

## Untersuchungen über die Polymorphie der Verbindungen $Ln_3NbO_7$ \*

Von

**R. Collongues, Monique Perez y Jorba und G. Tilloca**

Aus dem Laboratorium für Angewandte Chemie des Festen Zustandes,  
C. E. C. M., 15, rue Georges Urbain, F-94 Vitry sur Seine, Frankreich

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 8. Juli 1971)

### *Studies of the Polymorphism of Compounds of General Formula $Ln_3NbO_7$*

In systems consisting of  $\alpha$ - $Nb_2O_5$  and the oxides of the rare earths  $Ln_2O_3$  ( $Ln = La$  to  $Dy$ ), a compound of formula  $Ln_3NbO_7$  occurs.

This compound shows polymorphous transitions, the number and temperature range for the existence of which depend on the particular lanthanide.

If  $Ln = La, Nd, Sm$ , the structure possesses orthorhombic symmetry at  $1300^\circ$ . Above this temperature a monoclinic intermediate form is observed, and in the region of the melting point a cubic fluorite-type structure—with the exception of the lanthanum compound, where this last form seems not to exist.

When  $Ln = Eu, Gd$ , only the monoclinic and cubic forms exist between  $1300^\circ$  and the melting point ( $\approx 1800^\circ C$ ).

Finally, the dysprosium compound exists only in the cubic fluorite-type phase throughout the whole temperature range.

In den aus  $\alpha$ - $Nb_2O_5$  und den Oxiden der Seltenen Erden  $Ln_2O_3$  ( $Ln = La$  bis  $Dy$ ) bestehenden Systemen tritt eine Verbindung der Formel  $Ln_3NbO_7$  auf.

Diese Verbindung zeigt polymorphe Umwandlungen; deren Anzahl und die Lage der Existenzbereiche auf der Temperaturskala hängt von dem beteiligten Lanthanid ab.

Ist  $Ln = La, Nd, Sm$ , so zeigt die Struktur bei  $1300^\circ$  orthorhombische Symmetrie. Oberhalb dieser Temperatur beobachtet man eine monokline Zwischenform und schließlich in der Nähe des Schmelzens eine kubische fluoritartige Struktur — ausgenommen bei Lanthan, bei welchem diese letztere Form nicht zu existieren scheint.

\* Herrn Prof. Dr. H. Nowotny gewidmet.

Bei  $Ln = \text{Eu, Gd}$  existieren zwischen  $1300^\circ$  und dem Schmelzpunkt ( $\approx 1800^\circ \text{C}$ ) nur die monokline und die kubische Form.

Schließlich existiert vom Dysprosium an nur die kubische fluoritartige Phase über den ganzen Temperaturbereich.

### Einleitung

In den aus  $\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5$  und den Sesquioxiden der Lanthanide  $Ln_2\text{O}_3$  ( $Ln = \text{La bis Dy}$ ) gebildeten Systemen tritt eine Verbindung der Formel  $Ln_3\text{NbO}_7$  auf.

Man könnte daran denken, diese Verbindung als  $Ln_2(Ln, \text{Nb})\text{O}_7$  zu schreiben, eine Formel, die an die Verbindungen mit Pyrochlorstruktur,  $A_2B_2O_7$  erinnert. Diese Hypothese haben 1964 *Dyer* und *White*<sup>1</sup> in ihrer Untersuchung über diese Verbindungen ausgesprochen. Nach diesen Autoren kommen — je nach dem vorliegenden Lanthanidelement — zwei Strukturgruppen in Betracht:

1. Im Bereich zwischen  $\text{La}_3\text{NbO}_7$  und  $\text{Nd}_3\text{NbO}_7$  Verbindungen mit Strukturen vom Weberittyp (Raumgruppe  $\text{Imm}2$ ).

2. Eine zweite Gruppe von Strukturen des Pyrochlorstyps, die bei den Elementen  $Ln = \text{Sm, Gd, Dy, Y, Sc}$  beobachtet wurde.

Diese Einteilung wurde mit Überlegungen über die Größe des  $Ln^{3+}$ -Ions begründet:

Für die Elemente, deren Ionenradius  $r^{3+}$  kleiner ist als  $1 \text{ \AA}$ , ist die Struktur kubisch mit Pyrochlorstyp. Sobald der Radius größer wird als der des Samariums, erleidet das Gitter eine orthorhombische Verformung, und die Struktur wird die des Weberittyps.

