

DAS TERNÄRE SYSTEM $\text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Li}_2\text{O} - \text{Sc}_2\text{O}_3$

A. Baumgarte und R. Blachnik

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

An isothermal section was investigated in the system $\text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Li}_2\text{O} - \text{Sc}_2\text{O}_3$. The new compound $\text{Li}_{0.5}\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ was found. The x-ray reflection pattern could be indexed with the assumption of an orthorhombic lattice with the parameters of $a=1433.6(2)$ pm, $b=572.96(6)$ pm, $c=505.76(4)$ pm.

The LiNbO_3 -homogeneity range was determined at 1453 K. It extends from the binary $\text{Li}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5$ to 5 mole-% Sc_2O_3 in the ternary system. The variation of the lattice constants of LiNbO_3 was measured in the homogeneity range. The volume of the unit cell increases with increasing content of Sc_2O_3 .

Einleitung

In den letzten Jahren hat das Interesse an piezoelektrischen und elektrooptisch aktiven Materialien für die Unterhaltungs-, Radar- und Nachrichtentechnik immer stärker zugenommen. Das auf diesem Gebiet am meisten untersuchte Material ist LiNbO_3 . Eine Übersicht über die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Lithiumniobats gab RÄUBER [1].

Zunehmend wurde versucht durch Dotieren mit unterschiedlichen Ionen die Eigenschaften von Lithiumniobat gezielt zu ändern. Bis heute sind jedoch für die meisten Oxide die Löslichkeitsgrenzen in LiNbO_3 unbekannt. Nur GRABMAIER et al. [2] haben die Löslichkeit von Magnesiumoxid in Abhängigkeit vom $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Li}_2\text{O}$ -Verhältnis festgelegt. NASSAU [3] und SIROTA et al. [4] untersuchten Eigenschaften von scandiumdotiertem Lithiumniobat, ohne dass der Löslichkeitsbereich bestimmt worden wäre.

Das Ziel dieser Arbeit war im ternären System $\text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Li}_2\text{O} - \text{Sc}_2\text{O}_3$ die Gleichgewichtslinien und die Löslichkeitsgrenzen von Scandiumoxid in LiNbO_3 zu bestimmen.

Experimentelles

Die Röntgenpulveraufnahmen wurden mit einer Vertikal-Guinier-Kamera 620 (Huber) mit $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung ($\lambda = 154.056$ pm) sowie einem Pulverdiffraktometer vom Typ 'Automated Diffraktometer System' der Firma Stoe angefertigt. Die Auswertung der Pulverdaten erfolgte mit Hilfe der Computerprogramme ITO [5] und LSUCR [6]. Die LiNbO_3 -Gitterkonstanten wurden aus mit α -Quarz korrigierten Diffraktometeraufnahmen im Winkelbereich von $2\theta = 30^\circ - 65^\circ$ berechnet.

Es wurden ca. 70 Sinterproben zur Untersuchung des isothermen Schnittes und nochmals ca. 70 Proben für die Untersuchungen des LiNbO_3 -Mischkristallbereiches hergestellt. Die Ausgangsreagenzien waren

Niobpentoxid	Nb_2O_5	optical grade,	Starck
Lithiumcarbonat	Li_2CO_3	zur Analyse,	Merck
Scandiumoxid	Sc_2O_3	99.9%,	Auer Remy.

Proben im ternären System wurden auf einer Analysenwaage aus den Ausgangskomponenten mit einer Genauigkeit von $m = \pm 0.1$ mg eingewogen, gut vermischt und anschliessend zu Pillen gepresst. Der Pressdruck lag zwischen $p = 5 \cdot 10^8$ Pa und $p = 7.5 \cdot 10^8$ Pa. Um die Pressfähigkeit und die Festigkeit der ungebrannten Pillen zu verbessern, wurde den Pulvern einige Tropfen Polyetherdiol mit einem mittleren Molekulargewicht von $M = 400 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ zugegeben. Die Pillen wurden in Platintiegel gelegt und im Ofen 1 Stunde bei 1273 K gebrannt. Oberhalb von 873 K zersetzte sich das Lithiumcarbonat in Lithiumoxid und Kohlendioxid. Es wurde eine kleine Aufheizrate von $10 \text{ K} \cdot \text{h}^{-1}$ gewählt, damit das entweichende Kohlendioxid die Pille nicht zerstörte oder sogar Probensubstanz aus dem Tiegel schleuderte. Anschliessend wurden die gebrannten Pillen im Achatmörser zerkleinert, wieder mit Flussmittel versetzt und gepresst. Um die Festkörperreaktion zu vervollständigen, wurden die Proben des LiNbO_3 -Mischkristallbereiches 48 Stunden bei 1453 K getempert und die Proben auf dem isothermen Schnitt 48 Stunden bei 1273 K. Danach wurden sie an der Luft auf Raumtemperatur abgeschreckt.

