\Box)_6$ mit der Elementarzelle von $NbSc_2(O,N,\Box)_6$ .	36
Abbildung 4.8: Abstände in den Koordinationspolyedern von NbSc <sub>2</sub> (O,N,□)6	mit
kubischer Koordination der Anionen (links) und tetraedrischer Koordination	der
Kationen (rechts).	36
Abbildung 4.9: UV/Vis-Spektren in Tauc-Auftragung (schwarz) des synthetisi	erten
(links) und oxidierten (rechts) NbSc <sub>2</sub> (O,N,□) <sub>6</sub> mit der Tauc-Bestimmung zu Ermitt	tlung
der direkten Bandlücke (blau).	37
Abbildung 4.10: Röntgenpulverdiffraktogramm von NbZrO <sub>4,5</sub> mit den Ergebnissen	n der
Rietveld-Verfeinerung in der Raumgruppe Pbcn.	40
Abbildung 4.11: Koordinationspolyeder mit der Elementarzelle.	42
Abbildung 4.12: Koordinationspolyeder mit den Bindungslängen.	42

Abbildung 4.13: Temperaturabhängige Messung der magnetischen Suszeptibilität von NbZrO<sub>4,5</sub> bei einer magnetischen Flussdichte von 10 kOe. Die magnetischen Suszeptibilitäten im Nullfeld-Modus (ZFC) und im feldgekühltem Modus (FC) sind im Inlet dargestellt.

Abbildung 4.14: Magnetisierungsisothermen von NbZrO4,5 bei 3 K, 5 K und 10 K.44Abbildung 4.15: Röntgenpulverdiffraktogramme von NbZr2O6,5 mit den Ergebnissen46der Rietveld-Verfeinerungen in der Raumgruppe *Pbcn* synthetisiert im Sauerstoffstrom45

Abbildung 4.16: Koordinationspolyeder mit der Elementarzelle.47

Abbildung 4.17: Koordinationspolyeder mit den Bindungslängen. 47

Abbildung 4.18: Röntgenpulverdiffraktogramm von NbZr<sub>2</sub>O<sub>6,5</sub> mit den Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung (Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>). 49

Abbildung 4.19: Röntgenpulverdiffraktogramm von NbZr<sub>2</sub>O<sub>6,5</sub> mit den Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung, erhalten durch eine Festkörperreaktion von ZrO<sub>2</sub> und Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bei 1500 °C, in der Raumgruppe *Pbcn*. 51

Abbildung 4.20: Röntgenpulverdiffraktogramm von NbZr<sub>2</sub>O<sub>6,5</sub> mit den Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung, erhalten durch eine Festkörperreaktion von ZrO<sub>2</sub> und Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bei 1500 °C, in der Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>. 53

Abbildung 4.21: Neutronenpulverdiffraktogramm von NbZr<sub>2</sub>O<sub>6,5</sub> mit den Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung und den Gitterparametern der Röntgenverfeinerung in der Raumgruppe *Pbcn.* 55

Abbildung 4.22: Neutronenpulverdiffraktogramm von NbZr2O6,5 mit den Ergebnissender Rietveld-Verfeinerung (LeBail-Methode) und den Gitterparametern derRöntgenverfeinerung in der Raumgruppe Pbcn.56

Abbildung 4.23: Links: HRTEM-Aufnahme von HfTaO<sub>4,5</sub> mit Hilfe der HAADF-Methode entlang der *a*-Achse. Rechts: Kristallstruktur von HfTaO<sub>4,5</sub> zum Vergleich der HRTEM-Aufnahme. 57

Abbildung 4.24: HAADF-Aufnahme von HfTaO4,5. Das FFT-Schema (unten rechts)zeigt die Anwesenheit von Überstrukturreflexen in  $c^*$ -Richtung.58

Abbildung 4.25: Vergrößerung von Abbildung 4.22 der HAADF-Aufnahme von HfTaO<sub>4,5</sub>. Die Abfolge von 5 Einheiten ist markiert. Die Unregelmäßigkeit der Abfolge ist in der Bildmitte gut erkennbar. 59

