

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ІНСТИТУТ ЗАГАЛЬНОЇ ТА НЕОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ  
ім. В. І. ВЕРНАДСЬКОГО

На правах рукопису

ЯНЧЕВСЬКИЙ Олег Зігмунтович

**СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ  
СКЛАДНИХ ОКСИДІВ НІОБІЮ І ТАНТАЛУ  
ІЗ СТРУКТУРОЮ ПЕРОВСКІТУ**

02.00.01 — неорганічна хімія

**А в т о р е ф е р а т**  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата хімічних наук

Київ — 1996

ЛННБ України ім.В.Стефаника



00759887 (1)

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ІНСТИТУТ ЗАГАЛЬНОЇ ТА НЕОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ НАН УКРАЇНИ  
ім.В.І.ВЕРНАДСЬКОГО

На правах рукопису

ЯНЧЕВСЬКИЙ Олег Зігмунтович

СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ СКЛАДНИХ ОКСИДІВ  
НІОБІЮ І ТАНТАЛУ ІЗ СТРУКТУРОЮ ПЕРОВСКІТУ

02.00.01 - неорганічна хімія

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

дисертації на здобуття наукового ступеня

кандидата хімічних наук

КИЇВ - 1996

Дисертацією є рукопис

Робота виконана у Інституті загальної та неорганічної  
хімії Національної Академії Наук України

Науковий керівник: доктор хімічних наук  
Білоус Анатолій Григорович

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук  
Костроміна Ніна Анатоліївна  
доктор хімічних наук  
Неділько Сергій Андрійович

Провідна установа: Національний Технічний Університет України  
"Київський Політехнічний Інститут"

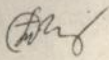
Захист відбудеться 20 червня 1996 року о 12 годині на  
засіданні спеціалізованої ради Д.01.87.01 при Інституті загальної  
та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України (252680,  
Київ-142, проспект академіка Палладіна 32/34).

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Інституту загальної  
та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України

Автореферат розісланий "13. травня 1996 року

Вчений секретар спеціалізованої ради,  
кандидат хімічних наук

ЛНБ ім. В. Стефаніва  
АН України

 Т.С.Глушак

### ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Сполуки на основі оксидів ніобію і танталу із структурою типу перовскіту  $ABO_3$  знаходять широке використання як п'єзоматеріали, катіонні провідники, матеріали лазерної техніки, піроматеріали. При розробці надвисокочастотних діелектриків перспективними являються цинк-, магнійвімісні ніобати і танталати барію. Створені на їх основі елементи багато в чому визначають рівень робочих параметрів радіотехнічних пристроїв. На електрофізичні властивості складних оксидних сполук безпосередньо впливають методи синтезу. Оксидний метод синтезу потребує підвищених температур і не завжди дозволяє досягнути необхідного рівня властивостей складних ніобатів і танталатів. В той же час можливості оксидного методу далеко не вичерпані й потребують подальшого вивчення та вдосконалення. Не менш важливим є пошук хімічних методів синтезу, які забезпечують гомогенність компонентів складних сполук на молекулярному рівні. Науковий інтерес має також синтез нових ніобатів і танталатів із структурою типу перовскіту, зокрема таких, обидві катіонні підрешітки яких складні.

Метою роботи є дослідження умов утворення перовскітоподібних ніобатів і танталатів при синтезі їх по оксидній технології і методом осаджування з розчинів; виявлення можливостей існування перовскітоподібних ніобатів і танталатів, в яких обидві катіонні підрешітки є складними.

Поставлена мета визначила наступні завдання:

- вивчити особливості утворення структури перовскіту в складних оксидах ніобію і танталату з одно-, двох-, трьохзарядними катіонами і виявити оптимальні напрямки їх одержання по оксидній технології;
- розробити спосіб синтезу і вивчити умови утворення ніобатів і танталатів  $Ba[(Zn,Mg)_{1/3}(Nb,Ta)_{2/3}]O_3$  з розчинів, зокрема алкоксометодом;
- з'ясувати можливості утворення ніобатів і танталатів із складними катіонними підрешітками -  $(A^{1+}_{1/2}A^{3+}_{1/2})(B^{2+}_{1/3}B^{5+}_{2/3})O_3$ ; дослідити кристалографічні особливості представників даної групи перовскітів.

Наукова новизна:

1. Досліджені умови утворення сполук ніобію і танталату із структурою перовскіту, катіонні підрешітки яких включають одно-, дво-, і трьохзарядні катіони при синтезі їх по оксидній технології;
2. Виявлені нові оксидні сполуки:  $Ba_3Li_2Nb_2O_9$ ,  $Ba_3Li_2Ta_2O_9$ ; проведено їх індиціювання в кубічній сингонії і встановлені кристалографічні параметри;
3. Показано, що одержання кераміки цинквмісних потрійних оксидів ніобію і танталу при викристанні оксидної технології доцільно проводити, виходячи з попередньо синтезованих метаніобатів і метатанталатів цинку  $ZnNb_2O_6$ ,  $ZnTa_2O_6$  ;
4. В системі  $ZnO-Ta_2O_5$  виявлена тетрагональна модифікація метатанталату цинку, визначені його кристалографічні параметри;
5. Розглянуто термодинамічні й кінетичні аспекти фазових переходів барієвих цинк-, магнійвмісних ніобатів і танталатів, які супроводжуються упорядкуванням катіонів В-підрешітки, що дало змогу сформулювати критерій оптимальних умов синтезу даних перовскітів;
6. Вперше синтезовані перовскітоподібні ніобати і танталати із складними підрешітками А і В:  $(Na_{1/2}La_{1/2})(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ ,  $(Na_{1/2}La_{1/2})(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ ,  $(Na_{1/2}La_{1/2})(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ ,  $(Na_{1/2}La_{1/2})(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ , які кристалізуються в кубічній сингонії; розраховані параметри їх елементарних комірок.

Практична цінність роботи:

1. Розроблено алкоксидний метод синтезу цинк-, магнійвмісних ніобатів і танталатів барію, який дозволив на 200-400 К знизити температури їх утворення порівняно з оксидною технологією.
2. Встановлені технологічні режими синтезу перовскітоподібних цинк-, магнійвмісних ніобатів і танталатів при використанні оксидної технології, які необхідні для упорядкування в катіонних підрешітках при малій тривалості термообробки.
3. Розраховані оптимальні співвідношення між розмірами часток вихідних компонентів для синтезу цинк-, магнійвмісних ніобатів і танталатів барію, які забезпечують створення кераміки з високим рівнем електрофізичних властивостей.