Ergebnisse

Anhand einiger Vorproben und der Daten der Randverbindungen wurde die Temperatur des isothermen Schnittes mit 1273 K so gewählt, dass noch keine Schmelzgleichgewichte vorlagen. Eine neue ternäre Verbindung mit der Zusammensetzung $\text{Li}_{0.5}\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ wurde gefunden. Alle Proben wurden röntgenographisch analysiert. Die Pfeile in Abb. 1 zeigen auf die in den Proben nachgewiesenen Verbindungen, die Länge der Pfeile gibt etwa die Intensität des Reflexmusters an. Anhand dieser Darstellung konnte die Einteilung des isothermen Schnittes in

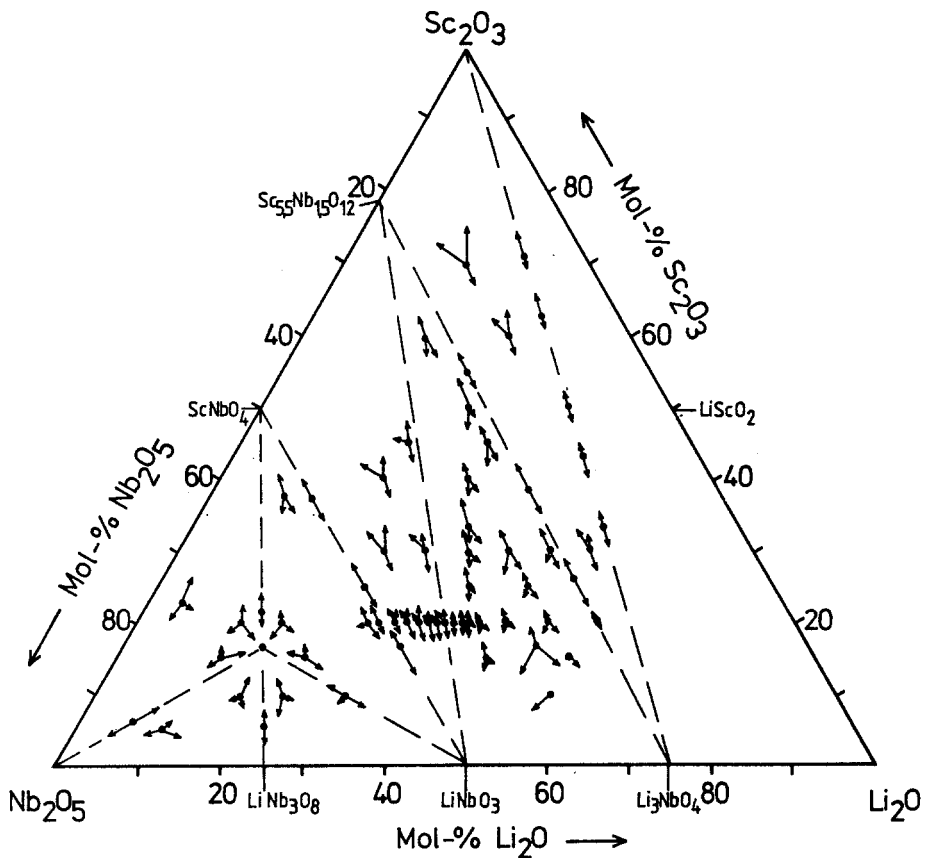


Abb. 1 Darstellung der nachgewiesenen Verbindungen

die Phasenräume leicht erfolgen (Abb.2). Für Proben im Teilsystem $\text{ScNbO}_4\text{-LiNbO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ ist die Temperzeit auf ca. 300 Stunden verlängert worden, um das Gleichgewicht einzustellen.

