

γ -TaON: eine metastabile Modifikation von Tantaloxidnitrid***Heikko Schilling, Alexandra Stork, Elisabeth Irran, Holger Wolff, Thomas Bredow, Richard Dronskowski und Martin Lerch**

Materialien auf der Basis von Tantaloxidnitriden haben in letzter Zeit an Bedeutung gewonnen, z. B. als nicht-toxische Farbpigmente^[1,2] oder Photokatalysatoren.^[3] Eine Festkörpermodifikation des Oxidnitrids TaON wurde zuerst von Brauer und Weidlein beschrieben.^[4] Diese bisher einzige bestätigte Modifikation von Tantaloxidnitrid, β -TaON, kristallisiert isotyp zu ZrO_2 in der Baddeleyit-Struktur mit einer siebenfachen Koordination der Metall-Atome. Durch Neutronen-Pulverdiffraktometrie konnte für β -TaON nachgewiesen werden, dass die Sauerstoff- und Stickstoff-Atome geordnet vorliegen.^[5] Üblicherweise wird bei der Synthese des Oxidnitrids von β -Ta₂O₅ ausgegangen, das bei ca. 800 °C im Ammoniakgas-Strom umgesetzt wird. Die Existenz einer von Buslaev et al.^[6] beschriebenen, hexagonalen Modifikation (α -TaON) wurde inzwischen mithilfe quantenchemischer Rechnungen widerlegt.^[7]

Im System Ta-O-N gelang die Synthese einer neuen, hellbraunen Phase in Pulverform durch Ammonolyse von β -Ta₂O₅ mit trockenem Ammoniak bei einem Volumenstrom von ca. 10 Lh⁻¹. Bei einer Reaktionstemperatur von 850 °C und einer Reaktionszeit von fünf Stunden wurde ein maximaler Phasenanteil von 85 Gew.-% erhalten. Unter drastischeren Reaktionsbedingungen (höherer Gasvolumenstrom, höhere Temperatur) wurden nur die bekannten Verbindungen β -TaON und Ta₃N₅ gebildet. Da die neue Phase lediglich als Pulver erhalten werden konnte, erfolgte die Strukturaufklärung anhand von Pulverbeugungsdaten. Die optimierten Bedingungen für die Ammonolyse des Oxids ergaben den maximalen Phasenanteil der neuen TaON-Modifikation, allerdings konnte das Produkt nicht phasenrein hergestellt werden: Es entstanden stets Nebenphasen wie β -TaON, Ta₃N₅ sowie eine noch nicht identifizierte, möglicherweise oxidnitridische Phase, die die Strukturaufklärung erschwerten. Zur Strukturaufklärung wurden diejenigen Proben verwen-

det, die bei kürzeren Reaktionszeiten hergestellt worden waren. Diese enthielten zwar die neue Phase nur in geringem Anteil, allerdings lag hier als Nebenprodukt nur das bekannte β -Ta₂O₅ vor.

Die quantitative Sauerstoff-Stickstoff-Analyse (Heißgasextraktion) mehrerer Proben ergab unter Berücksichtigung des Anteils der Nebenphasen (bestimmt durch Rietveld-Verfeinerung) Anionengehalte von 8.3 Gew.-% Sauerstoff und 6.0 Gew.-% Stickstoff. Die daraus resultierende Zusammensetzung TaO_{1.1}N_{0.9} stimmt innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen recht gut mit der Formel TaON überein.

In-situ-Hochtemperatur-Röntgenbeugungsmessungen in Stickstoff-Atmosphäre lieferten einen weiteren Hinweis auf eine stöchiometrische Zusammensetzung. Wie sich aus Abbildung 1 ablesen lässt, wandelt sich die neue Phase bei hohen Temperaturen (ca. 900 °C) in das bekannte β -TaON um. Si-