Основні положення, які виносяться до захисту:

1. Закономірності у послідовності взаємодії вихідних компонентів та проміжних продуктів, що дозволило виявити умови одержання однофазних перовскітоподібних ніобатів і танталатів з одно-, дво-, трьохзарядними катіонами в В-підрешітці.
2. Спосіб одержання цинквмісних ніобатів і танталатів барію, який полягає у попередньому синтезі метаніобатів і метатанталатів цинку і дає змогу суттєво скоротити тривалість спікання кераміки.
3. Алкоксидний метод синтезу перовскітоподібних цинк-, магнійвмісних ніобатів і танталатів барію.
4. Нові сполуки перовскітної структури з складними катіонними підрешітками А і В -  $(\text{Na}_{1/2}\text{La}_{1/2})(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ,  
 $(\text{Na}_{1/2}\text{La}_{1/2})(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ ,  $(\text{Na}_{1/2}\text{La}_{1/2})(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ,  
 $(\text{Na}_{1/2}\text{La}_{1/2})(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ .
5. Критерій вибору методу синтезу цинк-, магнійвмісних ніобатів і танталатів барію, який базується на термодинамічному і кінетичному аналізі етапів синтезу і спікання, що забезпечує упорядкування катіонів В-підрешітки й виключення утворення стійких проміжних фаз.

Апробація роботи і публікації.

Опубліковано 12 робіт, у тому числі за матеріалами дисертаційної роботи 5 статей, 2 тез доповідей; отримано 1 авторське свідоцтво. Матеріали дисертації доповідались на: - XII Українській республіканській конференції по неорганічній хімії (Симферополь, 1989 р.);

- XXV та XXVI наукових конференціях ІЗНХ НАН України (Київ, 1989-90 р.р.);
- IV Всесоюзній конференції "Актуальні проблеми одержання, використання сегнето-, п'єзо-, піроелектричних та споріднених їм матеріалів" (Москва, 1991р.).

Декларація особистого внеску дисертанта.

Основні експериментальні дані, що використані у дисертаційній роботі, одержані безпосередньо автором. Кристаліграфічні дослідження проводились спільно з к.х.н. Новицькою Г.Н. Аналіз експериментальних результатів та їх інтерпретація здійснені автором спільно з науковим керівником.

### Структура та обсяг дисертації.

Робота складається з вступу, 6 розділів основного тексту, висновків, переліку цитованої літератури (162 найменування). Робота викладена на 149 сторінках машинописного тексту, містить 42 малюнка, 32 таблиці.

### ВИХІДНІ МАТЕРІАЛИ, МЕТОДИ СИНТЕЗУ І ДОСЛІДЖЕННЯ

#### Вихідні матеріали.

При синтезі по оксидній технології використовували:  $ZnO$ ,  $MgO$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $Ta_2O_5$ ,  $BaCO_3$  кваліфікації "осч";  $SrCO_3$ ,  $CaCO_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Y_2O_3$ ,  $La_2O_3$ ,  $Li_2CO_3$ ,  $Na_2CO_3$  кваліфікації "чда". При синтезі алкоксидним методом вживали: барій металічний,  $NbCl_5$ ,  $TaCl_5$  - "осч"; аміак, бензол, оцтову кислоту, кальцій і натрій металічні - "хч" та  $CaO$  і  $KOH$  - "чда". При використанні золь-гель технології застосовували ацетилацетон - "хч" і диметилформамід - "чда".

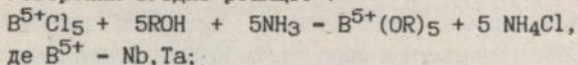
#### Методи синтезу.

По оксидній технології проводили синтез в одну стадію перовскіто-подібних ніобатів і танталатів:

$Ba(Li_{1/4}Nb_{3/4})O_3$	$Ba(Na_{1/4}Nb_{3/4})O_3$	$Ba(Na_{1/4}Ta_{3/4})O_3$
$Ba(Li_{1/4}Ta_{3/4})O_3$	$Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$	$Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$
$Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$	$Ca(Al_{1/2}Nb_{1/2})O_3$	$Ca(Al_{1/2}Ta_{1/2})O_3$
$Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$	$Ca(Y_{1/2}Nb_{1/2})O_3$	$Sr(Al_{1/2}Nb_{1/2})O_3$
$Ca(Y_{1/2}Ta_{1/2})O_3$	$Sr(Y_{1/2}Nb_{1/2})O_3$	$Sr(Y_{1/2}Ta_{1/2})O_3$
$Sr(Al_{1/2}Ta_{1/2})O_3$	$Ba(Al_{1/2}Nb_{1/2})O_3$	$Ba(Y_{1/2}Nb_{1/2})O_3$
$Ba(Al_{1/2}Ta_{1/2})O_3$	$(Li_{1/2}La_{1/2})(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$	$(Li_{1/2}La_{1/2})(Li_{1/4}Nb_{3/4})O_3$
$Ba(Y_{1/2}Ta_{1/2})O_3$	$(Li_{1/2}La_{1/2})(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$	$(Na_{1/2}La_{1/2})(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$
$(Li_{1/2}La_{1/2})(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$	$(Na_{1/2}La_{1/2})(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$	$(Na_{1/2}La_{1/2})(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$
$(Na_{1/2}La_{1/2})(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$	$(Na_{1/2}La_{1/2})(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$	

Оксиди і карбонати висувували при 470-670 К, охолоджували в ексикаторі над  $P_2O_5$ . Стехіометричні наважки компонентів вносили в агатовий барабан з халцедоновими кулями і змішували 8-10 год. з водою. Висушену шихту прожарювали в інтервалі температур 970-1870 К. Тривалість термообробки становила 2-8 год. Випалені порошки після мокрого подрібнення в кульовому млині й сушки пресували, додаючи зв'язуюче, в таблетки. Зразки спікали в залежності від хімічного складу при 1500-1900 К з тривалістю 2-6 год.

При використанні оксидної технології сполуки  $Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ ,  $Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ ,  $Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ ,  $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$  синтезували також у дві стадії: спочатку одержували  $ZnNb_2O_6$ ,  $ZnTa_2O_6$ ,  $MgNb_2O_6$ ,  $MgTa_2O_6$ , з яких на другій стадії при взаємодії з  $BaCO_3$  синтезували перовскітні структури. Крім того, цинк-, магнійвмісні ніобати і танталати барію одержували з розчинів, використовуючи алкоксометод і золь-гель технологію. Синтез ізопропілату барію проводили шляхом розчинення металічного барію в ізопропанолі в атмосфері аргону. Синтез ізопропілатів ніобію і танталу проводили аміачним способом. З цією метою сольватовані в суміші бензолу та ізопропілового спирту пентахлориди  $NbCl_5$ ,  $TaCl_5$  приводили у взаємодію з аміаком, який висушували, використовуючи  $CaO$  і  $KOH$ . Попередньо бензол обезводнювали металічним натрієм, а ізопропанол -  $CaO$  і металічним кальцієм. Утворений згідно реакції :