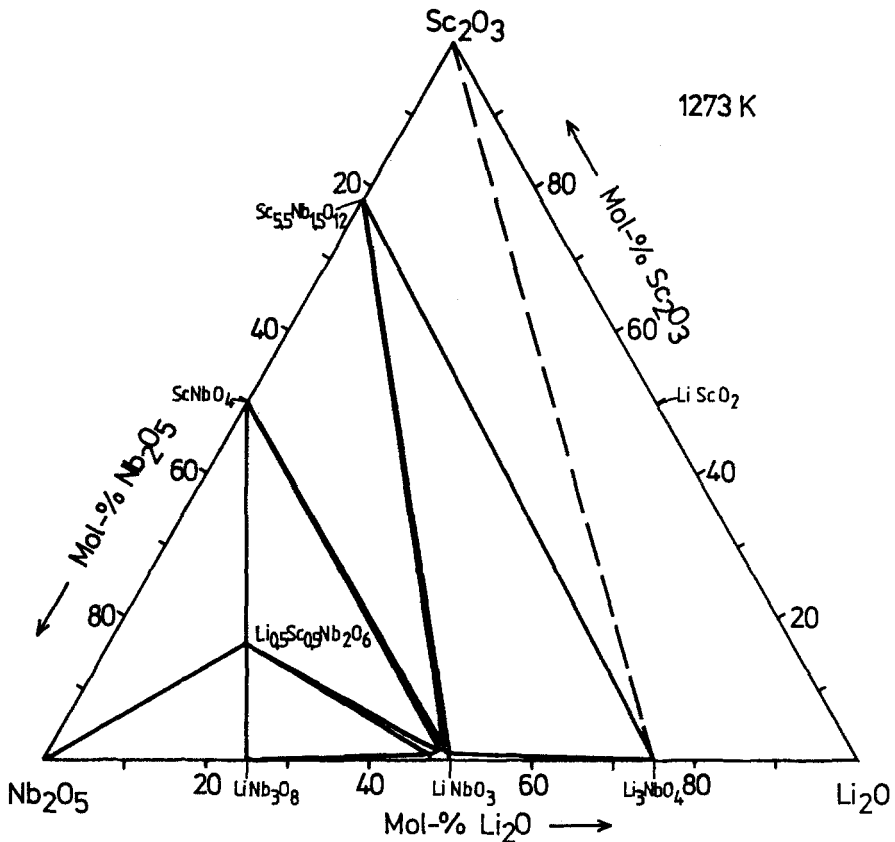


Abb. 2 Gleichgewichte im isothermen Schnitt bei 1273 K.

Im Teilsystem $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-Li}_3\text{NbO}_4\text{-Li}_2\text{O}$ konnten keine Gleichgewichtslinien festgelegt werden, da sich sowohl durch Abdampfen von Li_2O als auch durch Reaktion von Li_2O mit dem Tiegelmaterial zu Li_2PtO_3 die Zusammensetzungen der Proben änderten.

Für die Verbindung $\text{Li}_{0.5}\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ wurde aus einer mit α -Quarz korrigierten Diffraktometeraufnahme eine orthorhombische Elementarzelle ermittelt. Ihre Gitterkonstanten sind $a = 1433.6(2)$ pm, $b = 572.96(6)$ pm, $c = 505.76(4)$ pm.

Die Abb. 3 zeigt die Umgebung von LiNbO_3 auf dem isothermen Schnitt $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Li}_2\text{O-Sc}_2\text{O}_3$ bei 1453 K. Bei dieser Temperatur dehnt sich im Randsystem $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Li}_2\text{O}$ der Mischkristallbereich am weitesten aus [7]. In Proben auf der Li_2O -reichen Seite lag Schmelze vor. Sie sind in Abb.3 mit S gekennzeichnet. Die in den Proben nachgewiesenen Verbindungen sind durch die in der Abb.3 erläuterten Symbole dargestellt.