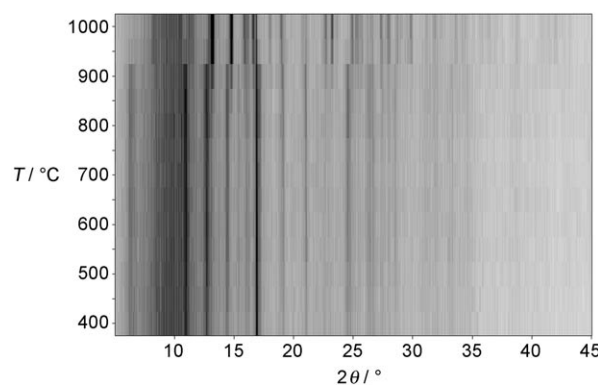


Abbildung 1. In-situ-Hochtemperatur-Pulverbeugungsdiagramme von γ -TaON unter Stickstoff-Atmosphäre. Bei ca. 900 °C wird die Phasenumwandlung zu β -TaON mit Baddeleyit-Struktur beobachtet.

[*] Dr. H. Schilling, A. Stork, Dr. E. Irran, Prof. Dr. M. Lerch
Institut für Chemie
TU Berlin
Straße des 17. Juni 135, 10623 Berlin (Deutschland)
Fax: (+49) 303-147-9656
E-Mail: lerch@chem.tu-berlin.de
H. Wolff, Prof. Dr. R. Dronskowski
Institut für Anorganische Chemie
RWTH Aachen
Landoltweg 1, 52056 Aachen (Deutschland)
Prof. Dr. T. Bredow
Institut für Physikalische und Theoretische Chemie
Universität Bonn
Wegelerstraße 12, 53115 Bonn (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde von der DFG im Rahmen des SPP 1136 gefördert.

multan-thermoanalytische Untersuchungen [Thermogravimetrie(TG)/Differentialthermoanalyse(DTA)] ergaben eine Phasenumwandlung ohne Massenverlust. Der Anteil der Nebenphase β -Ta₂O₅ ist vor und nach der Phasenumwandlung identisch. Aus den experimentellen Daten lässt sich schließen, dass es sich bei der neuen Phase tatsächlich um eine zuvor unbekannte, metastabile Modifikation von TaON handelt. Wir schlagen vor, die neue Phase als γ -TaON zu bezeichnen.

Die Indizierung der Reflexe von γ -TaON ergab eine monokline, C-zentrierte Elementarzelle; als Raumgruppe wurde C2/m (Nr. 12) bestimmt. Rietveld-Verfeinerungen in allen translationengleichen Untergruppen ergaben keine Verbesserungen der Residual-Werte. Die integrierten Intensitäten wurden numerisch extrahiert, und ein grobes Strukturmodell wurde mit Direkten Methoden erstellt und an-

schließlich mit der Rietveld-Methode verfeinert ($a = 12.9862(9)$, $b = 3.8909(2)$, $c = 6.7254(3)$ Å, $\beta = 107.413(5)^\circ$, $R_{wp} = 0.089$, $R_p = 0.055$, $R_F = 0.039$). Abbildung 2 zeigt die Röntgenbeugungsmessung mit den Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung.

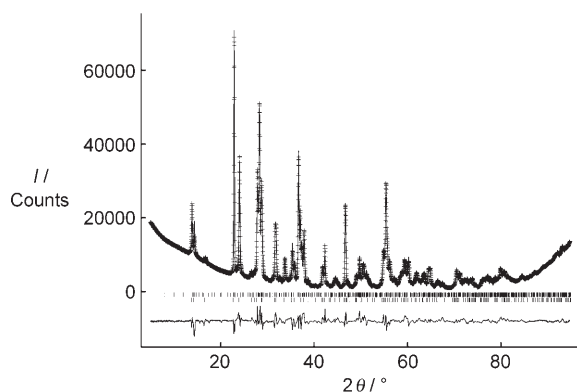


Abbildung 2. Röntgenpulverbeugungsdiagramm von γ -TaON mit den Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung. Als Nebenphase wird β -Ta₂O₅ beobachtet (obere Marker).

Ein Vergleich der Metrik von Elementarzelle und Kristallstruktur ergibt, dass γ -TaON strukturell mit VO₂(B),^[8] TiO₂(B)^[9] sowie den ternären Verbindungen MNbO₄ ($M = Al^{3+}$, Ga^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+}),^[10–13] AlTaO₄^[14] und FeV₃O₈^[15] verwandt ist.

