

KERAMICKÉ MATERIÁLY NA BÁZI NIOBIČITANŮ

N. A. BATRAKOV a kol.

Uralskij politechničeskij institut S. M. Kirova, Sverdlovsk

Došlo 2. 7. 1975

V práci jsou uvedeny výsledky výzkumu podmínek syntézy, struktury, elektrické vodivosti a v některých případech i magnetických vlastností ortonioibičnanů a titanonioibičnanů (s defektní strukturou rutilu), niobičitanů a niobových bronzů kovů alkalických zemin, a rovněž niobičnanů prvků vzácných zemin se strukturou perovskitu. Získané údaje jsou interpretovány z hlediska existence úzkého vodivostního pásu a vytváření homeopolárních vazeb kation—kation.

ÚVOD

V práci jsou uvedeny výsledky výzkumů podmínek syntézy, elektrické vodivosti, struktury a v určitých případech i magnetických vlastností některých soustav, obsahujících kysličníky niobu. Výběr byl podmíněn tím, že takové analogy niobu jako titan a vanad vytvářejí v mnohých sloučeninách (na nižších oxidačních stupních) vazby kation—kation [1]. V případě niobu se tato možnost může realizovat v ještě větší míře (velký interval funkcí $4d$ bude uvedenému efektu napomáhat), proto jsou soustavy obsahující Nb^{4+} velmi zajímavé.

Ortonioibičnany řady $3d$ se strukturou rutilu a wolframitu (niobitu) jsou známy poměrně dobře [2]—[7], avšak údaje o jejich fyzikálních vlastnostech jsou neúplné. Všechny výzkumy se zpravidla vztahovaly ke studiu struktury (v práci [4] se uvádějí údaje o magnetických vlastnostech). Nejúplněji je soustava VO_2-NbO_2 prostudována Rüdorffem a Märklinem [8], kteří se zabývali nejen strukturou, ale i elektrickými a magnetickými vlastnostmi pevných roztoků této soustavy. Byl ověřen vzorec pro ortonioibičitan, což se zdálo být vyřešením základní otázky o oxidačním stupni kationtů.

Systematický výzkum titanonioibičnanů řady $3d$ se dosud prakticky neprováděl, i když jsou známy některé údaje o rozpustnosti řady kysličníků ve struktuře rutilu [3].

Kyslíkaté niobové bronzы jsou analogy vanadových a wolframových sloučenin téhož charakteru, které mají rozdílné stabilní oxidační stupně v kysličníkových soustavách, čímž vzniká skupina sloučenin s vysokou elektrickou vodivostí. Poprvé připravili niobové bronzы kovů alkalických zemin autoři prací [9], [10]. Bylo zjištěno, že krystalická mřížka těchto bronzů je podobná struktuře perovskitu a má určitý počet kationtových vakancí s koordinačním číslem 12, tj. složení M_kNbO_3 ($M = Ca, Sr, Ba$; $k = 0,6$ až 1). Tento vzorec předpokládá existenci niobu o oxidačním stupni $+5$ (elektronová konfigurace $[Xe] 4d^0$) a $+4$ (elektronová konfigurace $[Xe] 4d^1$). Dále se objevily i údaje [11] o syntéze ortonioibičnanů (i složením jim blízkých bronzů) kovů alkalických zemin se strukturou perovskitu.

Výzkum vzájemného působení kysličníků prvků vzácných zemin a niobu vedl k získání řady sloučenin [3], [12], mezi jinými i $R_{1/3}NbO_3$ (R — kation prvků vzácných zemin) s deformovanou perovskitovou strukturou. Zvláštností těchto sloučenin je rovněž přítomnost kationtových vakancí s $k\check{c} = 12$, to

znamená, že složení je možno uvést vzorcem $R_{1/3} \square_{2/3} \text{NbO}_3$ ($\square$ kationtová vakance s $kč = 12$). Existence těchto sloučenin s velkým množstvím vakancí není výjimečným jevem, neboť ve wolframových kyslíkových bronzích jejich počet může dosáhnout 100 %. O fyzikálních vlastnostech metaniobičnanů prvků vzácných zemin nejsou v literatuře rovněž údaje.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