осад  $NH_4Cl$  відокремлювали на пористому скляному фільтрі. Більшу частину органічних розчинників і абсорбованого аміаку відділяли від ізопропілатів  $Nb(OPr-i)_5$ ,  $Ta(OPr-i)_5$  перегонкою під зниженим тиском на магнітній мішалці з підігрівом. Повну дистиляцію алкоксидів здійснювали на установці вакуумної перегонки в атмосфері аргону. Чисті  $Nb(OPr-i)_5$ ,  $Ta(OPr-i)_5$  розчиняли в ізопропанолі. Концентрація барію, ніобію і танталу в ізопропанольних розчинах алкоксидів становила відповідно 85-95 г/л, 12-18 г/л, 20-25 г/л. Готували змішаний розчин алкоксидів з мольним співвідношенням  $Ba:Nb(Ta) - 3:2$ . В алкоксометоді використовували водні розчини ацетатів цинку і магнію з концентрацією елементів 60-75 г/л і 40-55 г/л відповідно. До змішаного розчину ізопропілатів по краплям додавали при перемішуванні розчин ацетату цинку або магнію так, щоб мольне співвідношення  $Ba:Nb(Ta):Zn(Mg)$  дорівнювало 3:2:1. Утворену суспензію охолоджували з 340 до 290 К і фільтрували. Продукт співосадження висушували при температурі не більше 370 К.

При синтезі  $Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ ,  $Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$  по золь-гель технології використовували неводний розчин ацетилацетонату цинку. Останній одержували шляхом розчинення  $ZnO$  в ацетилацетоні з додаванням диметилформаміду до концентрації цинку 40-50 г/л.

Термообробку зразків при температурах до 1620 К здійснювали в печі КО-14 з карборудновими нагрівачами; для більш високих температур використовували піч з хромітлантановими нагрівачами. Температурний контроль здійснювали термопарами ПП-1 і ПР-30/6 відповідно.

#### Методи дослідження і аналізу.

Вміст елементів в розчинах встановлювали: Ва - комплексометричним титруванням і ваговим методом, з утворенням  $BaSO_4$ ; Nb і Та - ваговим методом, з утворенням гідроксидів, а також диференціально-спектрометричним методом; Zn і Mg - ваговим методом по кількості ZnO, MgO, розчинених у відомому об'ємі оцтової кислоти, а також атомно-сорбційною фотометрією. Рентгенофазовий аналіз зразків здійснювали на дифрактометрі ДРОН-3,  $CuK\alpha$  ( $\lambda=0,15418$  нм). При розшифровці фазового складу користувалися картотекою ASTM, літературними даними, комп'ютерною програмою рентгенофазового аналізу JPCDS. Розрахунок параметрів кристалічних решіток сполук здійснювали згідно квадратичних форм відповідних сингоній. Морфологію порошку вивчали на скануючому електронному мікроскопі JSM-T20 (JEOL, Японія) в ІПМ НАН України. Вимірювання питомої поверхні порошку проводили методом BET шляхом порівняння десорбційного параметру досліджуваного порошку з характеристиками еталонних зразків. ІЧ-спектри поглинання в діапазоні  $200-4000$   $cm^{-1}$  отримували на спектрометрі SPECORD M80 на зразках, запресованих в таблетки з KBr. Для дослідження діелектричної проникності ( $\epsilon$ ), добротності (Q) та температурного коефіцієнту діелектричної проникності (ТК $\epsilon$ ) синтезованих керамічних зразків використовували метод діелектричного резонатора.

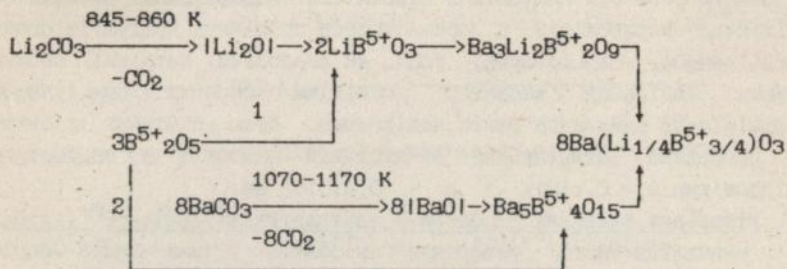
#### ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ.

##### Утворення складних ніобатів і танталатів $A^{2+}(B^{1+}_{1/4}B^{5+}_{3/4})O_3$ .

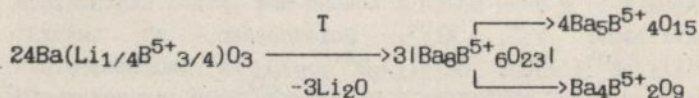
Ніобати і танталати з перовскітною структурою утворюють три групи сполук: з одно-, двох і трьохзарядними іонами, які знаходяться разом з іонами ніобію і танталу в кристалографічній підрешітці В перовскіту  $ABO_3$ .

Умови утворення сполук першої групи досліджувались на прикладі літій- і натрійвмісних перовскітів  $\text{Ba}(\text{Li}_{1/4}\text{Nb}_{3/4})\text{O}_3$ ,  $\text{Ba}(\text{Li}_{1/4}\text{Ta}_{3/4})\text{O}_3$ ,  $\text{Ba}(\text{Na}_{1/4}\text{Nb}_{3/4})\text{O}_3$ ,  $\text{Ba}(\text{Na}_{1/4}\text{Ta}_{3/4})\text{O}_3$ . Виходячи з результатів термічного, фазового аналізу, ІЧ-спектроскопії, утворення зазначених об'єктів може бути представлено схемами, показаними на мал.1, де в дужки взяті лабільні сполуки:

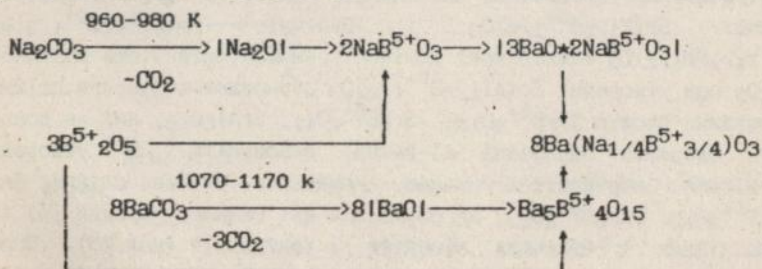
(а) - літійвмісні перовскіти:



при  $T > 1350 \text{ K}$  має місце реакція :



(б) - натрійвмісні перовскіти:



Мал.1. Схеми утворення  $\text{Ba}(\text{Li}_{1/4}\text{B}^{5+}_{3/4})\text{O}_3$  (а),  $\text{Ba}(\text{Na}_{1/4}\text{B}^{5+}_{3/4})\text{O}_3$  (б), де  $\text{B}^{5+} = \text{Nb}, \text{Ta}$ .