Die Kristallstruktur von γ -TaON ist aus Ta(O,N)₆-Oktaedern aufgebaut, die durch Kantenverknüpfung Schichten parallel zu (001) bilden. Aus diesen Schichten entsteht durch Eckenverknüpfung das dreidimensionale Gerüst mit Hohlräumen innerhalb der Struktur (Abbildung 3). Es treten zwei verschiedene Ta(O,N)₆-Oktaeder auf, die unterschiedlich mit den benachbarten Oktaedern verknüpft sind. Das Oktaeder um Ta1 hat fünf gemeinsame Kanten und vier gemeinsame Ecken mit seinen benachbarten Polyedern, das Ta2(O,N)₆-Oktaeder lediglich jeweils vier gemeinsame Kanten und Ecken. In den strukturell verwandten Verbindungen mit zwei verschiedenen Kationen bevorzugt das höherwertige Kation das Koordinationsoktaeder mit der geringeren Zahl gemeinsamer Kanten.

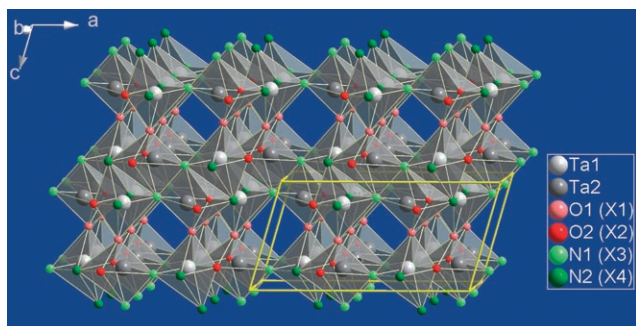


Abbildung 3. Kristallstruktur von γ -TaON. Dargestellt sind die mono-kline Elementarzelle und die Verknüpfung der Ta(O,N)₆-Koordinationspolyeder.

Im VO₂(B)-Typ gibt es vier verschiedene Anionenlagen, hier bezeichnet als X1–X4. Eine Anionenlage hat die Koordinationszahl 2 (X1), eine weitere die Koordinationszahl 4 (X4), und die beiden übrigen haben die Koordinationszahl 3 (X2, X3). Die mittlere Koordinationszahl im Ta1(O,N)₆-Oktaeder beträgt 3.33, und im Oktaeder um Ta2 exakt drei.

Mit Röntgenpulverdiffraktometrie und β -Ta₂O₅ als Nebenphase erwies es sich als unmöglich, die Positionen der Anionen neben den stark streuenden Ta-Atomen genau zu ermitteln; auch eine Unterscheidung zwischen O und N war unmöglich. Die hierfür am besten geeignete Methode wäre die Neutronendiffraktometrie, für die allerdings die Probenmenge nicht ausreichte. Die Atompositionen lassen sich jedoch leicht über quantenchemische Strukturrechnungen ermitteln, die darüber hinaus die Untersuchung der Gesamtenergien verschiedener Anionenordnungen ermöglichen. Dementsprechend wurde die Stabilität aller sechs denkbaren Verteilungen der N- und O-Anionen innerhalb der vier vorhandenen Lagen der primitiven Elementarzelle auf dichtefunktionaltheoretischem Niveau untersucht. Als grundlegendes Stabilitätskriterium wurde die Atomisierungsenergie E_a bezüglich der freien Atome in der Gasphase gewählt. Die Rechnungen wurden jeweils mit optimierten Atompositionen und Gitterkonstanten durchgeführt. Wie Abbildung 4 zeigt, sind die Atomisierungsenergien der sechs

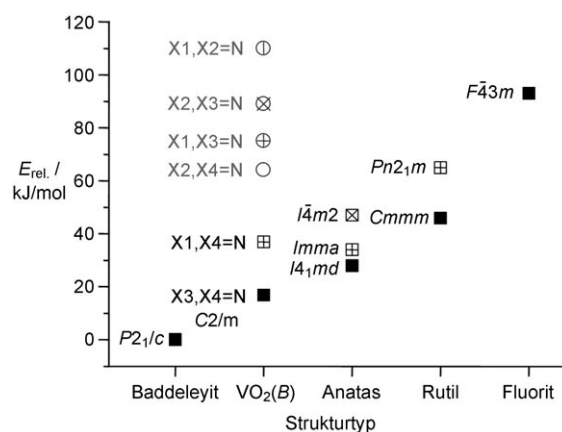


Abbildung 4. Berechnete relative Energien (PW1PW-Methode, normiert auf eine Formeleinheit) für γ -TaON im VO₂(B)-Typ mit allen möglichen Anionenverteilungen (Notation siehe Tabelle 1), verglichen mit anderen wichtigen AX₂-Strukturtypen in verschiedenen Ordnungsvarianten.