Die grösste Breite besitzt der LiNbO_3 -Mischkristall im Randsystem $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Li}_2\text{O}$ zwischen 44 und 51 Mol-% Li_2O . Mit zunehmendem Sc_2O_3 -Gehalt wird der Mischkristallbereich schmaler. Er erstreckt sich bis zu etwa 5 Mol-% Sc_2O_3 ins ternäre System. Im Bereich des grössten Sc_2O_3 -Gehaltes beträgt der

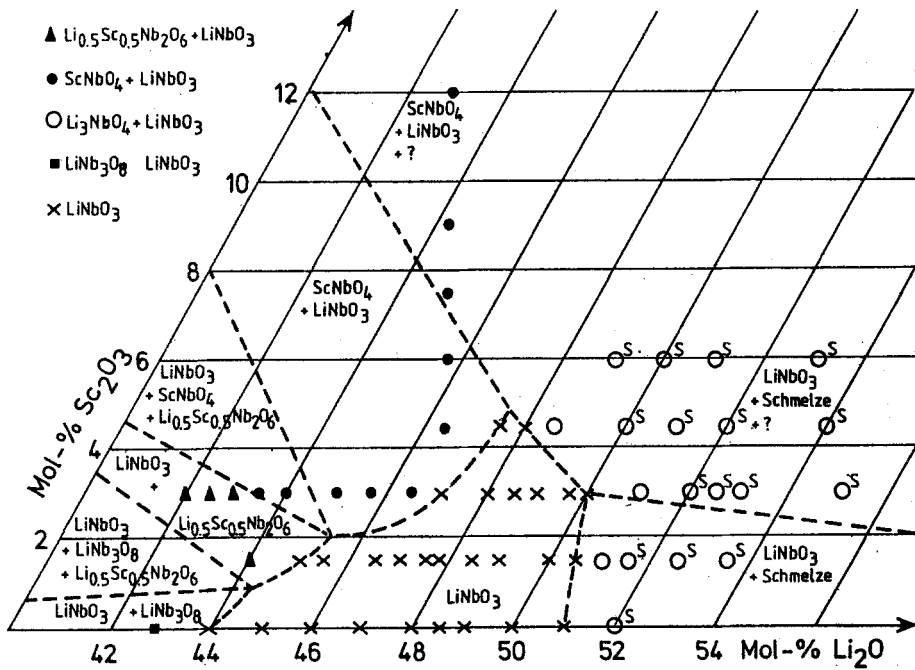


Abb. 3 Der LiNbO_3 -Mischkristallbereich bei 1453 K

Li_2O -Gehalt des Mischkristalls etwa 47.5 Mol-%. Die auf dem Rand $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Li}_2\text{O}$ ermittelten Gitterkonstanten des Mischkristalls sind in Abb.4 graphisch dargestellt. Die Fehlerbalken der Gitterkonstanten geben die Standardabweichungen an. Die beiden Gitterkonstanten a und c nehmen im Homogenitätsbereich mit zunehmenden Li_2O -Gehalt ab.