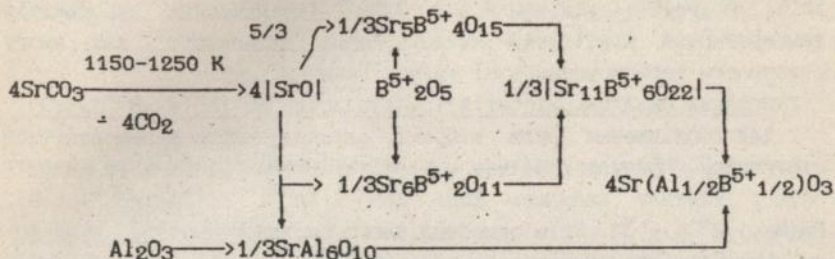
Встановлено, що в утворенні літєвих і натрієвих перовскітів приймають участь проміжні ніобати й танталати барію  $Ba_5B^{5+}_4O_{15}$ , надлишок яких ускладнює одержання кінцевих продуктів. Крім того, літійвмісні перовскіти при температурах вищих 1350 К поступово розкладаються, на відміну від більш стійких натрійвмісних перовскітів і утворюють гексагональну елементарну комірку, тоді як для натрійвмісних характерна кубічна сингонія. Це пов'язано з більшою різницею розмірів катіонів В-підрешітки. Характерною особливістю літєвих перовскітів є поява серед проміжних продуктів сполук  $Ba_3Li_2Nb_2O_9$ ,  $La_3Li_2Ta_2O_9$ , тоді як аналогічні натрієві сполуки мають лабільний характер. Оскільки сполуки  $Ba_3Li_2Nb_2O_9$ ,  $Ba_3Li_2Ta_2O_9$  виявилися раніш невідомими, було здійснено їх синтез і проведено індіціювання в кубічній сингонії з параметрами відповідно  $a = 0,41017$  і  $a = 0,41018$  нм.

Утворення складних ніобатів і танталатів  $A^{2+}(B^{3+}_{1/2}B^{5+}_{1/2})O_3$ .

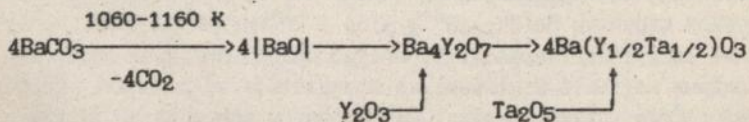
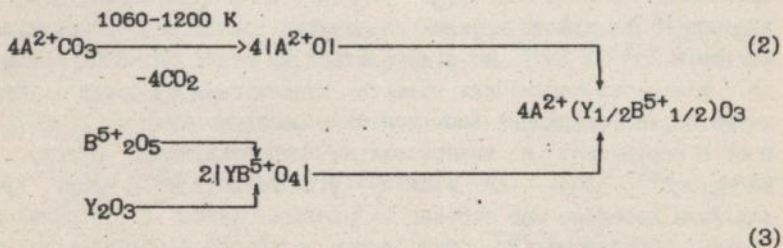
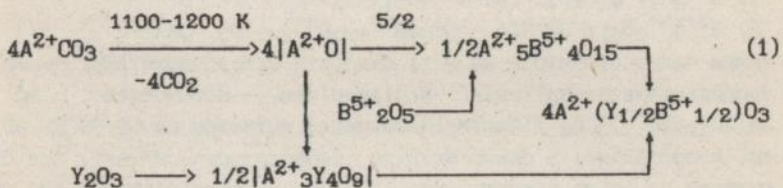
Вивчалися умови утворення ніобатів і танталатів барію, стронцію, кальцію  $Ba(Al_{1/2}B^{5+}_{1/2})O_3$ ,  $Ba(Y_{1/2}B^{5+}_{1/2})O_3$ ,  $Sr(Al_{1/2}B^{5+}_{1/2})O_3$ ,  $Sr(Y_{1/2}B^{5+}_{1/2})O_3$ ,  $Ca(Al_{1/2}B^{5+}_{1/2})O_3$ ,  $Ca(Y_{1/2}B^{5+}_{1/2})O_3$  з перовскітною структурою, в кристалографічній підрешітці В яких разом з іонами  $Nb^{5+}$ ,  $Ta^{5+}$  знаходяться трьохзарядні іони:  $Y^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ . Встановлено, що складні оксиди  $Ba(Al_{1/2}B^{5+}_{1/2})O_3$ ,  $Ca(Al_{1/2}B^{5+}_{1/2})O_3$  не утворюють структури перовскіту, що пов'язано з порушенням геометричних умов існування перовскітів. В залежності від природи катіонів у А- і В-підрешітках утворюються моноклінні:  $Ca(Y_{1/2}B^{5+}_{1/2})O_3$ , ромбоедричні:  $Sr(Y_{1/2}B^{5+}_{1/2})O_3$  і кубічні:  $Sr(Al_{1/2}B^{5+}_{1/3})O_3$ ,  $Ba(Y_{1/2}Nb_{1/2})O_3$  елементарні комірки. Низька активність вихідного  $Al_2O_3$  при утворенні  $Sr(Al_{1/2}B^{5+}_{1/2})O_3$  обумовлює існування стійких проміжних сполук  $Sr_5B^{5+}_4O_{15}$ ,  $Sr_6B^{5+}_2O_{11}$ ,  $SrAl_6O_{10}$ , які не дозволяють одержати однофазні Al-вмісні перовскіти. В утворенні Y-вмісних перовскітів також приймають участь стійкі фази  $Sr_5B^{5+}_4O_{15}$ ,  $Ba_5B^{5+}_4O_{15}$ , що обумовлює дві схеми утворення (1), (2) стронцієвих і барієвих ніобатів і танталатів (мал.26). Особливістю  $Ba(Y_{1/2}Ta_{1/2})O_3$  є поява проміжного  $Ba_4Y_2O_7$ , який призводить до існування ще однієї схеми (3) утворення ітрійвмісного танталату барію. Це пов'язано із зменшенням контактуючої поверхні порошку  $Ta_2O_5$  в вихідній суміші реагентів в порівнянні з  $Nb_2O_5$  внаслідок більшої питомої ваги пентаоксиду танталу. Утворення

$\text{Sr}(\text{Al}_{1/2}\text{B}^{5+}_{1/2})\text{O}_3$ ,  $\text{Sr}(\text{Y}_{1/2}\text{B}^{5+}_{1/2})\text{O}_3$  і  $\text{Ba}(\text{Y}_{1/2}\text{B}^{5+}_{1/2})\text{O}_3$  може бути представлено схемами, показаними на мал.2:

(а) - алюмінійвмісні ніобати й танталати стронцію:



(б) - ітрійвмісні ніобати й танталати стронцію і барію:



Мал.2.Схеми утворення  $\text{Sr}(\text{Al}_{1/2}\text{B}^{5+}_{1/2})\text{O}_3$  (а),  $\text{Sr}(\text{Y}_{1/2}\text{B}^{5+}_{1/2})\text{O}_3$ ,  $\text{Ba}(\text{Y}_{1/2}\text{B}^{5+}_{1/2})\text{O}_3$  (б), де  $\text{B}^{5+}$ -Nb,Ta;  $\text{A}^{2+}$ -Sr,Ba.