Anordnungen vollkommen unterschiedlich. Die Stabilität nimmt mit sinkender Koordinationszahl der N-Atome ab. Diese Folge der Stabilitäten ist ein klarer Beleg dafür, dass in γ -TaON eine geordnete Anionenverteilung gegenüber einer statistischen Anordnung bevorzugt ist, wie es auch in der gleichermaßen geordneten β -Modifikation der Fall ist. Eine detaillierte Berechnung ungeordneter TaON-Strukturen liegt jedoch außerhalb des Rahmens dieser Arbeit und wird in zukünftigen Studien behandelt werden.

Die optimierten kristallographischen Koordinaten der stabilsten Struktur ($N = X3, X4$) sind in Tabelle 1 angegeben. Die Rechnungen stützen, unabhängig von verwendeten Basissätzen und Funktionalen, die experimentellen Befunde.

Tabelle 1: Berechnete kristallographische Koordinaten für γ -TaON (Raumgruppe $C2/m$), berechnet mit vier verschiedenen quantenchemischen Methoden (siehe Text), hier angegeben für die stabilste Anionenverteilung.

Lage	Wyckoff	x				y	z			
		PW1PW	USPP-PW	PAW-PW	PAW-PBE		PW1PW	USPP-PW	PAW-PW	PAW-PBE
Ta1	4i	0.3115	0.3110	0.3116	0.3120	0	0.1968	0.1942	0.1938	0.1940
Ta2	4i	0.6026	0.6024	0.6024	0.6020	0	0.2080	0.2063	0.2080	0.2080
O1 (X1)	4i	0.3624	0.3586	0.3604	0.3600	0	0.4934	0.4931	0.4928	0.4930
O2 (X2)	4i	0.1364	0.1347	0.1343	0.1340	0	0.2135	0.2109	0.2110	0.2110
N1 (X3)	4i	0.4452	0.4458	0.4460	0.4460	0	0.1338	0.1372	0.1373	0.1370
N2 (X4)	4i	0.7576	0.7586	0.7585	0.7590	0	0.1464	0.1475	0.1477	0.1480

Versuche, die Gittersymmetrie zu verzerren, führten nicht zu stabileren Strukturen. Diese Ergebnisse bestätigen, dass TaON im $\text{VO}_2(B)$ -Typ eine metastabile Modifikation annimmt, deren Stabilität noch über der einiger zuvor gerechneter Strukturvarianten wie Anatas und Rutil liegt. Weitere Untersuchungen der elektronischen Eigenschaften der neuen Phase sowie der Unterschiede zwischen den theoretischen Methoden finden derzeit statt.

Abbildung 5 zeigt die $\text{Ta}(\text{O,N})_6$ -Oktaeder mit den Atomkoordinaten, die in Tabelle 1 angegeben sind. Die mittleren Atomabstände sind bei allen Berechnungen für das $\text{Ta1}(\text{O,N})_6$ -Oktaeder wegen der höheren Koordinationszahl der Anionen geringfügig größer. Diese Tendenz ist auch bei $\text{VO}_2(B)$ und $\text{TiO}_2(B)$ zu beobachten.

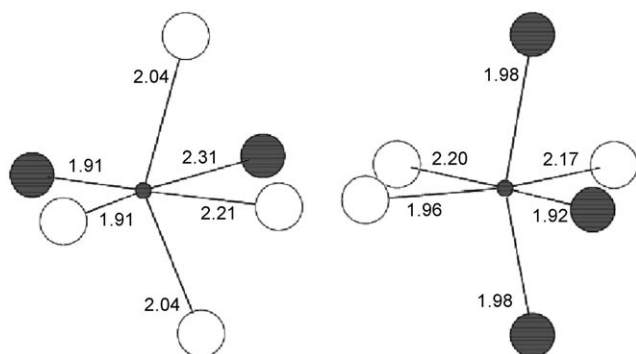


Abbildung 5. Optimierte Ta-O- und Ta-N-Abstände [Å] für Ta1 (links) und Ta2 (rechts). ●: O, ●: Ta, ○: N.

