

5. Maekawa H., Inagaki Y., Shimokawa S. et al. // Mat. Sci. Forum. -1991. -73-75. -P. 123-130.
6. Gurr G. E., Montgomery P. W., Knutson C. D., Gorres B. T. // Acta cryst. -1970. -B26. -P. 906-914.
7. Hassan A. K., Torell L. M., Borjesson L., Doweidar H. // Phys. review B. -1992. -45, № 2. -P. 12797-12805.
8. Gravina S. J., Bray P. J., Petersen G. L. // J. Non-Cryst. Solids. -1990. -123. -P. 165.
9. Bray P. J., Emerson J. F., Lee D. et al. // Ibid. -1991. -129. -P. 240.
10. Johnson P. A. V., Wright A. C., Sinclair R. N. // Ibid. -1982. -50. -P. 281.
11. Kamitsos E. I., Chryssikos G. D., Nicolaidis C. A. // Proc. of the First Greek-Soviet seminar on lasers and application. -Chania, Greece, 1989.
12. Iwadate Y., Hattori T., Mochinaga J. // Mat. Sci. Forum. -1991. -73-75. -P. 93-100.
13. Bues W., Forster G., Schmitt R. // Z. anorg. allgem. chem. -1966. -344. -P. 148.
14. Maya L. // J. of Amer. Cer. Soc. -1977. -60, № 7-8. -P. 323-328.
15. Poch W. // Glastechn. Ber. -1967. -P. 261.
16. Quist A. V., Bates J. B., Boyd G. E. // J. Chem. Phys. -1971. -54, № 11. -P. 4896.
17. Makyta M. // Chem. papers. -1993. -47, № 5. -P. 306-309.
18. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1991.
19. Maya L. // Inorg. Chem. -1976. -15, № 9. -P. 2179.

Институт общей и неорганической химии им. В. И. Вернадского НАН Украины, Киев
 Институт неорганической химии, Трондхейм (Норвегия)
 Институт неорганической химии Словацкой академии наук, Братислава (Словакия)

Поступила 24.03.98

УДК 546.824' 654-34

А. Г. Белоус, О. В. Овчар

СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СВЧ-ДИЭЛЕКТРИКОВ НА ОСНОВЕ БАРИЙ-ЛАНТАНОИДНЫХ ТИТАНАТОВ

Исследованы условия образования материалов в системах $Ba_{6-x}Ln_{8+2x/3}Ti_{18}O_{54}$ и $BaO(Ln_2O_3 - nTiO_2)$, где $Ln = Nd, Sm$, $n = 4-5$, и их электрофизические свойства. Показано, что в самарий-содержащих образцах в области существования твердых растворов присутствуют температурные аномалии диэлектрической проницаемости $\epsilon(T)$, которые позволяют управлять диэлектрическими характеристиками СВЧ-материалов.

При разработке устройств связи, работающих в дециметровом диапазоне длин волн, возникает необходимость использования материалов с повышенным значением диэлектрической проницаемости ($\epsilon > 80-100$) в качестве основы для колебательных компонентов фильтрующих или генерирующих устройств (гетеродины, фильтры СВЧ). Эффективные размеры таких компонентов уменьшаются с увеличением величины (ϵ) в материале. Основным требованием к СВЧ-материалам является низкий уровень диэлектрических потерь, определяемый величиной $tg \delta$ ($t\delta = 1/Q$), где Q — электрическая добротность материала, и температурная стабильность параметров материала, определяемая температурным коэффициентом частоты ($\tau_f = 10^{-6} K^{-1}$). В последнее время основой для таких материалов служат сложные титанаты редкоземельных элементов (р. з. э.) $Ln_2/3TiO_3$, перовскитоподобная структура которых стабилизирована ионами щелочноземельных металлов, например Ba^{2+} , по схеме $Ln_{2/3-x}Ba_{3/2x}TiO_3$ [1, 2]. При $x = 1/6$ соединение приобретает вид $BaLn_2Ti_4O_{12}$. О структуре таких титанатов в литературе имеются противоречивые сведения. В работе [3] сообщаются данные РФА и сведения о структуре монокристаллов соединений в системе $BaO-Ln_2O_3-TiO_2$, определенных как $BaLn_2Ti_3O_{10}$, $BaLn_2Ti_5O_{14}$, где $Ln = Nd$. Авторы [4] в этой системе установили образование трех соединений; $BaLn_2Ti_2O_8$, $BaLn_2Ti_3O_{10}$, $BaLn_2Ti_4O_{12}$ для $Ln = La$,