V literatuře jsou dostatečně popsány vlastnosti ortonobičnanů řady 3d (se strukturou rutilu) s obecným vzorcem ANbO_4 (2) ($A = \text{Ti}^{3+}, \text{V}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$), zatímco soustavy nestechiometrického charakteru ANbO_{4-x} ($x \leq 0,1$), zřejmě obsahující jisté množství Nb^{4+} , jsou prakticky neprostudovány. Stejně důležité je studium titanoniobičnanů, vyskytujících se v přírodě ve velkém množství a používaných v různých odvětvích. V souvislosti s tím byly v prostředí vzduchu syntetizovány [2], [4] uvedené sloučeniny, které se pak žihaly v atmosféře vodíku při 1000 až 1200 °C po dobu 6 h (tab. I). Výsledky rentgenografické fázové analýzy ukázaly (s výjimkou na vzduchu žíhaných soustav bohatých na ortonobičnan železa) pouze přítomnost fáze s rutilovou struktu-

Tabulka I
Vlastnosti ortonobičnanů a titanoniobičnanů

Obsah [mol]		Měrný elektrický odpor při 300 K, [Ωm]		Obsah [mol]		Měrný elektrický odpor při 300 K [Ωm]
CrNbO_4	TiO_2	Žihání na vzduchu	Žihání ve vodíku	TiNbO_4	TiO_2	Žihání ve vodíku
0,05	0,95	$1,3 \cdot 10^{14}$	$2,02 \cdot 10^4$	0,05	0,95	$1,14 \cdot 10^4$
0,1	0,9	$5,65 \cdot 10^{13}$	$1,16 \cdot 10^4$	0,1	0,9	$1,25 \cdot 10^4$
0,2	0,8	$4,36 \cdot 10^{11}$	$1,67 \cdot 10^4$	0,2	0,8	$2,11 \cdot 10^4$
0,4	0,6	$5,32 \cdot 10^{10}$	$2,75 \cdot 10^4$	0,4	0,6	$1,59 \cdot 10^4$
0,6	0,4	$2,96 \cdot 10^9$	$3,86 \cdot 10^4$	0,6	0,4	$2,17 \cdot 10^4$
0,9	0,1	$6,00 \cdot 10^9$	$1,76 \cdot 10^5$	0,9	0,1	$3,31 \cdot 10^4$
1,0	0,0	$8,00 \cdot 10^9$	$2,01 \cdot 10^5$	1,0	0,0	$0,10 \cdot 10^3$
FeNbO_4	TiO_2	Žihání na vzduchu	Žihání ve vodíku	VNbO_4	TiO_2	Žihání ve vodíku
0,05	0,95	$4,90 \cdot 10^{13}$	$1,12 \cdot 10^3$	0,05	0,95	$1,06 \cdot 10^4$
0,1	0,9	$4,60 \cdot 10^{13}$	$1,48 \cdot 10^3$	0,1	0,9	$7,85 \cdot 10^3$
0,2	0,8	$4,70 \cdot 10^{10}$	$3,30 \cdot 10^3$	0,2	0,8	$1,00 \cdot 10^4$
0,4	0,6	$1,22 \cdot 10^8$	$3,85 \cdot 10^3$	0,4	0,6	$4,60 \cdot 10^3$
0,6	0,4	*) $4,27 \cdot 10^7$	$2,66 \cdot 10^3$	0,6	0,4	$9,7 \cdot 10^4$
0,9	0,1	**) $1,66 \cdot 10^{10}$	$2,17 \cdot 10^4$	0,9	0,1	$8,50 \cdot 10^3$
1,0	0,0	$2,00 \cdot 10^{10}$	$3,20 \cdot 10^4$	1,0	0,0	$2,00 \cdot 10^3$

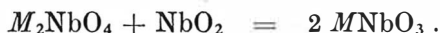
*) Struktura rutil + niobit.

