

DAS SYSTEM  $\text{KNbO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$

R. Blachnik und E. Irle

FB 5, ANORGANISCHE CHEMIE, UNIVERSITÄT OSNABRÜCK,  
BARBARASTR. 7, 4500 OSNABRÜCK

The  $\text{KNbO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$  system was studied by thermal analysis, dilatometry and X-ray techniques. Eight ternary compounds were found in the range from 0 to 50 mol%  $\text{K}_2\text{O}$ . Only  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  was found to melt congruently, the other compounds decomposed peritectically. For the two ternary compounds with the highest percentage of niobium high-temperature phases were observed which were formed only above 1273 and 1551<sup>o</sup>, respectively. Three of the compounds studied transformed into their high temperature modifications on heating.

Einleitung

Eine der ersten Untersuchungen des Systems  $\text{KNbO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$  wurde von A. Reisman und F. Holtzberg durchgeführt [1]. Sie fanden nach DTA- und mikroskopischen Messungen abgeschreckter Proben oberhalb von 973 K fünf ternäre Verbindungen bei ca. 12, 25, 40, 50 und 75 Mol-%  $\text{K}_2\text{O}$ . Die Verbindungen  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  und  $\text{K}_3\text{NbO}_4$  schmelzen kongruent bei 1436 bzw. 1223 K, die anderen drei zersetzen sich peritektisch bei 1552 /ca. 12 Mol-%  $\text{K}_2\text{O}$ /, 1507 /25 Mol-%  $\text{K}_2\text{O}$ / oder 1312 K /50 Mol-%  $\text{K}_2\text{O}$ /. Die genaue Zusammensetzung der Verbindung bei 12

Mol-%  $\text{K}_2\text{O}$  war den Autoren nicht bekannt. Nach Guerchais [2] bilden sich im System  $\text{KNbO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$  zwischen 673 und 1073 K nur zwei ternäre Verbindungen  $\text{KNb}_3\text{O}_8$  und  $\text{KNbO}_3$ , während bei Temperaturen von 1073 bis 1223 K außerdem noch  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  und  $\text{K}_2\text{Nb}_8\text{O}_{21}$  beobachtet werden. Weitere Erhöhung der Temperatur

führt zur Bildung einer zusätzlichen Verbindung unbekannter Zusammensetzung. P. Appendino et al. [3] fanden im Jahre 1976 oberhalb 1073 K drei weitere Verbindungen bei 7.69, 30.77 und 33.33 Mol-%  $\text{K}_2\text{O}$ :  $\text{K}_2\text{Nb}_{24}\text{O}_{61}$  zersetzt sich peritektoid bei 1483 K, die anderen zwei neu gefundenen Substanzen peritektisch bei 1407 bzw. 1393 K. Die Zusammensetzung der Verbindung bei ca. 12 Mol-%  $\text{K}_2\text{O}$  wurde zu 11.11 Mol-%  $\text{K}_2\text{O}$  und 88.89 Mol-%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  bestimmt.  $\text{K}_2\text{Nb}_{16}\text{O}_{41}$  bildet sich allerdings erst bei Temperaturen oberhalb 1483 K, d.h. oberhalb der Zersetzung von  $\text{K}_2\text{Nb}_{24}\text{O}_{61}$ .

Die folgenden Untersuchungen betrafen vor allem die Bestimmung der Kristallstruktur und der Zusammensetzung der Kristalle. M. Lundberg und M. Sundberg [4] bestimmten die Kristallstruktur und die Zusammensetzung mit Hilfe hochauflösender Elektronenmikroskopie und röntgenographischer Methoden. Die niobreichste ternäre Verbindung hat eine Zusammensetzung von 7.14 Mol-%  $\text{K}_2\text{O}$  und 92.86 Mol-%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  und entspricht damit der aus dem  $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{O}$  System bekannten Verbindung  $\text{NaNb}_{13}\text{O}_{33}$ . Die Zusammensetzung der anderen Hochtemperaturphase wurde zu 12.5 Mol-%  $\text{K}_2\text{O}$  und 87.5 Mol-%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  bestimmt. Die dritte untersuchte Verbindung liegt bei 34.64 Mol-%  $\text{K}_2\text{O}$  und 65.36 Mol-%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Außerdem stellten die Autoren fest, daß sich  $\text{KNb}_3\text{O}_8$  oberhalb von 1323 K aus der orthorhombischen in eine tetragonale Form umwandelt. Nach G. D. Fallon et al. [5] kristallisiert die Verbindung bei ca. 30 Mol-%  $\text{K}_2\text{O}$  mit einer Zusammensetzung von 30 Mol-%  $\text{K}_2\text{O}$  und 70 Mol-%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  und nicht, wie die Messungen von P. Appendino et al. ergaben, bei 30.77 Mol-%  $\text{K}_2\text{O}$ .