а в работах [5, 6] также подтверждается существование соединений с соотношением исходных оксидов 1:1:4 для $Ln = Nd, Sm$, определенных с помощью рентгеноструктурного анализа. В то же время на поверхности поликристаллических образцов со стехиометрией $BaO:Pr_2O_3:TiO_2 = 1:1:4$ получены монокристаллы игольчатой формы соединения, определенного как $Ba_{3.75}Pr_{9.5}Ti_{18}O_{54}$ и установлена его структура [7]. Кристаллическая структура соединения состоит из колонок $[Ti_9O_{27}]$, сцепленных между собой через вершины октаэдров по мотиву, характерному для тетрагональных вольфрамовых бронз. Образованные в результате пентагональные пустоты заполнены на 80 % ионами Ba. Позиции внутри перовскитоподобных колонок (8 на одну элементарную ячейку), а также позиции между октаэдрами двух соседних колонок заняты оставшимися ионами Ba и ионами Ln. Позднее авторы [8] предположили, что при полном упорядочении структура будет соответствовать формуле $Ba_6Ln_8[Ti_9O_{27}]_2$.

Следовательно, изученные в [3-5] фазы являются лишь частным случаем соединений вида $Ba_{6-x}Ln_{8+2x/3}Ti_{18}O_{54}$. Была определена область гомогенности полученных фаз, лежащая в пределах изменения x от 0 до 2.25 для $Ln = Nd, Pr$ и от 0 до 1.5 для $Ln = Sm, Eu$ [8]. С другой стороны, сообщается о получении монокристаллов и поликристаллических образцов в системе $Ba_{6-x}Ln_{8+2x/3}Ti_{18}O_{54}$ при $x = 2.25$ как для $Ln = Nd$, так и для $Ln = Sm$ [9]. Ряд

известных исследований системы BaO—Ln₂O₃—TiO₂ направлен на повышение диэлектрической проницаемости и улучшение термостабильности параметров материалов. Например, авторами [10, 11] исследованы барий-лантаноидные титанаты при частичном замещении ионов Ba²⁺ на Pb²⁺ или Nd³⁺ на Bi³⁺; в системе BaO—Sm₂O₃—TiO₂ исследовали фазовую структуру и диэлектрические свойства керамики при замещении ионов Ba²⁺ на Sr²⁺, изменяющем характер температурной зависимости температурного коэффициента диэлектрической проницаемости (τ_ϵ) [12]. Однако природа изменений величины и знака (τ_ϵ) остается невыясненной.

Недостаточно представлены в литературе также данные о влиянии химического состава и условий образования на электрофизические свойства материалов на основе барий-лантаноидных титанатов. Авторы [9, 12] сообщают о наличии в керамике системы BaO—Ln₂O₃—TiO₂ сопутствующих фаз полититанатов, таких как BaTi₄O₉ и Ba₂Ti₉O₂₀, а также фазы рутила (TiO₂). Однако выводы относительно их появления противоречивы. Тем не менее можно предположить существенное влияние сопутствующих фаз на диэлектрические свойства керамики. Для выяснения перечисленных выше вопросов важным представляется изучение промежуточных продуктов и последовательности фазовых превращений при образовании барий-лантаноидных титанатов с различным химическим составом.

Поэтому целью данной работы является изучение условий образования соединений в системе BaO—Ln₂O₃—TiO₂ для составов, находящихся вблизи предполагаемой области твердых растворов Ba_{6-x}Ln_{8+2x/3}Ti₁₈O₅₄ при Ln = Nd, Sm, и исследование их электрофизических свойств.