In Abbildung 4 sind die relativen Energien der verschiedenen Anionen-Verteilungen im Vergleich zum stabilsten Baddeleyit-Typ und anderen typischen AX_2 -Strukturen angegeben. Wie bereits erwähnt, besetzt Sauerstoff bevorzugt die zweifach koordinierte und Stickstoff die vierfach koordinierte Anionenlage. Die dreifach koordinierte Lage wird gleichmäßig von Sauerstoff und Stickstoff besetzt. Dies ist in guter Übereinstimmung mit der 2. Paulingschen Regel.^[16]

Ein Vergleich mit anderen möglichen Modifikationen von TaON zeigt, dass der Baddeleyit-Typ stabiler als der $\text{VO}_2(B)$ -Typ ist. Dieser wiederum wird gegenüber den durchaus wahrscheinlichen und häufig anzutreffenden Strukturtypen Anatas, Rutil oder Fluorit bevorzugt. Die neue TaON-Modifikation mit $\text{VO}_2(B)$ -Struktur hat eine berechnete Dichte von 8.6 g cm^{-3} , wohingegen die Dichte von β -TaON

11.0 g cm^{-3} beträgt. Folglich kann γ -TaON nicht unter hohem Druck hergestellt werden. Die geringere Dichte von γ -TaON ergibt sich hauptsächlich aus den Hohlräumen zwischen den dicht gepackten Oktaederschichten. An dieser Stelle sei auf die Ostwald-Volmer-Regel hingewiesen, nach der metastabile Modifikationen, die unter milden Reaktionsbedingungen (niedrige Temperaturen) hergestellt werden, sich durch geringere Dichten auszeichnen und sich bei höheren Temperaturen zu stabilen Modifikationen mit höheren Dichten umwandeln.^[17] Dies wurde durch temperaturabhängige In-situ-Beugungsexperimente bestätigt (Abbildung 1). Das Hochtemperaturverhalten von γ -TaON ähnelt dem von $\text{VO}_2(B)$, einer metastabilen Modifikation von VO_2 , die bei $400\text{--}500^\circ\text{C}$ eine Phasenumwandlung zu $\text{VO}_2(R)$ mit tetragonaler Rutil-Struktur zeigt.^[8] Auch $\text{TiO}_2(B)$ konnte als metastabile Modifikation unter milden Reaktionsbedingungen hergestellt werden.^[9]

Experimentelles

Für die Ammonolyse-Reaktionen wurde ein herkömmlicher Rohr-Ofen mit Korundrohr (Innendurchmesser 50 mm) verwendet. Die Einstellung des Volumenstroms des Ammoniakgases (3.8, Messer-Griesheim) erfolgte über ein Nadelventil. 200 mg Tantaloxid (β - Ta_2O_5 , 99,99 %, Sigma-Aldrich) wurden in einem Korundschiffchen im Ofen platziert und 1–10 Stunden bei $600\text{--}1000^\circ\text{C}$ umgesetzt.

Die erhaltenen Pulver wurden mit Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD, Siemens D5000) mit $\text{Cu}_{K\alpha 1}$ -Strahlung ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$) und In-situ-Hochtemperatur-XRD (STOE STADI-P, Graphit-Ofen) mit $\text{Mo}_{K\alpha}$ -Strahlung ($\lambda = 0.7093 \text{ \AA}$) untersucht. Die Kristallstruktur wurde mit Direkten Methoden bestimmt (Programm EXPO)^[18] und nach der Rietveld-Methode verfeinert (GSAS).^[19] Die quantitative Stickstoff/Sauerstoff-Analyse erfolgte durch Heißgasextraktion (LECO TC-300/EF-300). Bei dieser Methode werden die Proben unter Helium in Graphit-Tiegeln auf ca. 2700°C erhitzt. Der Sauerstoffgehalt wird in Form von CO_2 über IR-Spektroskopie bestimmt, der Stickstoffgehalt als N_2 in einer Wärmeleitfähigkeitszelle.