**) Struktura niobitu.

rou. Niobičnan titanu a titanoniobičnany chromu a vanadu měly složení v přepočtu na kysličník $\text{EO}_{1,9}$ (E — čtyřmocný prvek), zatímco soustavy s FeNbO_4 se redukovaly na $\text{EO}_{1,6}$, tj. tyto údaje je možno si představit jakožto nepřetržitou řadu $\text{E}_n\text{O}_{1n-1}$, podobnou té, která existuje v soustavě TiO_2 — $\text{TiO}_{1,5}$;

Niobičitan $M_k\text{NbO}_{2+k}$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; $k = 1$ nebo 2) a niobové bronz $M_k\text{NbO}_{2+k+x}$ ($x = 0$ až $0,05$) kovů alkalických zemin mají strukturu perovskitu; její zvláštností je možnost vytváření vazeb kation—kation na značně větší vzdálenosti (na vzdálenost $a/\sqrt{2}$, kde a je parametr mřížky nedeformované krychlové struktury) než v případě rutilu.

Poprvé jsme syntetizovali ortonibičitan $M_2\text{NbO}_4$ kovů alkalických zemin a složením jim blízké bronz $M_2\text{NbO}_{4+x}$ ($x = 0$ až $0,05$), které mají rovněž analogickou strukturu a jsou izostrukturální s Sr_2TiO_4 . Syntéza ortonibičitanů se uskutečnila z výchozích kysličníků a kovového niobu při 1200°C ve vakuu a syntéza metaniobičitanů (ve vakuu 10^{-3} Torr) podle reakčního schématu:



Bronzy neřízeného složení (co do obsahu Nb^{4+}) mohou být snadno získány při vzájemném působení uhličitánů kovů alkalických zemin a kysličníku niobičitého NbO_2 v týchž podmínkách. Je však třeba poznamenat, že v tomto případě je možné získat bronz s velmi malým obsahem Nb^{5+} , neboť to závisí na podmínkách rozkladu uhličitánu a na teplotním režimu. Všechny uvedené sloučeniny jsou stále pouze ve vakuu nebo v inertní atmosféře a v teplotním rozmezí 150 — 500°C podléhají úplné oxidaci.

Metaniobičitan $M\text{NbO}_3$ vzácných zemin byly syntetizovány na vzduchu [3], [12] a potom vystaveny redukcí ve vodíkové atmosféře při 100 — 1200°C po dobu 4 — 6 h (čistota vodíku $99,8\%$).

Obsah nižších oxidačních stavů kationtů byl stanoven gravimetrickou metodou oxidací na vzduchu. Kontrola složení se uskutečňovala rentgenograficky na přístroji URS-50 IM zářením CuK_α s niklovým filtrem.

Od každé soustavy byla tlakem 15 MPa připravena série 3 — 5 vzorků ve tvaru disků o průměru 10 — 20 mm a výšce 1 — 5 mm . Pro stanovení měrného elektrického odporu byly čelní plochy disků pokryty různými vodivými materiály (stříbro, měď, platina) buď vpalováním pasty nebo vakuovým napařováním. Rozptyl hodnot elektrické vodivosti přitom nepřevyšoval 1% průměrné hodnoty pro daný vzorek a 2% pro sérii o daném složení.

Magnetická susceptibilita byla měřena metodou Gouyho v teplotním rozmezí 77 — 300 K .

VÝSLEDKY A ZHODNOCENÍ

Niobičnany a titanoniobičnany řad 3d

Je známo, že ze skupiny sloučenin ANbO_4 má strukturu niobitu (wolframitu) jen ortonibičnan železa. Přejít z niobitu na rutil [2]—[3] (v dalším značeno $N \rightleftharpoons R$) nastává u FeNbO_4 při 1340°C a — jak je patrné — v případě vytváření vakancí v aniontové podmřížce by se měl uskutečňovat při nižších teplotách, neboť to by odpovídalo statistickému rozložení kationtů. Skutečně mají soustavy FeNbO_{4-x} už při pokojové teplotě strukturu rutilu.