Материалы системы BaO—Ln₂O₃—TiO₂, где Ln = Nd, Sm, были исследованы вдоль двух осей: а) область твердых растворов с общей формулой Ba_{6-x}Ln_{8+2x/3}Ti₁₈O₅₄ (x изменялся от 0.75 до 3); б) псевдобинарный разрез BaO·Ln₂O₃—nTiO₂ (при значениях n = 4, 4.5, 5). Состав с соотношением исходных оксидов BaO : Ln₂O₃ : TiO₂ = 1 : 1 : 4, который можно обозначить как Ba_{4.5}Ln₉Ti₁₈O₅₄ (BaLn₂Ti₄O₁₂), был общим для обеих групп материалов.

В качестве исходных реагентов использовали BaCO₃, Nd₂O₃, Sm₂O₃, TiO₂ классификации "ос. ч.". Реактивы смешивались в воде в агатовых барабанах в течение 4 ч. Из высушенной шихты прессовали образцы в форме дисков. Термообработку образцов проводили при различных температурах в течение 1 ч. После термообработки образцы измельчали. Фазовые превращения изучали на закаленных образцах методом термогравиметрии на приборе типа "Q-1000 ОД-102". Закалку осуществляли быстрым охлаждением образцов от температуры прокалики до комнатной. Полученные продукты идентифицировали по дифрактограммам порошков, снятым на установке "Дрон 4-УМ" с использованием CuK α -из-

лучения. Электрофизические характеристики спеченных образцов измеряли, используя метод диэлектрического резонатора на частотах около 10 ГГц в широком интервале температур.

Согласно результатам термического и рентгенофазового анализов исследуемых составов, в интервале 800–1000 °С независимо от природы редкоземельных оксидов BaCO₃ разлагается, при этом оксиды бария и титана взаимодействуют с образованием метатитаната бария (BaTiO₃):



При 950 °С начинает кристаллизоваться фаза тетратитаната бария (BaTi₄O₉):



Фазовые превращения, описанные уравнениями (1) и (2), наблюдали во всех исследованных составах. При более высоких температурах характер фазовых превращений изменялся в зависимости от химического состава смеси и природы редкоземельного элемента.

Система Ba_{6-x}Nd_{8+2x/3}Ti₁₈O₅₄. В соответствии с данными работы [8], область гомогенности системы Ba_{6-x}Nd_{8+2x/3}Ti₁₈O₅₄ лежит в пределах от 0 до 2.25, где 2.25 — максимальное значение x, при котором материалы системы еще однофазны. Были исследованы четыре состава, соответствующие различным значениям x, а именно 0.75, 1.5, 2.25, 3.0. Состав, соответствующий x = 3, был выбран вне области гомогенности системы согласно [8]. При температурах выше 1000 °С на рентгенограммах появляется фаза Nd₂Ti₂O₇, которая образуется при взаимодействии Nd₂O₃ и TiO₂:



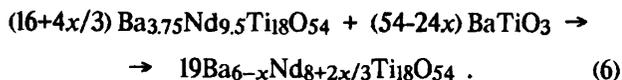
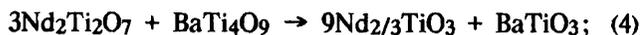
При этих же температурах появляется также фаза Nd₂/3TiO₃ (Nd₂Ti₃O₉), пики которой маскируются пиками фазы BaTiO₃ [15]. Фаза Ln₂/3TiO₃, где Ln = La, Nd, Sm, имеет дефектную структуру перовскита и является нестабильной при высоких температурах [15]. Однако метатитанаты редкоземельных элементов могут быть стабилизированы титанатами щелочноземельных элементов, например, Ln₂/3TiO₃—PbTiO₃, Ln₂/3TiO₃—BaTiO₃, Ln₂/3TiO₃—SrTiO₃ [16]. О присутствии промежуточной фазы Ln₂/3TiO₃ (Ln₂Ti₃O₉) при синтезе материалов системы твердых растворов Ba_{6-x}Ln_{8+2x/3}Ti₁₈O₅₄ можно судить по характеру изменения интенсивности пиков промежуточных перовскитных фаз в зависимости от температуры прокалики.