Quantenchemische Rechnungen wurden mit dem Kristallorbital-Programm CRYSTAL03^[20] und dem auf ebenen Wellen basierenden VASP-Paket^[21] durchgeführt. Detaillierte Angaben zu den Basissätzen und den Parametrisierungen finden sich in unserer früheren Studie über TaON.^[22] Auf der Grundlage der dort gewonnenen Erfahrungen wurden zwei quantenchemische Methoden gewählt: Die Hartree-Fock/Dichtefunktionaltheorie-Hybridmethode PW1PW,^[23] die in CRYSTAL03 realisiert ist, sowie die reine Dichtefunktionaltheorie unter Verwendung eines PBE-GGA-Funktional, die in VASP implementiert ist.^[24] In den Rechnungen mit ebenen Wellen wurden die inneren Elektronen entweder durch ultraweiche Pseu-

dopotentiale (USPP) oder durch projector-augmented waves (PAW)^[25] beschrieben.

Eingegangen am 24. Oktober 2006,
veränderte Fassung am 22. Januar 2007
Online veröffentlicht am 13. März 2007

Stichwörter: Dichtefunktionalrechnungen · Metastabile Verbindungen · Polymorphie · Strukturaufklärung · Tantaloxidnitrid

- [1] M. Jansen, H. P. Letschert, *Nature* **2000**, 404, 980–982.
- [2] E. Guenther, M. Jansen, *Mater. Res. Bull.* **2001**, 36, 1399–1405.
- [3] M. Hara, T. Takata, J. N. Kondo, K. Domen, *Catal. Today* **2004**, 90, 313–317.
- [4] G. Brauer, J. Weidlein, *Angew. Chem.* **1965**, 77, 913; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1965**, 4, 875.
- [5] D. Armytage, B. E. F. Fender, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1974**, 30, 809–812.
- [6] Yu. A. Buslaev, G. M. Safronov, V. I. Pachomov, M. A. Glushkova, V. P. Repko, M. M. Ershova, A. N. Zhukov, T. A. Zhdanova, *Izv. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mater.* **1969**, 5, 45–48.
- [7] M.-W. Lumey, R. Dronskowski, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 2173–2179.
- [8] F. Theobald, R. Cabala, J. Bernard, *J. Solid State Chem.* **1976**, 17, 431–438.
- [9] R. Marchand, L. Brohan, M. Tournoux, *Mater. Res. Bull.* **1980**, 15, 1129–1133.
- [10] B. F. Pedersen, *Acta Chem. Scand.* **1962**, 16, 421–430.
- [11] B. Morosin, A. Rosenzweig, *Acta Crystallogr.* **1965**, 18, 874–879.
- [12] M. Harder, H. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1979**, 456, 99–105.
- [13] U. Lehmann, H. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, 471, 85–88.
- [14] O. Harneit, H. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 596, 107–110.
- [15] J. Muller, J. C. Joubert, M. Marezio, *J. Solid State Chem.* **1979**, 27, 191–199.
- [16] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **1929**, 51, 1010–1026.
- [17] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Aufl., de Gruyter, Berlin, **1995**, S. 543.
- [18] A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, B. Carrozzini, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Rizzi, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, 32, 339–340.
- [19] A. C. Larson, R. B. von Dreele, General Structure Analysis System, Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86–748, **1990**.
- [20] V. R. Saunders, R. Dovesi, C. Roetti, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, N. M. Harrison, *CRYSTAL03 Users Manual*, University of Torino, **2003**; <http://www.crystal.unito.it>.
- [21] G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* **1993**, 47, 558–561; G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* **1994**, 49, 14251–14269; G. Kresse, J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* **1996**, 6, 15–50; G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **1996**, 54, 11169–11186.
- [22] T. Bredow, M.-W. Lumey, R. Dronskowski, H. Schilling, J. Pickardt, M. Lerch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 1157–1162.
- [23] T. Bredow, A. R. Gerson, *Phys. Rev. B* **2000**, 61, 5194–5201.
- [24] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865–3868.
- [25] P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **1994**, 50, 17953–17979; G. Kresse, J. Joubert, *Phys. Rev. B* **1999**, 59, 1758–1775.