1966 haben *Afonskii* und *Neiman*<sup>2</sup> die Verbindung  $\text{La}_3\text{TaO}_7$  untersucht. Die Interpretation ihres *Debye*-Diagramms erfolgte auf der Grundlage einer orthorhombischen Zelle, aber eine Anzahl zusätzlicher Linien des Diagramms erfüllte nicht die Bedingungen der Gruppe  $\text{Imm}2$  der Weberitstruktur.

Schließlich schlugen 1968 *Wanklyn* und *Garton*<sup>3</sup> für die Verbindung  $\text{Nd}_3\text{NbO}_7$  reguläre, für  $\text{Gd}_3\text{NbO}_7$  hexagonale Symmetrie vor.

Wie man sieht, enthalten die älteren Ergebnisse zahlreiche Widersprüche, die uns veranlaßten, das Problem der Verbindungen  $Ln_3\text{NbO}_7$  in seiner Gesamtheit wieder aufzurollen.

#### *I. Nachweis und Untersuchung des ersten Strukturtyps der Verbindungen $Ln_3\text{NbO}_7$ ( $Ln = \text{La, Nd, Sm}$ )*

Unsere Proben wurden durch Feststoffreaktion und Glühbehandlung der entsprechenden Oxide hergestellt.

Die erste Strukturform, welche die Verbindungen  $Ln_3NbO_7$  ( $Ln = La, Nd, Sm$ ) aufweisen, wurde bei den ersten Gliedern der Lanthanidreihe ( $Ln = La, Nd, Sm$ ) um  $1300^\circ C$  beobachtet.

Ein erster Versuch zur Klärung der Struktur<sup>4</sup> wurde an der Verbindung  $La_3NbO_7$  vorgenommen, von der wir Einkristalle nach zwei Methoden erhielten: nach der Methode des Zonenschmelzens<sup>5</sup>, welche gestattete, durchsichtige Kristalle zu erhalten — die jedoch keine gut ausgebildeten geometrischen Formen besaßen — und nach der Schmelzmethode unter Verwendung von  $PbF_2$  als Flußmittel (Schmp. etwa  $755^\circ C$ ). Die so erhaltenen Kristalle bildeten kleine Nadelchen.

Das Studium der Aufnahmen nach der Schwenkkrystall-, der Drehkrystall- und der *Weissenberg*-Methode, wobei die Kristalle um die zwei senkrecht aufeinander stehenden Richtungen  $a$  und  $b$  gedreht wurden, erlaubt folgende Schlüsse:

1. Die Einkristalle von  $La_3NbO_7$  haben orthorhombische Symmetrie.
2. Die charakteristischen Symmetrieelemente dieser Struktur sind drei Spiegelebenen, die senkrecht zu den Achsen  $a, b, c$  stehen.
3. Die beobachteten Auslöschungsregelmäßigkeiten sind verträglich mit der Raumgruppe Pnam.
4. Die aus dem Pulverdiagramm bestimmten Parameter sind:

$$\begin{aligned} a &= 7,62 \text{ \AA}, \\ b &= 7,76 \text{ \AA}, \\ c &= 11,15 \text{ \AA}. \end{aligned}$$

Zusammengefaßt zeigen diese Ergebnisse, daß die früher angegebene Struktur vom Weberittyp nicht zu halten ist. Die Verbindungen  $Nd_3NbO_7$  und  $Sm_3NbO_7$  sind isomorph mit  $La_3NbO_7$  und zeigen dessen orthorhombische Struktur.

Oberhalb  $1300^\circ C$  zeigt die Struktur dieser Verbindungen eine Weiterentwicklung. Man beobachtet nacheinander das Erscheinen eines zweiten Strukturtyps, und in der Nähe des Schmelzens ( $T_s \sim 1800^\circ C$ ) eine kubische Struktur vom Fluorittyp. Das Studium der Abhängigkeit dieser Entwicklung von der Temperatur und die Prüfung des Pulverdiagramms der Verbindung  $La_3NbO_7$  erlauben zu vermuten, daß sich die beobachteten orthorhombische Struktur von der kubischen Fluoritstruktur herleiten läßt mit:

$$\begin{aligned} a_{\text{orth}} &\approx b_{\text{orth}} \approx a\sqrt{2} \text{ (Fluorittyp)} \\ c_{\text{orth}} &\approx 2a \text{ (Fluorittyp)} \end{aligned}$$

Dies führt dazu anzunehmen, daß in der Elementarzelle vier  $La_3NbO_7$ -Formeleinheiten enthalten sind.