Кроме того, на рентгенограммах образцов, прокаленных при 1000 °С, появляются пики, соответствующие кристаллической фазе титаната бария неодаима с общей формулой Ba_{6-x}Nd_{8+2x/3}Ti₁₈O₅₄. Количество фазы титаната бария неодаима уменьшается с увеличением значения x. Сравнивая фазовые составы образцов, прокаленных при температурах 1000–1350 °С, можно отметить, что с

увеличением значения x количество фазы TiO_2 (рутил) и BaTi_4O_9 увеличивается, в то время как количество перовскитной фазы заметно уменьшается во всем интервале температур.

Повышение температуры прокалики образцов не приводит к появлению новых фаз. Наблюдаются только количественные изменения. Так, при 1100°C заметно уменьшается количество фазы TiO_2 (рутил), перовскитной фазы (BaTiO_3 , $\text{Nd}_{2/3}\text{TiO}_3$), оксида неодима (Nd_2O_3). Присутствуют только следы фазы BaTi_4O_9 . В то же время наблюдается увеличение количества основной фазы титаната бария неодима. При увеличении x характер изменения количества фаз остается неизменным. Так, количество фаз TiO_2 , Nd_2O_3 , $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ увеличивается, а количество перовскитной фазы и фазы титаната бария неодима уменьшается. При 1200°C все составы практически однофазны, наблюдаются только следы промежуточных фаз. При температурах выше 1250°C образцы системы $\text{Ba}_{6-x}\text{Nd}_{8+2x/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ ($0 \leq x \leq 2.25$) однофазны. В случае $x=3$ кроме фазы титаната бария неодима в образцах были обнаружены следы фаз $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ и $\text{Nd}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$. Учитывая то, что с увеличением значения x понижается температура, при которой материал становится однофазным, и температура спекания керамики повышается, можно полагать, что в системе $\text{Ba}_{6-x}\text{Nd}_{8+2x/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ вначале образуются фазы, соответствующие более высоким значениям x , а именно фаза $\text{Ba}_{3.75}\text{Nd}_{9.5}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ ($x=2.25$).

Основываясь на результатах рентгенофазовых и термических исследований, можно полагать, что в интервале температур $1000\text{--}1350^\circ\text{C}$ при синтезе системы $\text{Ba}_{6-x}\text{Nd}_{8+2x/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ ($0 \leq x \leq 2.25$) протекают следующие реакции:



Система $\text{BaO} \cdot \text{Nd}_2\text{O}_3 - n\text{TiO}_2$. Исследовали два состава системы $\text{BaO} \cdot \text{Nd}_2\text{O}_3 - n\text{TiO}_2$, соответствующие значениям $n=4$ и 5 . При $n=4$ ($\text{BaO} \cdot \text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{TiO}_2 = \text{BaNd}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$) образуется состав, принадлежащий системе $\text{Ba}_{6-x}\text{Nd}_{8+2x/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$, $x=1.5$. Авторы работы [6] утверждают, что существует только соединение $\text{BaNd}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, а составы, которые соответствуют $n>4$, являются многофазными и представляют собой смесь фаз $\text{BaNd}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$, BaTi_4O_9 и TiO_2 . В то же время в работе [3] утверждается, что образуется соединение $\text{BaNd}_2\text{Ti}_5\text{O}_{14}$ ($n=5$).