### Experimentelles

Die Herstellung der Proben erfolgte durch festkörperchemische Methoden. Ausgangsmaterialien waren das Carbonat des Alkalimetalls Kalium ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) und das Oxid des fünfwertigen Niobs ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ).

Die Präparation verlief immer nach folgendem Schema:

- 1) Einwiegen, Mischen und Mörsern der Proben.

- 2) Pressen der Proben zu Tabletten mit Hilfe eines Flußmittels (Preßdruck  $4\text{-}5 \cdot 10^8$  Pa).
- 3) Erhitzen der Proben in offenen Platin-Tiegeln über den Zersetzungspunkt der Carbonate und anschließendes Tempern über mehrere Tage.
- 4) Nach dem Abkühlen wurden die Tabletten erneut gemorsernt, wiederum mit Flußmittel zu Tabletten gepreßt und langsam über den Zersetzungspunkt des Flußmittels erhitzt.
- 5) Tempern der Proben bei verschiedenen Temperaturen in offenen Platin-Tiegeln über mehrere Wochen, damit sich das thermische Gleichgewicht einstellen konnte.

Die Bestimmung der Phasenabfolgen erfolgte mit röntgenographischen Methoden. Die Phasenumwandlungen wurden mit Differenzthermoanalyse, Differential-Scanning-Calorimetrie, Dilatometrie und Röntgenheizaufnahmen ermittelt.

Dazu wurde von uns eine neue Hochtemperatur-DTA entwickelt, mit der es möglich ist zwei Proben gleichzeitig zu untersuchen. Die max. Temperatur beträgt 1873 K. Der schematische Aufbau einer Meßzelle ist in Abbildung 1 dargestellt.

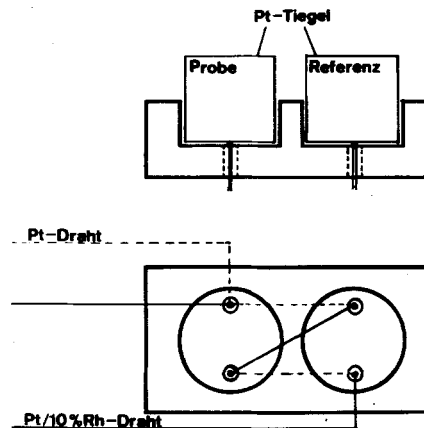


Abb. 1: Schematischer Aufbau der Hochtemperatur-Meßzelle.

Neben den DTA- und DSC-Messungen erwies sich vor allem die Dilatometrie als sehr hilfreich bei der Bestimmung der Phasenumwandlungen.