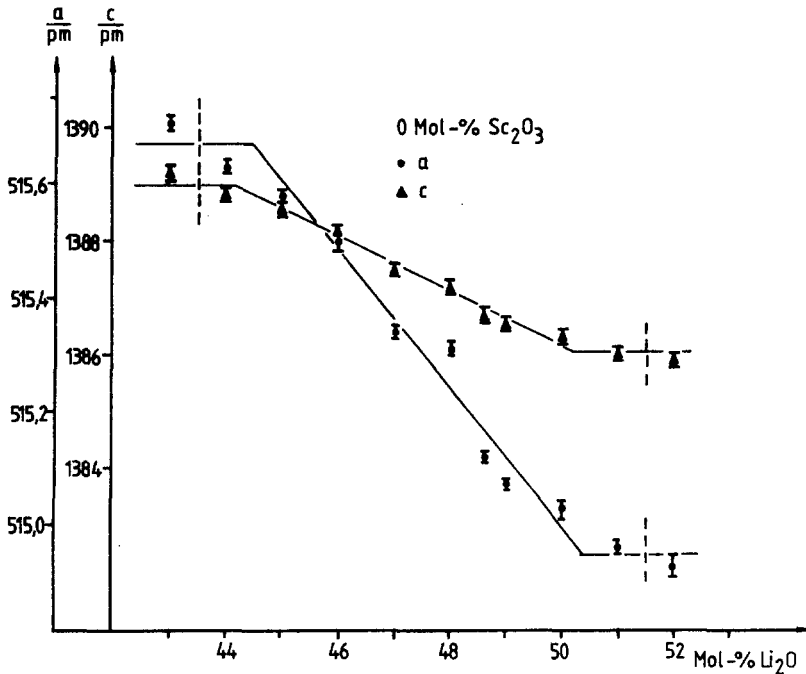


Abb. 4 LiNbO_3 -Gitterkonstanten in Abhängigkeit des Li_2O -Gehaltes.

Die Gitterkonstanten der Proben mit 1.5 und 3 Mol-% Sc_2O_3 sind in Abb.5 und 6 wiedergegeben. In den Abbildungen ist die röntgenographisch gefundene Grenze des Mischkristallbereiches gestrichelt eingezeichnet. Ausserhalb dieses Bereiches sind die Proben röntgenographisch mehrphasig. Die Änderungen der Gitterkonstanten in den Zweiphasengebieten müssten anhand der Konoden des ternären Systems diskutiert werden, da noch keine Mikrosondenuntersuchungen zur quantitativen Analyse der Mischkristallzusammensetzungen vorliegen, wird hierauf nicht eingegangen.

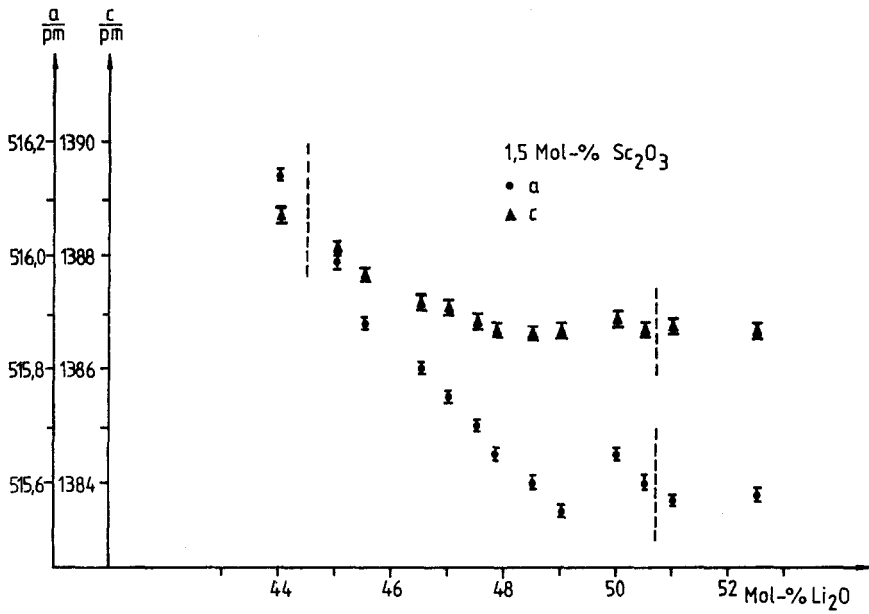


Abb. 5 LiNbO_3 -Gitterkonstanten in Abhängigkeit des Li_2O -Gehaltes mit 1.5 Mol-% Sc_2O_3 .