Existuje i druhá možnost posunout bod přechodu $N \rightleftharpoons R$ pomocí přísad jiných kyslíčků. Získali jsme titanoniobičtany železa výpalem soustav $TiO_2 + FeNbO_4$ na vzduchu při 1 000—1 200 °C. Bohužel pouze relativně vysoké přísady kyslíčnicku titaničitého dávají předpokládaný efekt (tab. I). Ukazuje to na poměrně velkou energetickou spotřebu pro statistické rozložení oktaedrů NbO_6 a FeO_6 . Žíhání titanoniobičtanů železa, jakož i $FeNbO_4$, v atmosféře vodíku vede k přechodu $N \rightleftharpoons R$ již při pokojové teplotě. Sledováním elektrické vodivosti (tab. I) se zjistily nové faktory, podmiňující poměrně vysokou elektrickou vodivost vzorků žíhaných na vzduchu. To je zřejmě možné objasnit tím, že se vytváří úzký vodivostní pás d_e v intervalu mezi stavy kyslíku $2s-2p$ (valenční pás) a stavy kationtů $ns-np$ (vodivostní pás) [1]. Poměrně vysoký odpor ve srovnání s kovy však tomuto hledisku odporuje. Nieméně je toto objasnění zcela reálné, jestliže se uvaží možnost párových vzájemných reakcí kationtů podél osy „c“ struktury rutilu, podobně, jako to existuje v kyslíčnicku vanadičitém.

Ve skutečnosti se však v oktaedrickém obklopení kyslíkovými anionty štěpí stavy d kationtů přechodových kovů na podúrovně d_γ a d_e . Přitom stavy d se zúčastní vytváření vazeb e , ale d_e zůstávají volné a mohou být využity pro vytváření vazeb kation—kation podél osy c struktury rutilu [1]. To znamená, že charakter rozložení energetických hladin je takový, že pod hladinou kolektivizovaných elektronů (úzký vodivostní pás d_e) se nacházejí energetické stavy, podmíněné párovými vzájemnými reakcemi kation—kation. Schematicky by bylo možné představit si to jako řetězec:



Je zřejmé, že pro roztržení článku řetězce je nutná určitá energie, která v daném případě zároveň charakterizuje šířku zavázaného pásu polovodiče.

Snahy objasnit uvedené výsledky příměsí kationtů s různou valencí nejsou zcela uspokojivé (i když je možné překrytí obou procesů), protože prakticky chybí koncentrační závislost.

S cílem potvrdit existenci vzájemných reakcí kation—kation (neboť elektrony d_e přispívají k magnetické susceptibilitě), provedli jsme měření magnetické susceptibility ortonobičtanu titanu v intervalu 77 až 300 K, které vedlo ke dvěma poznatkům:

1. Hodnota efektivního magnetického momentu se ukázala menší, než pro elektronovou konfiguraci d^1 ;

2. η_{eff} vykazovala teplotní závislost ($\eta_{\text{eff}} = 0,90\eta_B$ při 300 K a $0,69\eta_B$ při 77 K).

Tyto údaje poukazují též na možnost vzniku kationtových párů s využitím elektronů d_e a neodporují výsledkům výzkumů jiných chemických sloučenin uvedených v literatuře [1].

Niobičtany a niobové bronzы kovů alkalických zemin

Měření elektrické vodivosti metaniobičtanů (tab. II) vede k dosti vysokým hodnotám vodivosti (zatímco ortonobičtany mají odpor asi o 6—7 řádů vyšší), což je jistě zajímavé nejen z hlediska teoretického, ale i z hlediska praktického využití. Než budeme interpretovat výsledky měření, je nutné poznamenat, že struktura M_2NbO_4 se skládá ze střídajících se vrstev $MNbO_3$ a MO . Proto jsme se zajímali zvláště o tento stav, v němž není možnost bezprostředního