Bei dieser Hypothese sind zwei Bemerkungen hinsichtlich der Anordnung der Atome in der Raumgruppe Pnam zu machen:

1. Eine Struktur, die sich vom Fluorittyp ableitet, erfordert die Anwesenheit von Lücken im Anionengitter. Die Punktlagen der vorgeschlagenen Raumgruppe erlauben jedoch nicht, diese Lücken von Sauerstoffatomen zu unterscheiden. Man muß daher eine statistische Verteilung der Fehlstellen im Anionengitter annehmen.

2. Immer unter der Annahme eines Gitters vom Fluorittyp können die Kationen nur in den speziellen Positionen 4a, 4b, 4c angeordnet sein, ohne daß eine geordnete Neuverteilung der beiden Kationentypen in diesen Lagen ins Auge gefaßt werden könnte.

## II. Untersuchung und Eigenschaften des zweiten Strukturtyps der Verbindungen $Ln_3NbO_7$

Diese Struktur tritt bei um so niedrigeren Temperaturen in Erscheinung, je höher die Ordnungszahl des Lanthanidelements ist. So zeigen  $La_3NbO_7$  und  $Nd_3NbO_7$  diese Struktur in der Nähe des Schmp. ( $\approx 1800^\circ C$ ), hingegen die Verbindungen  $Sm_3NbO_7$ ,  $Eu_3NbO_7$  und  $Gd_3NbO_7$  die gleiche Struktur schon bei etwa  $1450^\circ C$  für die erste dieser Verbindungen, und ab  $1300^\circ$  für die zwei anderen.

Für das Studium dieser zweiten Struktur wählten wir  $Eu_3NbO_7$ . Einkristalle dieser Verbindung wurden nach der Schmelzmethode unter Verwendung von  $PbF_2$  als Flußmittel erhalten mit einem Erhitzungsprogramm, das eine Temperatursteigerung bis  $1200^\circ C$  umfaßte, auf die ein 2stdg. Verweilen bei dieser Temperatur und langsames Abkühlen ( $2^\circ/Std.$ ) auf  $800^\circ$  folgte.

Die Untersuchung der Drehkristall- und *Weissenberg*-Aufnahmen, die durch Drehung der Kristalle um drei senkrechte Richtungen *a*, *b*, *c* erhalten wurden, erlaubt, folgende Schlüsse zu ziehen:

1. Die Einkristalle der Verbindung  $Eu_3NbO_7$  haben monokline Symmetrie.

2. Die beobachteten Auslöschungsregeln sind mit der Raumgruppe  $P2_1/m$  verträglich.

3. Die vorhandenen Symmetrieelemente sind eine zweizählige Achse und eine darauf senkrecht stehende Spiegelebene. Jedoch erscheinen in den *Weissenberg*-Aufnahmen zusätzliche Symmetrieelemente, die auf Grund der Pulverdiagramme nicht vorhanden sein können. Diese Interpretation führt zu folgenden Parametern:

$$\begin{aligned} a &= 10,672 \text{ \AA}, \\ b &= 10,679 \text{ \AA}, \quad \beta = 90^\circ 25' \\ c &= 10,660 \text{ \AA}. \end{aligned}$$

Die so bestimmte monokline Zelle unterscheidet sich nur ganz wenig von kubischer Symmetrie.