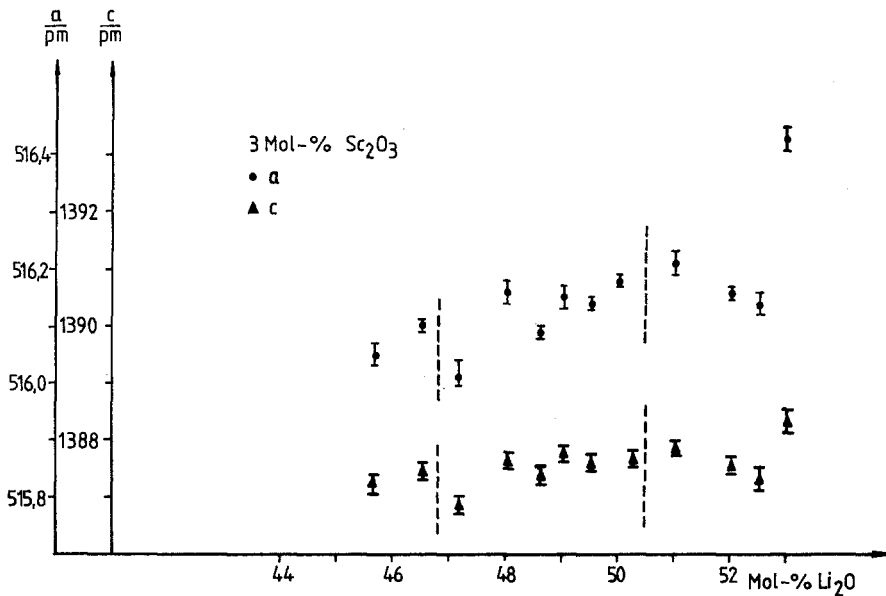


Abb. 6 LiNbO_3 -Gitterkonstanten in Abhängigkeit des Li_2O -Gehaltes mit 3 Mol-% Sc_2O_3 .

Diskussion

Die Dreiphasenräume können als sicher angesehen werden. Die Zweiphasengleichgewichte, ausgenommen die mit der Verbindung LiNbO_3 , werden als Gleichgewichtslinien angenommen, da bei keiner weiteren Randverbindung eine Löslichkeit bekannt ist und Änderungen der Gitterkonstanten nicht beobachtet wurden. Die Einphasengleichgewichte der Verbindungen $\text{Li}_{0.5}\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ und LiNbO_3 und die Zweiphasengleichgewichte mit der Verbindung LiNbO_3 sind auf ihre Ausdehnung im isothermen Schnitt bei 1273 K noch nicht untersucht worden.

Es kann angenommen werden, dass sich Li_3NbO_4 bei längerem Tempern bei 1273 K unter Verflüchtigung von Li_2O zersetzt. Dieses ist daran zu erkennen, dass in Proben auf dem Schnitt $\text{Sc}_2\text{O}_3 - \text{Li}_3\text{NbO}_4$ nach längerem Tempern $\text{Sc}_{5.5}\text{Nb}_{1.5}\text{O}_{12}$ vorlag.

Eine kurze Überprüfung der Randsysteme bei 1273 K ergab, dass sich die bekannten Verbindungen Sc_3NbO_7 [8], $\text{ScNb}_{11}\text{O}_{29}$ [9], und $\text{Li}_2\text{Nb}_{28}\text{O}_{71}$ [10] erst bei höheren Temperaturen bilden.

Die Verbindung $\text{Li}_{0.5}\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ hat ähnliche Gitterkonstanten wie die von N.F.FEDOROV et al. [11] gefundene Verbindung $\text{Na}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ mit $a=1450(2)$ pm, $b=582(2)$ pm, $c=527(1)$ pm.

Der gestrichelte Bereich in Abb.3 stellt das röntgenographisch ermittelte Einphasengebiet dar. Bei 1453 K erstreckt sich das Einphasengebiet von 44-51 Mol-% Li_2O . Der Mischkristall bildet mit den Verbindungen LiNb_3O_8 , $\text{Li}_{0.5}\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$, und ScNbO_4 Zweiphasengebiete. Ein Zweiphasengleichgewicht mit der Verbindung $\text{Sc}_{5.5}\text{Nb}_{1.5}\text{O}_{12}$, entsprechend dem bei 1273 K existierenden, wurde nicht gefunden. Auf dem Rand $\text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Li}_2\text{O}$ zeigen die Gitterkonstanten im Homogenitätsbereich der Verbindung LiNbO_3 etwa die gleichen Änderungen, wie sie von LERNER et al. [12] gemessen worden sind. Den Homogenitätsbereich bei 1.5 Mol-% Sc_2O_3 fanden wir zwischen 45 - 50.5 Mol-% Li_2O . Die Proben mit 3 Mol-% Sc_2O_3 zeigten keine signifikanten Änderungen mehr.