Tabulka II

Vlastnosti metaniobičitanů

Sloučenina	Podmínky syntézy		*Struktura	Měrný elektrický odpor při 300 K [Ω m]
	Prostředí	Teplota [$^{\circ}$ C]		
$\text{La}_{1/3}\text{NbO}_3$	Vzduch	1 300	P	$1,3 \cdot 10^{14}$
$\text{La}_{1/3}\text{NbO}_{2,97}$	Vodík	1 150	R + F	$4,6 \cdot 10^4$
$\text{Ce}_{1/3}\text{NbO}_{3,13}$	Vzduch	1 300	P	$1,0 \cdot 10^9$
$\text{Ce}_{1/3}\text{NbO}_{3,02}$	Vakuum	1 200	P	$0,8 \cdot 10^3$
$\text{Ce}_{1/3}\text{NbO}_{2,88}$	Vodík	1 150	R + F	$3,0 \cdot 10^4$
$\text{Pr}_{1/3}\text{NbO}_3$	Vzduch	1 300	P	$1,0 \cdot 10^{14}$
$\text{Pr}_{1/3}\text{NbO}_{2,06}$	Vodík	1 150	R + F	$2,7 \cdot 10^4$
$\text{Nd}_{1/3}\text{NbO}_3$	Vzduch	1 300	P	$1,2 \cdot 10^{14}$
$\text{Nd}_{1/3}\text{NbO}_{2,64}$	Vodík	1 150	R + F	$3,4 \cdot 10^4$
EuNbO_3	Vakuum	1 150	P	$8,0 \cdot 10^0$
Eu_2NbO_4	Vakuum	1 150	P	$8,0 \cdot 10^2$
CaNbO_3	Vakuum	1 200	P	$3,2 \cdot 10^0$
SrNbO_3	Vakuum	1 200	P	$2,9 \cdot 10^0$
BaNbO_3	Vakuum	1 200	P	$1,4 \cdot 10^0$
Ca_2NbO_4	Vakuum	1 200	P	$6,0 \cdot 10^7$
Sr_2NbO_4	Vakuum	1 200	P	$5,0 \cdot 10^7$

*P — perovskit

R — rutil

F — fergusonit

vzájemného působení kation—kation, a jsou zachovány podmínky pouze pro nepřímé vzájemné působení přes anionty kyslíku. V souvislosti s tím se vysvětluje mechanismus přenosu elektronů v metaniobičitanech a v bronzích složením blízkých k MNbO_3 : nehledě na relativně velkou vzdálenost Nb—Nb ($\sim 5,6$ Å), vzniká díky přítomnosti elektronů $4d_{\epsilon}$ úzký (i když jen částečně zaplněný) vodivostní pás d_{ϵ} . Pokud jde o ortoniočitan a bronz složením blízký M_2NbO_4 , potom tato možnost chybí, neboť vrstvy MO „oddělují“ oktaedry NbO_6 od sebe, čímž se přenos elektronů umožňuje pouze cestou výměny $-4d_{\epsilon}-2p_{\pi}-4d_{\epsilon}$ ($4d_{\epsilon}$ — orbity kationtů niobu, $2p_{\pi}$ — orbity aniontů kyslíku)

Metaniobičtaný prvků vzácných zemin se strukturou perovskitu

Tato třída sloučenin je zajímavá v porovnání s wolframovými bronz, protože má jak kationtové, tak i aniontové vakance. Pro získání částečně redukováných vzorků byly metaniobičitaný žíhány ve vodíku a potom studovány. Bohužel při tomto způsobu zpracování se nedaří zachovat strukturu perovskitu (tab. II), i když se dosáhne efektu prudkého snížení odporu (zjevně pouze díky přítomnosti NbO_2 , v němž se jistě množství kyslíčnicků prvků vzácných zemin rozpouští).

Nejzajímavější je v této třídě sloučenin metaniobičtan céru $\text{Ce}_{1/3}\text{NbO}_{3,02}$ (se strukturou perovskitu), syntetizovaný ve vakuu a mající magnetický moment rovný $2,26 \mu_B$, jehož hodnota se při žíhání na vzduchu snižuje na $0,56 \mu_B$. Elektrický odpor tohoto vzorku je natolik nízký, že lze zcela zamítnout možnost přenosu elektronů mechanismem navrženým pro niobičitaný

kovů alkalických zemin. Podle hodnoty magnetického momentu je třeba připustit existenci kationtů céru (a zřejmě i niobu) v různých oxidačních stupních a je možné poukázat na příměsný charakter ostrého zvětšení elektrické vodivosti. Nicméně však i v této sloučenině je možný přenos v úrovních kationtů niobu $4d_e$ a stavech céru $5d$, $4f$ a vytvoření úzkého vodivostního pásu, v jehož blízkosti se nalézají lokalizované stavy, které jsou výsledkem štěpení orbitů d , f v poli krystalu.

Rovněž poprvé jsme získali metaniobičitaný a ortonobičitaný europia se strukturou perovskitu, jejichž elektrický odpor (tab. II) odpovídá údajům pro sloučeniny kovů alkalických zemin. Jejich elektrická vodivost může být proto interpretována analogicky.