Вивчення властивостей кераміки  $\text{Sr}(\text{Y}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ ,  $\text{Sr}(\text{Y}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ ,  $\text{Ba}(\text{Y}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ ,  $\text{Ba}(\text{Y}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$  показало, що їх діелектрична проникність знаходиться в межах 23-35; при цьому електрична добротність на частоті 10 ГГц становить 2500-5000. Додатний для  $\text{Sr}(\text{Y}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$  і від'ємний для інших ітріймісних перовскітів температурний коефіцієнт діелектричної проникності дає змогу створювати термокомпенсовані тверді розчини.

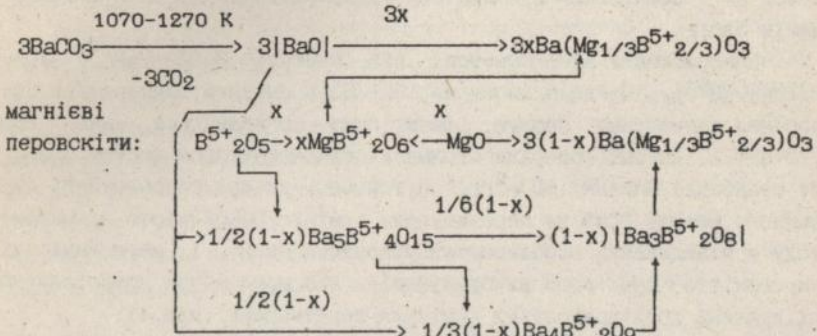
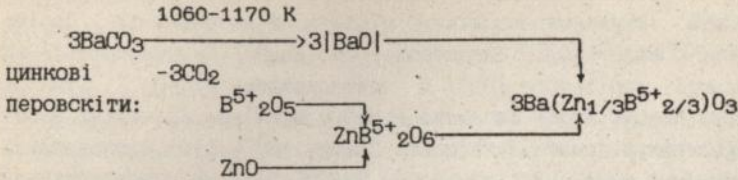
Утворення складних ніобатів і танталатів  $\text{A}^{2+}(\text{B}^{2+}_{1/3}\text{B}^{5+}_{2/3})\text{O}_3$ .

Для дослідження були вибрані складні оксиди з перовскітною структурою, кристалографічну підрешітку в яких разом з іонами ніобію і танталу займають іони  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ :  $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{B}^{5+}_{2/3})\text{O}_3$ ,  $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{B}^{5+}_{2/3})\text{O}_3$ . Крім одностадійного оксидного методу, нами було запропоновано синтезувати сполуки  $\text{Ba}(\text{B}^{2+}_{1/3}\text{B}^{5+}_{2/3})\text{O}_3$ ,  $(\text{B}^{2+}\text{-Zn, Mg; B}^{5+}\text{-Nb, Ta})$  двохстадійним оксидним методом, де кожен із стадій можна представити у вигляді:

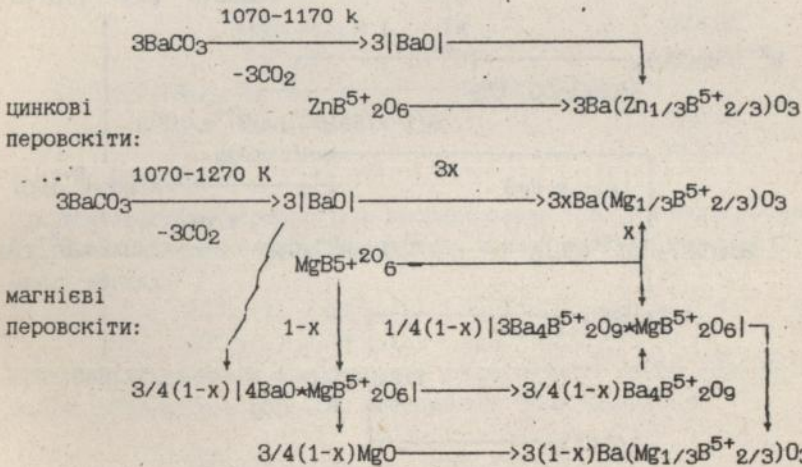
- 1)  $\text{B}^{2+}\text{O} + \text{B}^{5+}_2\text{O}_5 = \text{B}^{2+}\text{B}^{5+}_2\text{O}_6$ ;
- 2)  $\text{B}^{2+}\text{B}^{5+}_2\text{O}_6 + 3\text{BaCO}_3 = 3\text{Ba}(\text{B}^{2+}_{1/3}\text{B}^{5+}_{2/3})\text{O}_3 + 3\text{CO}_2$

Таким чином ставилося на меті створити більш сприятливі умови для упорядкування катіонів В-підрешітки. Встановлено, що для  $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{B}^{5+}_{2/3})\text{O}_3$  двохстадійний метод дозволяє на 30-80 К знизити, в порівнянні з одностадійним, температуру синтезу. Але більш суттєва перевага використання  $\text{ZnB}^{5+}_2\text{O}_6$  спостерігається на етапі одержання кераміки  $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{B}^{5+}_{2/3})\text{O}_3$ . Так, для  $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$  вдалося більш ніж на порядок скоротити тривалість упорядкування катіонів  $\text{Zn}^{2+}$  і  $\text{Ta}^{5+}$ , що відбувається на етапі спікання. Крім того, щільність керамічних зразків цинкмісних ніобатів і танталатів барію, одержаних двохстадійним методом, була на 25-30 % вищою, в порівнянні з використанням одностадійного методу. Для  $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{B}^{5+}_{2/3})\text{O}_3$ , на відміну від  $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{B}^{5+}_{2/3})\text{O}_3$ , двохстадійний метод не має переваг у синтезі шихти і спіканні кераміки. Пояснення наведеним фактам пов'язано з особливостями утворення структур  $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{B}^{5+}_{2/3})\text{O}_3$  і  $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{B}^{5+}_{2/3})\text{O}_3$ . При утворенні Zn-місних перовскітів згідно схеми (мал.3.а) взаємодія між оксидами катіонів В-підрешітки починається до розкладу карбонату барію. Отже, використання метаніобатів або метатанталатів цинку (мал.3.б) лише спрощує утворення кінцевої перовскітної структури. При синтезі Mg-місних перовскітів (мал.3.а) метаніобати і метатанталати магнію утворюються при більш високих температурах, ніж  $\text{ZnB}^{5+}_2\text{O}_6$ . З одного боку, це обумовлює появу додаткових проміжних