Результаты рентгенографических исследований материалов, прокаленных при 1350°C , свидетельствуют о том, что фаз, отличных от титаната бария неодима, не наблюдается. Изменение фазового

состава с увеличением значения n (температура прокалики $1100\text{--}1200^\circ\text{C}$) заключалось в увеличении количества промежуточной фазы тетратитаната бария BaTi_4O_9 . Проведенные рентгенографические исследования указывают на то, что в системе $\text{BaO} \cdot \text{Nd}_2\text{O}_3 - n\text{TiO}_2$, вероятно, образуется твердый раствор $\text{BaNd}_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n}$, где $n=4\text{--}5$:



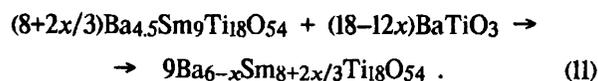
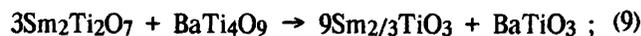
Для подтверждения рентгенографических данных, указывающих на образование твердых растворов в системе $\text{BaO} \cdot \text{Nd}_2\text{O}_3 - n\text{TiO}_2$, необходимы дополнительные исследования, в частности EDS/WDS спектральный микроанализ.

Система $\text{Ba}_{6-x}\text{Sm}_{8+2x/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$. Были исследованы четыре состава, соответствующие различным значениям x , а именно 0.75 , 1.5 , 2.25 , 3.0 . В соответствии с данными работы [8] при $x=0.75$, 1.5 образуется однофазный состав, в то время как при $x>1.5$ должны образовываться многофазные системы. При температурах выше 1000°C на рентгенограммах появляется фаза $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, которая образуется в соответствии с уравнением



При этих же температурах аналогично случаю $\text{Ln}=\text{Nd}$ появляется фаза $\text{Sm}_{2/3}\text{TiO}_3$ ($\text{Sm}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$), пики которой маскируются пиками фазы BaTiO_3 [15]. На рентгенограммах образцов, прокаленных при температурах выше 1000°C , появляется также фаза титаната бария самария, количество которой уменьшается с увеличением значения x , как и в случае $\text{Ln}=\text{Nd}$. Повышение температуры прокалики образцов до 1150°C не приводит к появлению новых фаз. Наблюдаются только количественные изменения — увеличивается количество фазы титаната бария самария, в то время как количество промежуточных фаз уменьшается. При температурах выше 1250°C образцы, состав которых соответствовал $x=0.75$, 1.5 , однофазны. В то же время для материалов системы при $x=2.25$ и $x=3$ на рентгенограммах присутствуют пики рутила и $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, что согласуется с литературными данными [8].

В исследуемой системе, как и в неодим-содержащей, при $x \leq 1.5$ вначале образуются фазы, соответствующие более высоким значениям x , а именно фаза $\text{Ba}_{4.5}\text{Sm}_9\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ ($x=1.5$). Исходя из полученных данных, можно утверждать, что в интервале температур $1000\text{--}1350^\circ\text{C}$ титанаты бария самария образуются следующим образом:



Система $\text{BaO} \cdot \text{Sm}_2\text{O}_3 - n\text{TiO}_2$. Были исследованы три состава системы $\text{BaO} \cdot \text{Sm}_2\text{O}_3 - n\text{TiO}_2$, соответствующие значениям $n = 4; 4.5; 5$. Состав при $n = 4$ ($\text{BaO} \cdot \text{Sm}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{TiO}_2 = \text{BaSm}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$) одновременно принадлежит системе $\text{Ba}_{6-x}\text{Sm}_{8+2x/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$, $x = 1.5$. В литературе имеются противоречивые данные о фазовом составе системы $\text{BaO} \cdot \text{Sm}_2\text{O}_3 - n\text{TiO}_2$ ($n = 4-5$). Так, авторы [6, 13] утверждают, что существует только соединение $\text{BaSm}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, а составы при $n > 4$ являются многофазными и представляют собой смесь фаз $\text{BaSm}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$, BaTi_4O_9 и TiO_2 . В то же время в работе [14] утверждается, что образуется индивидуальное соединение $\text{BaSm}_2\text{Ti}_5\text{O}_{14}$.