ZÁVĚR

V sloučeninách přechodných prvků mohou být elektrony d popsány buď prostřednictvím molekulárních orbitů, nebo podle modelu Heitlera—Londona v závislosti na vzdálenosti (R) kation—kation. Zavádí se přitom určitá kritická vzdálenost R_{kr} , která rozhoduje o použitelnosti prvního či druhého hlediska. Jestliže je $R \leq R_{kr}$, pak může nastat kovová vodivost. Avšak v iontových sloučeninách s $R \approx R_{kr}$ štěpení v poli krystalu buď překračuje šířku podúrovně kolektivizovaných elektronů, nebo se vytvářejí homeopolární vazby kation—kation a sloučeniny se stávají polovodičem. Zvláště tyto případy se zřejmě vyskytují ve studovaných sloučeninách s výjimkou metaniobičnanů. Metaniobičnaný mají prakticky kovovou vazbu s malým množstvím nosičů náboje. Charakter kovové vazby se potvrzuje i tím, že paramagnetismus v nich nezávisí na teplotě. Je však třeba podotknout, že výzkum monokrystalických vzorků by umožnil úplněji charakterizovat vlastnosti studovaných sloučenin, zatímco polykrystalické vzorky poskytují zpravidla možnost získat jen kvalitativní výsledky.

Literatura

- [1] Gudenaf D.: *Magnetizm i chimičeskaja svjaz*. Metallurgija, Moskva 1969.
- [2] Goroščenko Ja. G.: *Chimija niobija i tantala*. Naukova dumka, Kijev 1965.
- [3] Toropov N. A., Barzakovskij V. P., Lapin V. V., Kurceva N. N.: *Diagrammy sostojanij silikatnyh sistem*. Nauka, Leningrad 1969.
- [4] Sanatina V. N., Strekalovskij V. N., Krylov: *Žur. neorgan. chim.* 10, 2384, (1965).
- [5] Marinder B. O., Dorm E., Seleborg M.: *Acta chem. Scand.* 16, 293 (1962).
- [6] Marinder B. O., Magneli A.: *Acta chem. Scand.* 12, 1345 (1958).
- [7] Rüdorff W., Luginsland H. H.: *Ztsch. anorgan. allgem. Chem.* 334, [3—4], 125 (1964).
- [8] Rüdorff W., Märklin J.: *Ztsch. anorgan. allgem. Chem.* 334, 142, (164).
- [9] Ridgley D., Ward R.: *J. Amer. Chem. Soc.* 77, 6132 (1955).
- [10] Krylov Je. I.: *Doklady AN SSSR* 104, 246 (1955).
- [11] Vovkotrub E. G., Makurin Ju. N., Krylov Je. I., Kasimov G. G.: *Izv. AN SSSR, Serija Neorganičeskije materialy* 8, [12] 2217 (1972).
- [12] Dyer A. J., White E. A. D.: *Trans. Brit. Ceram. Soc.* 63, 301 (1964).

КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ НИОБАТОВ

Н. А. Батраков и друг.

Уральский политехнический институт им. С. М. Кирова, г. Свердловск

В работе представлены результаты исследований условий синтеза структуры, электропроводности и в отдельных случаях магнитных свойств орthonиобатов и титанониобатов с дефектной структурой рутила, ниобитов и ниобиевых бронз щелочноземельных элементов, а также ниобатов редкоземельных металлов со структурой перовскита. Интерпретация полученных данных проводится с точки зрения существования узкой d -зоны проводимости и образования гомеоплярных связей катион—катион.

NIOBATE-BASED CERAMICS

N. A. Batrakov et al.

The S. M. Kirov Urals Polytechnical Institute, Sverdlovsk

The paper presents the results of research into the conditions of synthesis, structure, electrical conductivity and in some cases also magnetic properties of orthoniobates and titanoniobates (with a defective rutile structure), niobates and niobium bronzes of alkaline earth metals, as well as niobates of rare earth elements with a perovskite structure. The data obtained have been interpreted from the standpoint of existence of narrow conductivity band d and from that of the formation of cation—cation homeopolar bonds.