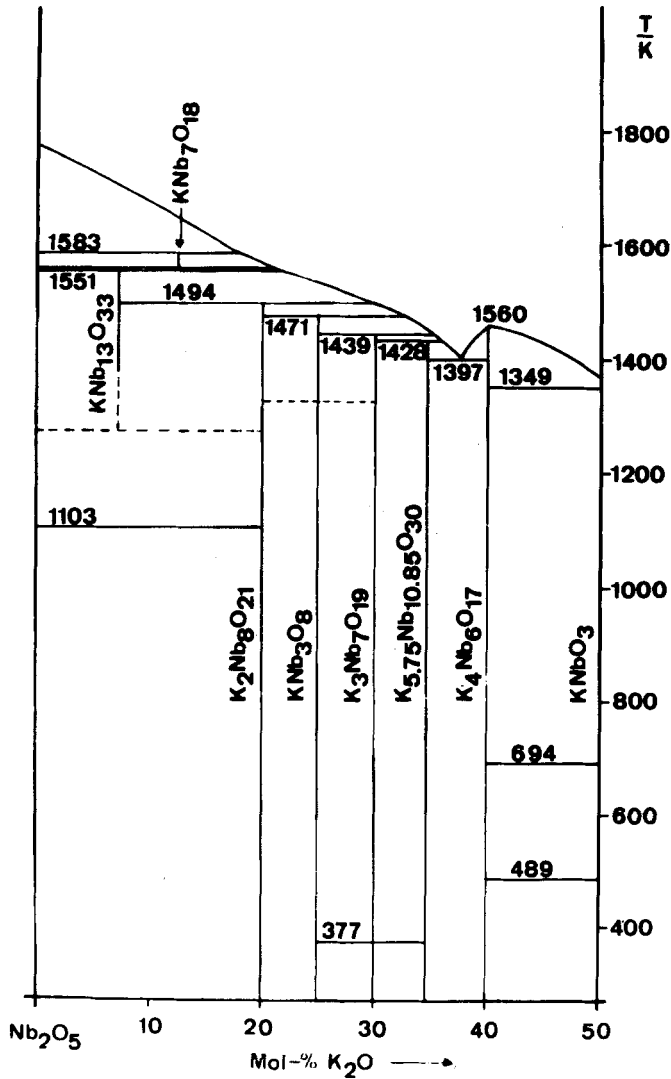
### Ergebnisse

Nach unseren Untersuchungen gibt es im System  $\text{KNbO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$  (Abb. 2) acht ternäre Verbindungen. Nur die Verbindung  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  schmilzt kongruent, alle anderen zersetzen sich peritektisch.

Bei den Verbindungen  $\text{KNb}_{13}\text{O}_{33}$  und  $\text{KNb}_7\text{O}_{18}$  handelt es sich um Hochtemperaturphasen, die sich oberhalb 1273 bzw. 1551 K bilden. Die Peritektikalen dieser Verbindungen liegen bei 1551 und 1583 K. Die weiteren Verbindungen sind schon bei Raumtemperatur stabil. Die Zersetzungstemperatur von  $\text{K}_2\text{Nb}_8\text{O}_{21}$  liegt bei 1494 K. Über diese Verbindung lagen bis jetzt noch keine kristallographischen Daten vor. Sie kristallisiert orthorhombisch. Mit Hilfe der Programme ITO [6] und LSUCR [7] konnten die Gitterkonstanten zu  $a = 1532.0$ ,  $b = 2076.4$  und  $c = 1260.8$  pm bestimmt werden. Eine genauere Analyse müßte an Einkristallen durchgeführt werden.

$\text{KNb}_3\text{O}_8$  zersetzt sich peritektisch bei 1471 K in  $\text{K}_2\text{Nb}_8\text{O}_{21}$  und Schmelze. Die Verbindung existiert in zwei Modifikationen. Die orthorhombische Tieftemperaturform wandelt sich oberhalb 1323 K in die tetragonale Hochtemperaturmodifikation um. Allerdings konnte die genaue Umwandlungstemperatur weder mit Differenzthermoanalyse noch mit Dilatometrie bestimmt werden, da der Übergang von der Tieftemperatur- in die Hochtemperaturform sehr langsam verläuft. Von 1323 bzw. 1373 K abgeschreckte Proben zeigen jedoch zusätzliche Linien, die der Hochtemperaturmodifikation zugeordnet werden können.

$\text{K}_3\text{Nb}_7\text{O}_{19}$  zersetzt sich peritektisch bei 1439 K in  $\text{KNb}_3\text{O}_8$  und Schmelze. Auch diese Verbindung hat eine Phasenumwandlung, allerdings bei tieferer Temperatur ( $T = 377$  K). Die Umwandlung ist, wie Dilatometer-Messungen zeigen, reversibel, d.h. beim langsamen Abkühlen entsteht wieder die Tieftemperaturmodifikation.

Abb. 2: Das System  $\text{KNbO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ .

Nach Einkristalluntersuchungen liegt die nächste  $\text{K}_2\text{O}$ -reichere Verbindung ( $\text{K}_{5.75}\text{Nb}_{10.85}\text{O}_{30}$ ) bei 34.61 Mol-%  $\text{K}_2\text{O}$ . Auch unsere Messungen bestätigen dies, da bei Proben, die einer Zusammensetzung  $\text{K}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$  (33.33 Mol-%  $\text{K}_2\text{O}$ ) entsprechen, dilatometrisch noch die Umwandlung von  $\text{K}_3\text{Nb}_7\text{O}_{19}$  nachzuweisen ist.  $\text{K}_{5.75}\text{Nb}_{10.85}\text{O}_{30}$  zersetzt sich ebenfalls peritektisch bei 1428 K in  $\text{K}_3\text{Nb}_7\text{O}_{19}$  und Schmelze.