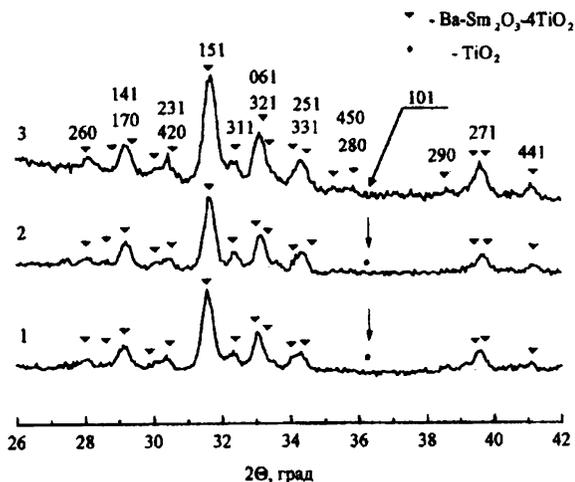


Рис. 1. Рентгенограммы образцов системы $\text{BaO} - \text{Sm}_2\text{O}_3 - n\text{TiO}_2$, прокаленных при 1350°C : 1 — $n = 4$; 2 — $n = 4.5$; 3 — $n = 5$.

На рентгенограммах материалов системы после прокалки при 1350°C присутствуют только пики титаната бария самария (рис. 1). В интервале температур $1100-1200^\circ\text{C}$ с увеличением значения n изменяется только количество промежуточной фазы тетратитаната бария BaTi_4O_9 . Проведенные исследования указывают на то, что в системе $\text{BaO} \cdot \text{Sm}_2\text{O}_3 - n\text{TiO}_2$, вероятно, образуется твердый раствор титаната бария самария $\text{BaSm}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ и TiO_2 :



С целью подтверждения образования твердых растворов в системе $\text{BaO} \cdot \text{Sm}_2\text{O}_3 - n\text{TiO}_2$ к однофазному порошку $\text{BaSm}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ добавляли порошок TiO_2 (рутил) в молярном соотношении 1:0.5 и 1:1, тщательно перемешивали и прокаливали при высокой температуре. На рентгенограммах смеси порошков $\text{BaSm}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ и TiO_2 (рутил) до прокалки четко видны пики рутила, в то время как после прокалки видны только пики, соответствующие титанату бария самария. Проведенные рентгенографические исследования указывают на то, что фазы

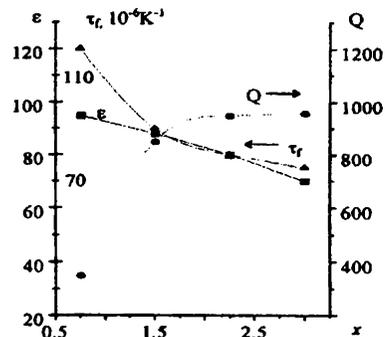


Рис. 2. Концентрационные зависимости диэлектрической проницаемости (ϵ), температурного коэффициента резонансной частоты (τ_f) и добротности (Q) в системе $\text{Ba}_{6-x}\text{Nd}_{8+2x/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ при различных значениях x на частоте 10 ГГц.

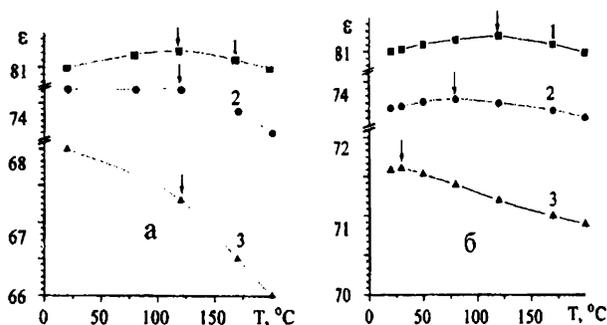


Рис. 3. Зависимость диэлектрической проницаемости ϵ от температуры на частоте 10 ГГц для материалов системы $\text{Ba}_{6-x}\text{Sm}_{8+2x/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$: 1 — $x = 1.5$; 2 — $x = 2.25$; 3 — $x = 3$ (а); $\text{BaO} - \text{Sm}_2\text{O}_3 - n\text{TiO}_2$: 1 — $n = 4$; 2 — $n = 4.5$; 3 — $n = 5$ (б).