Abbildung 4.26: Neutronenbeugungsdiffraktogramm von HfTaO <sub>4,5</sub> mit den Ergebnisse	n
der Rietveld-Verfeinerung (LeBail-Methode) in der Raumgruppe <i>Pbcn</i> .	50
Abbildung 4.27: Röntgenpulverdiffraktogramm von NbZr <sub>2</sub> O <sub>6,5</sub> mit den Ergebnissen de	er
Rietveld-Verfeinerung (LeBail-Methode). Die Anionensubstruktur wurde in de	er
Raumgruppe $Pbcn$ mit ~2,5-facher $c$ -Achse verfeinert.6	51
Abbildung 4.28: Neutronenbeugungsdiffraktogramm von NbZr <sub>2</sub> O <sub>6,5</sub> mit de	en
Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung (LeBail-Methode). Die Anionensubstrukte	ur
wurde in der Raumgruppe <i>Pbcn</i> mit $\sim$ 2,5-facher <i>c</i> -Achse verfeinert. 66	51
Abbildung 4.29: Neutronendiffraktogramme von NbZr2O6,5 mit den Ergebnissen de	er
Rietveld-Verfeinerungen (2,5-fache c-Achse der Anionensubstruktur m	it
orthorhombischer (links) und monokliner (rechts) Symmetrie).	53
Abbildung 4.30: Ausschnitt aus dem Röntgendiffraktogramm von NbZr <sub>2</sub> O <sub>6,5</sub> zwische	en
$2\theta = 31 - 53^{\circ}$ mit den Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung.	55
Abbildung 4.31: Röntgenpulverdiffraktogramm von NbZr <sub>2</sub> (O,N) <sub>6+x</sub> mit den Ergebnisse	en
der Rietveld-Verfeinerung in der Raumgruppe <i>Pbcn</i> .	58
Abbildung 4.32: Koordinationspolyeder mit der Elementarzelle. 7	0'
Abbildung 4.33: Koordinationspolyeder mit den Bindungslängen. 7	0'
Abbildung 4.34: Röntgenpulverdiffraktogramm von HfNbO4,5 mit den Ergebnissen de	er
Rietveld-Verfeinerung in der Raumgruppe Pbcn.7	2'2
Abbildung 4.35: Koordinationspolyeder mit der Elementarzelle.7	'4
Abbildung 4.36: Koordinationspolyeder mit den Bindungslängen. 7	'4
Abbildung 4.37: Röntgenpulverdiffraktogramm von Hf <sub>2</sub> NbO <sub>6,5</sub> mit den Ergebnissen de	er
Rietveld-Verfeinerung in der Raumgruppe <i>Pbcn</i> . 7	7
Abbildung 4.38: Koordinationspolyeder mit der Elementarzelle.7	19
Abbildung 4.39: Koordinationspolyeder mit den Bindungslängen. 7	19
Abbildung 4.40: Röntgenpulverdiffraktogramm von Mg2Nb4O2N5 mit den Ergebnisse	en
der Rietveld-Verfeinerung in der Raumgruppe 14/m sowie der Nebenphase NbO <sub>0,1</sub> No	0,9
in der Raumgruppe <i>Fm</i> 3 <i>m</i> .	32
Abbildung 4.41: Koordinationspolyeder mit der Elementarzelle.	34
Abbildung 4.42: Koordinationspolyeder mit den Bindungslängen in Mg2Nb4O2N	<b>V</b> 5
(links) und Nb <sub>4</sub> N <sub>5</sub> (rechts, Literaturwert <sup>[149]</sup> ) im Vergleich. 8	34

Abbildung 4.43: Röntgenpulverdiffraktogramm von Zn <sub>2</sub> NbO <sub>0,3</sub> N <sub>2,8</sub> mit den Ergebnissen			
der Rietveld-Verfeinerung in der Raumgruppe $I4/m$ . 88			
Abbildung 4.44: Koordinationspolyeder mit der Elementarzelle.90			
Abbildung 4.45: Koordinationspolyeder mit den Bindungslängen in Zn2NbO0,3N2,8			
(links) und Nb <sub>4</sub> N <sub>5</sub> (rechts, Literaturwert <sup>[149]</sup> ) im Vergleich. 91			
Abbildung 4.46: Röntgenpulverdiffraktogramm von ZnNb <sub>3</sub> O <sub>0,1</sub> N <sub>4,5</sub> mit den Ergebnissen			
der Rietveld-Verfeinerung in der Raumgruppe $I4/m$ . 93			
Abbildung 4.47: Koordinationspolyeder mit der Elementarzelle.95			
Abbildung 4.48: Koordinationspolyeder mit den Bindungslängen in ZnNb3O0,1N4,5			
(links) und Nb <sub>4</sub> N <sub>5</sub> (rechts, Literaturwert <sup>[149]</sup> ) im Vergleich. 95			
Abbildung 4.49: Röntgenpulverdiffraktogramm von NbO <sub>0,04</sub> N <sub>1,1</sub> mit den Ergebnissen			
der Rietveld-Verfeinerung der neuen Niob(oxid)nitrid-Verbindung in der Raumgruppe			
<i>Pcc</i> 2 mit Hilfe der LeBail-Methode. 98			
Abbildung 4.50: Dichtefunktionaltheoretisch bestimmtes Enthalpie-Druck-Diagramm <sup>[28]</sup>			
für die Synthese von Nb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> nach Reaktion 4.2. $102$			
Abbildung 4.51: Aufsicht auf das Syntheseprodukt der Hochdruckhochtemperaturpresse			
mit Bornitridtiegel (außen) und dem Produkt (innen, metallisch glänzend). 103			
Abbildung 4.52: Diffraktogramm der Probe SO1 mit den Referenzen NbO (schwarz,			
Raumgruppe) und BN (blau). 104			
Abbildung 4.53: Diffraktogramm (blau) und Datenbankeintrag (schwarz) von Nb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .			
104			