Weitere Erhöhung des  $\text{K}_2\text{O}$ -Gehaltes führt zur Bildung von  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ . Diese sehr hygroskopische Substanz [8-10] ist die einzige kongruent schmelzende Verbindung im System  $\text{KNbO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ . Der Schmelzpunkt ist 1560 K. Sie hat keinerlei Phasenumwandlung. Die Eutektikale zwischen  $\text{K}_{5.75}\text{Nb}_{10.85}\text{O}_{30}$  und  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  liegt bei 1397 K.

Die am besten untersuchte ternäre Verbindung in diesem System ist  $\text{KNbO}_3$  [11-16] (50 Mol-%  $\text{K}_2\text{O}$ ). Sie hat oberhalb 298 K zwei Umwandlungen. Die orthorhombische Tieftemperaturmodifikation wandelt sich bei 489 K in die tetragonale, und diese bei 694 K in die kubische Hochtemperaturform um.  $\text{KNbO}_3$  zersetzt sich peritektisch in  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  und Schmelze.

Diese Arbeit wurde im Rahmen des Sonderforschungsgebietes 225 "Oxidische Kristalle für elektro- und magneto-optische Anwendungen" der Universität Osnabrück durchgeführt. Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die großzügige Unterstützung.

### Literatur

- 1 A. Reisman und F. Holtzberg, J. Am. Chem. Soc., 77 (1959) 2115.
- 2 J. E. Guerschais, Bull. Soc. Chim. France, 1962 103.
- 3 P. Appendino, M. Montorsi und M. Vallino, Annali di Chim., 66 (1976) 417.
- 4 M. Lundberg und M. Sundberg, J. Sol. State Chem., 63 (1986) 216.
- 5 G. D. Fallon, B. M. Gatehouse und L. Guddat, J. Sol. State Chem., 61 (1986) 181.
- 6 J. W. Visser und P. M. de Wolf, J. Appl. Cryst., 2 (1969) 289.
- 7 Aus Programmbibliothek für Chemie, HRZ Köln.
- 8 H. Hirano und T. Fukuda, Jap. J. Appl. Phys., 7 (1968) 1413.
- 9 K. Nassau, J. W. Shiewer und J. L. Bernstein, J. Electrochem. Soc., 116 (1969) 348.

- 10 K. Nassau, J. W. Shiewer und J. L. Bernstein, Thin Film Dielectrics, Symposium on Deposited Dielectric Thin Films, Montreal, Canada (7-11.10.1968).
- 11 A. W. Hewat, J. Phys. C: Sol. State Phys., 6 (1973) 2559.
- 12 M. Lamberg und R. Comes, Sol. State Com., 7 (1969) 305.
- 13 M. P. Fontana und C. Razetti, Sol. State Com., 17 (1975) 377.
- 14 G. Metrat, Ferroelectrics, 26 (1980) 801.
- 15 M. D. Fontana, G. Metrat J. L. Sevoin und F. Gervais, J. Phys. C: Sol. State Phys., 16 (1984) 483.
- 16 M. D. Fontana und G. E. Kugel, Proc. Sixth Interp. Meet. Ferroelect., Kobe 1985, Jap. J. Appl. Phys., 24, Suppl. 24-2 (1985) 223.

**Zusammenfassung** - Das System  $\text{KNbO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$  wurde mit thermoanalytischen, dilatometrischen und röntgenographischen Methoden neu untersucht. Acht ternäre Verbindungen werden im Bereich von 0-50 Mol-%  $\text{K}_2\text{O}$  gefunden. Nur  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  schmilzt kongruent, alle anderen zersetzen sich peritektisch. Bei den beiden niobreichsten ternären Verbindungen handelt es sich um Hochtemperaturphasen, die sich erst oberhalb 1273 bzw. 1551 K bilden. Drei der acht Verbindungen wandeln sich mit steigender Temperatur in ihre Hochtemperaturmodifikation um.

**Резюме** - Методом термического анализа, дилатометрии и рентгенофазового анализа изучена система  $\text{KNbO}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5$ . В области содержания оксида калия от 0 до 50 мольных % было установлено восемь тройных соединений. Найдено, что только соединение  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  плавится инконгруэнтно, а остальные соединения разлагаются перитектически. Для двух тройных соединений с высшим содержанием ниобия наблюдали образование высокотемпературных фаз выше 1273 и 1551°. Из восьми изученных соединений три соединения при нагревании превращаются в свои высокотемпературные модификации.