(а) - одностадійний метод синтезу  $Ba(B^{2+}_{1/3}B^{5+}_{2/3})O_3$



(б) - двохстадійний метод синтезу  $Ba(B^{2+}_{1/3}B^{5+}_{2/3})O_3$



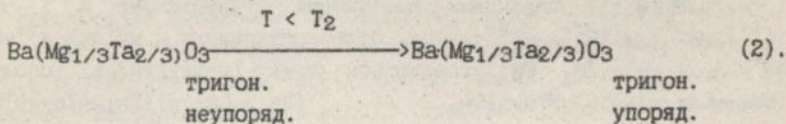
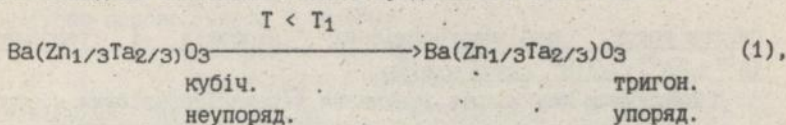
Мал.3. Схеми утворення  $Ba(Zn_{1/3}B^{5+}_{2/3})O_3$ ,  $Ba(Mg_{1/3}B^{5+}_{2/3})O_3$  при синтезі їх по одностадійному (а) і двохстадійному (б) методах;  $B^{5+}$ -Nb, Ta.



При використанні золь-гель технології в синтезі  $Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ ,  $Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  виявлено, що перовскітна структура починає кристалізуватись при 870 К, що на 250-300 К нижче, ніж по оксидній технології.

Вивчаючи кристалографічні особливості метаніобатів і метатанталатів цинку і магнію, було встановлено існування неописаної в літературі тетрагональної модифікації  $ZnTa_2O_6$  з параметрами елементарної комірки:  $a=1,4626$  ;  $c=0,7255$  нм.

Високий рівень електрофізичних характеристик в сполуках  $Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ ,  $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$  пов'язаний із станом упорядкування катіонів В-підрешітки, що проявляється в зміні кристалографічних параметрів і щільності зразків. Фазові переходи до упорядкованого стану складних перовскітоподібних танталатів прискорюються з ростом температур, але при  $T_1=1620-1670$  К для цинк- і  $T_2=1870-1920$  К для магнійвмісних перовскітів у стаціонарних умовах спостерігаються переходи до розупорядкованого стану. Фазові переходи в складних танталатах можна представити таким чином:



При температурах переходу від упорядкованих до розупорядкованих структур зміни ізобарно-ізотермічних потенціалів процесів (1), (2) мають вигляд:

$$\Delta G_{T_1}^0(1) - \Delta H_{T_1}^0(1) - T_1 \Delta S_{T_1}^0(1) = 0 \quad (3),$$

$$\Delta G_{T_2}^0(2) - \Delta H_{T_2}^0(2) - T_2 \Delta S_{T_2}^0(2) = 0 \quad (4).$$

Враховуючи, що зміни ентропій при упорядкуванні  $Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ ;  $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$  відповідно зменшуються та збільшуються:

$$\Delta S_{T_1}^0(1) < 0 ; \quad \Delta S_{T_2}^0(2) > 0$$

і виходячи з (3), (4), зміни ентальпії при упорядкуванні

$Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$   $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$  становлять відповідно:

$$\Delta H_{T_1}^0(1) < 0 ; \quad \Delta H_{T_2}^0(2) > 0 .$$

Отже, катіонне упорядкування в  $Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$  можливо не тільки при температурах нижчих, ніж  $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ , але й на відміну від останнього супроводжується виділенням тепла, а це, згідно з правилом Ле-Шател'є, перешкоджає прискоренню спікання цинквісної кераміки шляхом підвищення температури.

Виходячи із схем утворення  $Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ ,  $Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ ,  $Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ ,  $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ , механізму аустричної дифузії катіонів крізь шар продукту реакції, залежності між розміром часток і площею поверхні, нами було розраховане оптимальне співвідношення між розмірами  $d$  часток вихідних компонентів в оксидній технології, яке має вигляд:

$$d(ZnO, MgO) : d(Nb_2O_5, Ta_2O_5) : dBaCO_3 = 1:20:20.$$

Отже, для отримання активних порошків зазначених перовскітів необхідно забезпечити підвищену дисперсність цинкових і магнієвих компонентів. Цього можна досягти комбінуванням оксидного методу підготовки барій-, ніобій-, танталвісних сполук і осадженням з розчинів цинк-, магнійвісних реагентів.

Синтез нових перовскітоподібних ніобатів і танталатів  $(A^{1+}_{1/2}A^{3+}_{1/2})(B^{2+}_{1/3}B^{5+}_{2/3})O_3$ .

Досліджуючи можливість існування перовскітоподібних ніобатів і танталатів із складними катіонними підрешітками А і В -  $(A^{1+}_{1/2}A^{3+}_{1/2})(B^{2+}_{1/3}B^{5+}_{2/3})O_3$ , було встановлено, що при  $A^{1+}$ -Na,  $A^{3+}$ -La і  $B^{2+}$ -Zn, Mg утворюються нові індивідуальні сполуки  $(Na_{1/2}La_{1/2})(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ ,  $(Na_{1/2}La_{1/2})(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ ,  $(Na_{1/2}La_{1/2})(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ ,  $(Na_{1/2}La_{1/2})(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ . В таблиці наведено, як приклад, результати індиціювання рентгенограми  $(Na_{1/2}La_{1/2})(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ .

Таблиця

Результати індиціювання  $(Na_{1/2}La_{1/2})(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ .

d	2θ	2θ	I	h k l	d	2θ	2θ	I	h k l
екс.	екс.	розр.	Io		екс.	екс.	розр.	Io	
3,9601	22,45	22,50	14	0 0 1	1,6145	57,04	57,08	38	1 1 2
2,7968	32,00	32,03	100	0 1 1	1,3976	66,95	66,97	12	0 2 2
1,9737	45,98	45,92	35	0 0 2	1,3187	71,55	71,63	1	0 1 3
1,7671	51,73	51,72	4	0 1 2	1,2510	76,08	76,17	12	0 1 3

Сполуки  $(\text{Na}_{1/2}\text{La}_{1/2})(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ,  $(\text{Na}_{1/2}\text{La}_{1/2})(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ ,  $(\text{Na}_{1/2}\text{La}_{1/2})(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ,  $(\text{Na}_{1/2}\text{La}_{1/2})(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$  мають кубічні елементарні комірки з параметрами відповідно 0,3952 нм, 0,3946 нм, 0,3955 нм, 0,3957 нм.

### ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

#### 1. Геометричні умови існування складних ніобатів і танталатів.

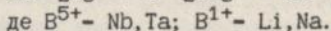
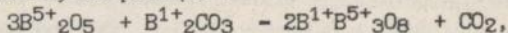
В результаті вивчення умов утворення складних ніобатів і танталатів різноманітних типів перовскітоподібної структури встановлено, що відомі критерії її існування не завжди дають задовільний результат. Так, наприклад, виходячи з відомих критеріїв, повинні утворюватися такі перовскітоподібні сполуки, як  $\text{Ca}(\text{Al}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{Al}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ . В той же час було встановлено, що  $\text{Ca}(\text{Al}_{1/2}\text{B}^{5+}_{1/2})\text{O}_3$ ,  $\text{Ba}(\text{Al}_{1/2}\text{B}^{5+}_{1/2})\text{O}_3$ ,  $(\text{Li}_{1/2}\text{La}_{1/2})(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ,  $(\text{Li}_{1/2}\text{La}_{1/2})(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ,  $(\text{Li}_{1/2}\text{La}_{1/2})(\text{Li}_{1/4}\text{Nb}_{3/4})\text{O}_3$ , де  $\text{B}^{5+} = \text{Nb}, \text{Ta}$ , не існують. Аналіз отриманих результатів дозволив уточнити геометричні умови існування для складних ніобатів і танталатів із структурою перовскітного типу  $\text{ABO}_3$ :

$$1,20 \pm 0,01 < R_{\text{A}1}/R_{\text{B}3} < 2,45 \pm 0,01$$

$$R_{\text{A}1} + R_{\text{B}3} > 0,1740 \pm 0,001 \text{ нм:}$$

#### 2. Утворення складних ніобатів і танталатів $\text{A}^{2+}(\text{B}^{1+}_{1/4}\text{B}^{5+}_{3/4})\text{O}_3$ .

Для прискорення досягнення однофазності сполук  $\text{Ba}(\text{Li}_{1/4}\text{B}^{5+}_{3/4})\text{O}_3$ ,  $\text{Ba}(\text{Li}_{1/4}\text{B}^{5+}_{3/4})\text{O}_3$  необхідно виключити взаємодію між  $\text{BaCO}_3$  і  $\text{B}^{5+}_2\text{O}_5$  з утворенням  $\text{BaB}^{5+}_4\text{O}_{15}$ . Цього можна досягти, якщо до розкладу  $\text{BaCO}_3$  пентаоксида ніобію і танталу прореагують з карбонатом лужного металу по реакції:



З цією метою необхідно:

- розділити синтез  $\text{Ba}(\text{B}^{1+}_{1/4}\text{B}^{5+}_{3/4})\text{O}_3$  на два етапи, першим з яких є отримання  $\text{B}^{1+}\text{B}^{5+}_3\text{O}_8$ ;
- використовувати активні форми  $\text{B}^{5+}_2\text{O}_5$ ;
- обмежувати кількість лабільного  $\text{B}^{1+}_2\text{O}$  шляхом повільного росту температури в інтервалі розкладу карбонатів лужних металів.

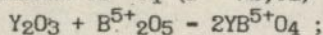
#### 3. Утворення складних ніобатів і танталатів $\text{A}^{2+}(\text{B}^{3+}_{1/2}\text{B}^{5+}_{1/2})\text{O}_3$ .

В залежності від природи катіонів А і В, утворення перовскітів такого типу має певні особливості. У випадку, коли  $\text{B}^{3+} = \text{Al}$  низь-

ка активність вихідного  $Al_2O_3$  обумовлює існування одночасно з перовскітними структурами  $Sr(Al_{1/2}B^{5+}_{1/2})O_3$  стійких проміжних фаз  $Sr_5B^{5+}_4O_{15}$ ,  $Sr_6B^{5+}_2O_{11}$ ,  $SrAl_6O_{10}$  ( $B^{5+}$  - Nb, Ta), надмірна кількість яких не дозволяє отримати однофазні алюмінійвмісні перовскіти.

Для досягнення однофазності Y-вмісних перовскітів  $Sr(Y_{1/2}B^{5+}_{1/2})O_3$ ,  $Ba(Y_{1/2}B^{5+}_{1/2})O_3$  необхідні температури 1770-1870 K, тоді як вони починають утворюватись з 1070 K. Щоб підвищити активність шихти і знизити температури їх синтезу в умовах оксидної технології, необхідно обмежити утворення проміжних фаз  $Ba_5B^{5+}_4O_{15}$ ,  $Sr_5B^{5+}_4O_{15}$ . З цією метою доцільно:

- розділити синтез Y-вмісних перовскітів на два етапи, першим з яких є отримання  $YB^{5+}O_4$  ( $B^{5+}$ -Nb, Ta) по реакції:



- використовувати активні форми  $Y_2O_3$ .

#### 4. Утворення складних ніобатів і танталатів $A^{2+}(B^{2+}_{1/3}B^{5+}_{2/3})O_3$ .

Перовскіти  $Ba(Zn_{1/3}B^{5+}_{2/3})O_3$  і  $Ba(Mg_{1/3}B^{5+}_{2/3})O_3$  при синтезі по оксидній технології утворюються по різному. Виявлено переваги оксидного двохстадійного методу синтезу шихти  $Ba(Zn_{1/3}B^{5+}_{2/3})O_3$ . В той же час попередній синтез  $MgNb_2O_6$ ,  $MgTa_2O_6$  не виключає утворення небажаних ніобатів і танталатів барію при формувачні магнієвих перовскітів. Таким чином, одержання  $Ba(Mg_{1/3}B^{5+}_{2/3})O_3$  в одну стадію з більшою кількістю вихідних реагентів сприяє збереженню активності шихти для подальшого спікання. З метою обмеження утворення стійких проміжних фаз  $Ba_5B^{5+}_4O_{15}$ ,  $Ba_4B^{5+}_2O_9$  дисперсність часток  $MgO$ ,  $ZnO$  повинна бути суттєво, у 20 крат вища за дисперсність Ba-, Nb-, Ta-вмісних реагентів; щоб виключити локальні пересичення лабільного  $BaO$ , необхідно обмежувати швидкість росту температури в діапазоні розкладу  $BaCO_3$ . На етапі одержання керамічних зразків підвищення температур спікання призводило до зниження їх електрофізичних параметрів, хоча щільність зразків зростала. Це підтверджує існування фазових переходів, пов'язаних з розупорядкуванням перовскітів. Отже, для скорочення тривалості спікання складних ніобатів і танталатів необхідно використовувати температури, максимально наближені, але не вищі за температури розупорядкування відповідних сполук (1620-1670 K - для  $Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$  і 1870-1920 K - для  $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ ). Відомо, що активність синтезованих порошоків з ростом температури знижується. В той же час швидкість упорядкування катіонів у підрешітці B на етапі спікання кераміки буде визначатися в значній мірі тем-

пературним фактором. З цієї точки зору саме по собі зниження температур утворення шихти складних перовскітів не є надійним критерієм при розробці нових методів їх синтезу, які повинні сприяти упорядкуванню.