$\text{BaSm}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ и TiO_2 взаимодействуют, образуя, вероятно, твердый раствор.

Все исследованные материалы в диапазоне СВЧ (10 ГГц) обладают высокой диэлектрической проницаемостью ($\epsilon = 70-90$), низкими диэлектрическими потерями ($\text{tg } \delta = 10^{-3}$), и высокой температурной стабильностью свойств ($\tau_f = -10 \div +100 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) (рис. 2, 3). Характерной особенностью самарий-содержащих материалов является наличие размытого пика на зависимости диэлектрической проницаемости от температуры $\epsilon(T)$. Исследование материалов системы $\text{Ba}_{6-x}\text{Sm}_{8+2x/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ ($1.5 \leq x \leq 3$) показывает, что температура максимума диэлектрической проницаемости $\epsilon(T)$ остается постоянной при изменении значения x от 1.5 до 3 (рис. 3, а). Это подтверждает тот факт, что в данном интервале изменений x не образуются твердые растворы [8]. В то же время в системе $\text{BaO} - \text{Sm}_2\text{O}_3 - n\text{TiO}_2$ ($n = 4-5$) максимум диэлектрической проницаемости $\epsilon(T)$ при увеличении содержания TiO_2 сдвигается в сторону более низких температур (рис. 3, б). Эти результаты согласуются с данными рентгеновского дифракционного анализа и указывают на возможность формирования в данной области

твердых растворов. Впервые наличие размытых пиков на зависимости $\epsilon(T)$ было обнаружено авторами [1] и связывалось с наличием переходов типа "смятия". Присутствие этих переходов позволяет синтезировать материалы в системе $\text{BaO}-\text{Ln}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ с управляемой величиной температурной стабильности электрофизических свойств.

Изучены условия образования барий-лантаноидных титанатов в системе $\text{BaO}-\text{Ln}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$, где $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}$. Подтверждено образование твердых растворов $\text{Ba}_{6-x}\text{Ln}_{8+2x/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$. Показано, что твердые растворы образуются также в системе $\text{BaO}-\text{Ln}_2\text{O}_3-n\text{TiO}_2$ ($n = 4 \div 5$), где $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}$. Установлено, что возможность управления температурной стабильностью электрофизических свойств в титанатах бария самария связана с наличием переходов типа "смятия".

РЕЗЮМЕ. Досліджено умови утворення матеріалів систем $\text{Ba}_{6-x}\text{Ln}_{8+2x/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ та $\text{BaO} \cdot \text{Ln}_2\text{O}_3 - n\text{TiO}_2$, де $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}$, $n = 4-5$. Проведено рентгеновські дифракційні дослідження та вивчено електрофізичні властивості матеріалів у діапазоні НВЧ. Показано, що для самарійвмісних зразків характерні температурні аномалії діелектричної проникності, за рахунок чого можна створювати нові НВЧ-матеріали з керованими діелектричними характеристиками.

SUMMARY. Formation conditions for the materials of the systems $\text{Ba}_{6-x}\text{Ln}_{8+2x/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ and $\text{BaO} \cdot \text{Ln}_2\text{O}_3 - n\text{TiO}_2$, where $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}$, $n = 4-5$ were investigated. X-ray diffraction analysis as well as MW measurements of electro-physical properties of the materials were carried out. It has been shown the possibility of controlling dielectric properties in samarium-containing samples due to the presence of temperature behavior anomalies of the dielectric constant.