Diese Arbeit wurde im Rahmen des Sonderforschungsbereiches 225 "Oxidische Kristalle für elektro- und magnetooptische

Anwendungen" der Universität Osnabrück durchgeführt. Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die grosszügige Unterstützung, der Fa. Starck (Goslar) für eine Sachspende.

Literaturverzeichnis

- [1] A. Räuber
Current Topics in Material Science, Vol. 1 (1978),
ed. by E. Kaldis, North-Holland Publishing Company.
- [2] B.C. Grabmaier, F. Otto
Journal of Crystal Growth, 79 (1986) 682-688.
- [3] K. Nassan
Lithiumniobate - a new type of ferroelectric:
Growth, structure and properties, Ferroelectricity,
E.F. Weller, ed (Elsevier Amsterdam, 1967).
- [4] N.N. Sirota, V.P. Yarunichev, G. Gornistova
Vesti Akad.Navuk.Belarus.SSR, Ser.Fiz.Mat.Navuk,
5 (1977) 79-82.
- [5] J.W. Visser, R.M. De Wolf
J. Appl. Cryst., 2 (1969) 89.
- [6] "Least Squares Unit Cell Refinement" Programm
Programmbibliothek für die Chemie, HRZ Köln.
- [7] L.O. Svaasand, M. Eriksrud, G. Nakken
Journal of Crystal Growth, 22 (1974) 230.
- [8] H.P. Rooksby, E.A.D. White
J. Am. Ceram. Soc., 47 (1964) 94-96.
- [9] R. Ross, R. Gruehn
Referat, 26. Diskussionstagung der Arbeitsgemein-
schaft Kristallographie der Deutschen Mineralogi-
schen Gesellschaft, der Deutschen Physikalischen-
schen Gesellschaft und der Gesellschaft Deutscher
Chemiker; 30. März bis 1. April 1987 in Berlin.
- [10] A. Reismann, F. Holtzberg
J. Am. Chem. Soc., 80 (1958) 6503.
- [11] N.F. Fedorov et al.
Russ. J. Inorg. Chem., 24 (1979) 1866-68.
- [12] P. Lerner, C. Legras, J.P. Duman
Journal of Crystal Growth, 3-4 (1968) 231.

Zusammenfassung - Es wird ein isothermer Schnitt im System $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Li}_2\text{O-Sc}_2\text{O}_3$ untersucht. Dabei wurde die neue Verbindung $\text{Li}_{0,5}\text{Sc}_{0,5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ gefunden. Die Röntgenreflexionsaufnahmen ergaben unter Annahme eines orthorhombischen Gitters die Parameter $a=1433,6/2/$ pm, $b=572,96/6/$ pm und $c=505,76/4/$ pm.

Bei 1453 K wurde der LiNbO_3 -Homogenitätsbereich bestimmt, der sich vom binären System $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$ bis zu 5 mol% Sc_2O_3 im Dreikomponentensystem erstreckt. Im Homogenitätsbereich wurde die Variation der Gitterkonstanten gemessen. Das Volumen der Elementarzelle nimmt mit steigendem Sc_2O_3 -Gehalt zu.

Резюме - Изучена изотермическая часть системы $\text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Li}_2\text{O} - \text{Sc}_2\text{O}_3$, в которой было установлено новое соединение $\text{Li}_{0,5}\text{Sc}_{0,5}\text{Nb}_2\text{O}_6$. Расшифровка рентгенограммы показала, что соединение обладает орторомбической решеткой с параметрами $a=1433,6/2/$ пм, $b=572,96/6/$ пм и $c=505,76/4/$ пм. При 1453 К была определена область гомогенности LiNbO_3 , простирающаяся от двойной системы $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$ до тройной системы с содержанием оксида скандия равным 5 мольным %. В области гомогенности было измерено изменение параметров решетки. Объем элементарной ячейки увеличивается с увеличением содержания оксида скандия.