Oberhalb  $1300^\circ C$  verändert sich die Struktur der Verbindung  $Eu_3NbO_7$ , in der Nähe des Schmelzpunktes wird sie kubisch im Fluorittyp mit:

$$\begin{aligned} a_{\text{monokl.}} &= 2a \text{ (Fluorittyp)} \\ b_{\text{monokl.}} &= 2a \text{ (Fluorittyp)} \\ c_{\text{monokl.}} &= 2a \text{ (Fluorittyp)} \end{aligned}$$

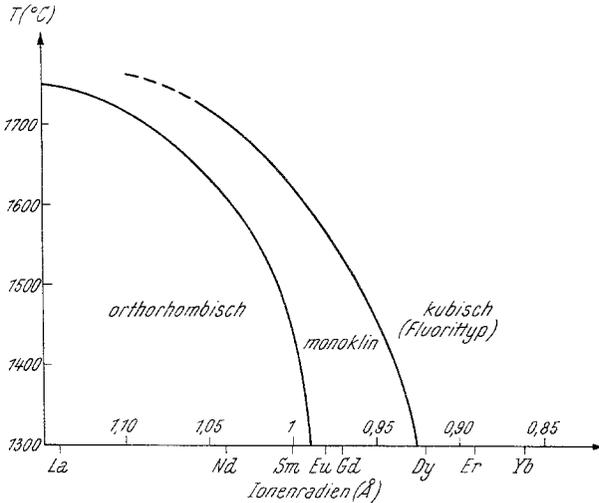


Abb. 1. Existenzbereiche der verschiedenen polymorphen Formen der Verbindungen  $Ln_3NbO_7$

Daraus folgt, daß die Elementarzelle 8  $Eu_3NbO_7$ -Einheiten enthält.

Die Verbindungen  $Sm_3NbO_7$  und  $Gd_3NbO_7$ , bei  $1400^\circ$  bzw.  $1500^\circ$  hergestellt, sind isomorph mit  $Eu_3NbO_7$ . Dies gilt auch für die Verbindungen  $La_3NbO_7$  und  $Nd_3NbO_7$ , welche ebenfalls diese Struktur aufweisen, allerdings mit Temperaturen in der Nähe des Schmelzpunktes. Ihre Existenz konnte nur durch Pulveraufnahmen in einer Hochtemperaturkamera dargetan werden (vgl. eine in Vorbereitung befindliche Mitteilung).

### Schlußfolgerung

Die Verbindungen  $Ln_3NbO_7$  können — je nach dem betrachteten Lanthanidenelement — mehrere polymorphe Umwandlungen zeigen.

Bei den ersten Gliedern der Serie ( $Ln = La, Nd, Sm$ ) hat die Struktur dieser Verbindungen bei  $1300^\circ$  orthorhombische Symmetrie und gehört

zur Gruppe Pnam. Oberhalb der genannten Temperatur entwickelt sich die Struktur über einen monoklinen Zwischenzustand schließlich zur kubischen Struktur vom Fluorittyp.

Bei den Elementen  $Ln = La, Nd$  liegen die Umwandlungen sehr nahe an der Schmelztemperatur der Verbindungen  $Ln_3NbO_7$ . Die Röntgenuntersuchung bei hoher Temperatur erlaubte den Nachweis der monoklinen und der kubischen Form bei Nd; beim Lanthan nur der monoklinen Form.

Dagegen liegen beim Samarium die Temperaturen, bei welchen die orthorhombische, die monokline und die kubische Form auftritt, niedriger, und ihr Nachweis ist leichter.

Ist  $Ln = Eu, Gd$ , so beobachtet man nur die Existenz der monoklinen und der kubischen Form; die orthorhombische tritt nicht mehr in Erscheinung.

Schließlich existiert vom Dysprosium an bis zu den letzten Gliedern der Reihe nur noch die kubische Form vom Fluorittyp über den ganzen Temperaturbereich.

In Abb. 1 stellen wir die verschiedenen Formen der Verbindungen  $Ln_3NbO_7$  als Funktion der Temperatur und des Ionenradius der Seltenerdelemente dar.

### Literatur

- <sup>1</sup> A. J. Dyer und E. A. D. White, Trans. Brit. Ceram. Soc. **63**, 301 (1964).
- <sup>2</sup> N. S. Afonskii und M. Neiman, Izv. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mater. **3**, 1280 (1967).
- <sup>3</sup> G. Garton und B. M. Wanklyn, J. Mater. Sci. **1968**, 395.
- <sup>4</sup> G. Tilloca, M. Perez y Jorba und F. Queyroux, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci., Paris **271**, 134 (1970).
- <sup>5</sup> A. Revcolevschi, Rev. Internat. Htes Temp. et Réfract. **7**, Nr. 1, 73 (1970).