1. *Мудролюбова Л. П., Ротенберг Б. А., Карпенко Н. Ф. и др. // Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы. -1981. -17, № 4. -С. 683—686.*
2. *Бутко В. И., Белоус А. Г., Ненашева Е. А. // Физика тв. тела. -1984. -26, № 10. -С. 2951—2956.*
3. *Kolar D., Gabersek S., Volvasek B. et al. // J. Solid State Chem. -1981. -38. -P. 158—164.*
4. *Разгон Е. С., Генс А. М., Варфоломеев М. Б. и др. // Журн. неорг. химии. -1980. -25, № 6. -С. 1701—1703.*
5. *Takahashi J., Ikegami T., Kageyama K. // J. Amer. Ceram. Soc. -1991. -74. -P. 1868—1879.*
6. *Ненашева Е. А., Сидорова Н. М., Карпенко Н. Ф. и др. // Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы. -1981. -17, № 4. -С. 683—686.*
7. *Матвеева Р. Г., Варфоломеев М. Б., Ильющенко Л. С. // Журн. неорган. химии. -1984. -29, № 1. -С. 31.*
8. *Варфоломеев М. Б., Миронова А. С. и др. // Там же. -1988. -33, № 4. -С. 1070.*
9. *Ohsato H., Nishigaki S., Okuda T. // J. Appl. Phys. -1992. -31. -P. 3136—3140.*
10. *Wakino K., Minai K., Tamura H. // J. Amer. Ceram. Soc. -1984. -67. -P. 278—282.*
11. *Valant M., Suvorov D., Kolar D. // J. Mater. Res. -1996. -11, № 4. -P. 928—931.*
12. *Nishigaki S., Kato H., Yano S., Kamimura R. // Amer. Ceram. Soc. Bull. -1987. -66, № 9. -P. 1405—1410.*
13. *Wu Jenn-Ming, Chang Ming-Chu, Yao Pei-Chih. // J. Amer. Ceram. Soc. -1990. -73, № 6. -P. 1599—1605.*
14. *Поляков С. М., Гиндин Е. И. и др. // Журн. неорган. химии. -1983. -28, № 11. -С. 2973—2974.*
15. *Сыч А. М., Билык Д. И., Клемус В. Г., Новик Т. В. // Там же. -1976. -21, № 12. -С. 3220—3223.*
16. *Ненашева Е. А., Ротенберг Б. А., Гиндин Е. И., Прохвятилов В. Г. // Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы. -1979. -15, № 10. -С. 1890—1903.*

Институт общей и неорганической химии им В.И.Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 29.12.98

УДК 546.16

І. В. Затовський, М. С. Слободяник, В. В. Лісняк, Д. А. Стратійчук, О. В. Зубко, Д. А. Стахов

СИНТЕЗ, СПЕКТРАЛЬНІ, СТРУКТУРНІ ТА ТЕРМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОДВІЙНИХ ФОСФАТІВ $\text{M}^{\text{I}}\text{V}^{\text{III}}\text{P}_2\text{O}_7$

Розроблено методи синтезу подвійних дифосфатів складу $\text{M}^{\text{I}}\text{V}^{\text{III}}\text{P}_2\text{O}_7$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) з розплавів фосфатів лужних металів. Отримані сполуки ідентифіковано методами рентгенфлюоресцентного, ІЧ-спектрального аналізу. Розраховано параметри кристалічних ґраток одержаних сполук. Вивчено термічні характеристики та методом спектроскопії дифузного відбиття встановлено локальне оточення ванадію (III) у синтезованих фосфатах. Розглянуто процеси окиснення у розплавах та стабілізації ванадію (III) у кристалічних сполуках.

Подвійні дифосфати складу $\text{M}^{\text{I}}\text{V}^{\text{III}}\text{P}_2\text{O}_7$ ($\text{M}^{\text{I}} =$ лужний метал) вперше отримано шляхом термічного розкладу подвійних трифосфатів $\text{M}_2\text{VP}_3\text{O}_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, де $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ [1]. Пізніше ряд подвійних дифосфатів ванадію (III) вдалося

синтезувати твердофазно: у випадку NaVP_2O_7 в якості вихідних реагентів використано еквімолярну суміш $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7$, порошку металічного ванадію, діоксиду ванадію та P_2O_5 з подальшим спіканням при 900°C [2]; для синтезу CsVP_2O_7 використано