5. Складні ніобати і танталати  $(A^{1+}_{1/2}A^{3+}_{1/2})(B^{2+}_{1/3}B^{5+}_{2/3})O_3$ .

Вперше синтезовані нові ніобати і танталати:  $(Na_{1/2}La_{1/2})(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ ,  $(Na_{1/2}La_{1/2})(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ ,  $(Na_{1/2}La_{1/2})(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ ,  $(Na_{1/2}La_{1/2})(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$  із складними кристалографічними підрешітками А і В. Співвідношення між радіусами катіонів добре узгоджуються з геометричними умовами існування структури перовскітного типу. Синтезовані сполуки кристалізуються в кубічній сингонії.

ВИСНОВКИ

1. Встановлені умови утворення структури перовскіту при використанні оксидної технології у складних оксидах ніобію і танталу:  $A^{2+}(B^{3+}_{1/3}B^{5+}_{2/3})O_3$ , де  $A^{2+}$  - Ca, Sr, Ba;  $B^{3+}$  - Al, Y;  $B^{5+}$  - Nb, Ta;  $Ba(B^{1+}_{1/4}B^{5+}_{3/4})O_3$ , де  $B^{1+}$  - Li, Na;  $B^{5+}$  - Nb, Ta;  $Ba(B^{2+}_{1/3}B^{5+}_{2/3})O_3$ , де  $B^{2+}$  - Zn, Mg;  $B^{5+}$  - Nb, Ta, які включають послідовності хімічних перетворень, характер проміжних сполук і лімітуючі стадії.
2. В системі  $BaCO_3 - Li_2CO_3 - B^{5+}_2O_5$  вперше виявлені нові сполуки  $Ba_3Li_2Nb_2O_9$ ,  $Ba_3Li_2Ta_2O_9$ , проведено їх індиціювання в кубічній сингонії з параметрами 0,41017 і 0,41018 нм відповідно.
3. В системі  $ZnO-Ta_2O_5$  виявлена нова фаза метатанталату цинку  $ZnTa_2O_6$  з параметрами : а - 1,4260; с - 0,7255 нм, яка є структурним аналогом тетрагональної модифікації  $ZnNb_2O_6$ .
4. Доведено існування перовскітоподібних ніобатів і танталатів із складними катіонами підрешітками А і В:  $(Na_{1/2}La_{1/2})(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ ,  $(Na_{1/2}La_{1/2})(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ ,  $(Na_{1/2}La_{1/2})(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ ,  $(Na_{1/2}La_{1/2})(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ . Проведено їх індиціювання в кубічній сингонії, розраховані параметри елементарних комірок, які становлять 0,3952; 0,3946; 0,3955; 0,3956 нм відповідно.
5. Розроблені методики синтезу барієвих цинк-, магнійвмісних ніобатів і танталатів з використанням алкоксидів, які дозволяють на 200-300 К знизити температури їх утворення в порівнянні з оксидною технологією.

6. Показано, що для одержання  $Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ ,  $Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$  в умовах оксидної технології ефективно використовувати попередньо синтезовані  $ZnNb_2O_6$ ,  $ZnTa_2O_6$ , які дозволяють упростити утворення цих перовскітів та суттєво скоротити процес упорядкування В-катионів на етапі спікання кераміки.
7. Встановлено, що використання  $MgNb_2O_6$ ,  $MgTa_2O_6$  для синтезу  $Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ ,  $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$  по оксидній технології не виключає утворення стійких проміжних фаз і не є ефективним. Магнієві перовскіти, на відміну від цинкових, доцільно синтезувати в одну стадію.
8. Грунтуючись на особливостях утворення, термодинамічних і кінетичних аспектах етапів синтезу і спікання цинк-, магнійвмісних ніобатів і танталатів барію запропоновано критерій вибору методу одержання шихти наведених перовскітів, який базується на виключенні утворення проміжних фаз  $Ba_5Nb_4O_{15}$ ,  $Ba_5Ta_4O_{15}$ ,  $Ba_4Nb_2O_9$ ,  $Ba_4Ta_2O_9$ . Показана необхідність керування дисперсністю кожного з реагентів, розраховані оптимальні співвідношення розмірів частинок вихідних компонентів.

Основні результати дисертації опубліковано у роботах:

1. Кристаллографические параметры метатанталата цинка /Новицкая Г.Н., Янчевский О.З., Полянецкая С.В., Хоменко Б.С. // Укр. хим. журнал. 1990. Т.56, N 2. С.211-212.
2. Фазообразование в системах  $BaCO_3-(Nb, Ta)_2O_5-ZnO$  /Новицкая Г.Н., Янчевский О.З., Белоус А.Г., Полянецкая С.В. // Укр. хим. журнал. 1991. Т.57, N 8. С.801-802.
3. Кристаллографические параметры соединений  $(Na_{1/2}La_{1/2})(Nb_{2/3}Mg_{1/3})O_3$ ,  $(Na_{1/2}La_{1/2})(Nb_{2/3}Zn_{1/3})O_3$ ,  $(Na_{1/2}La_{1/2})(Ta_{2/3}Zn_{1/3})O_3$  /Новицкая Г.Н., Белоус А.Г., Полянецкая С.В., Янчевский О.З. // Журн. неорг. химии. 1990. Т.35, N 10. С.2497-2499.
4. Белоус А.Г., Янчевский О.З. Особенности образования сложных танталатов типа перовскита  $Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ ,  $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ , полученных алкоксометодом // Укр. хим. журнал. 1992. Т.58, N7. С.529-532.
5. Янчевский О.З., Белоус А.Г. Фазовые переходы при синтезе  $Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$  // Укр. хим. журнал. 1993. Т.59, N 11. С.1141-1144.

6. А.с. 1837599 СРСР. МКИ С 04 В 35, Н 01 В 3/12. Янчевский О.З., Белоус А.Г., Новицкая Г.Н., Полянецкая С.В. Способ получения цинк-замещенных танталатов или ниобатов бария формулы  $Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$  или  $Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  со структурой перовскита. Заявл. 22. 10.90(4892561); опубл. 13.10.92.
7. Сложные ниобаты с перовскитоподобной структурой /Белоус А.Г., Новицкая Г.Н., Полянецкая С.В., Янчевский О.З., Ступин Ю.Д. // Укр. республ. конфер. по неорганической химии: Тезисы докл. Симферополь, 1989. Т.2. С.415.
8. Янчевский О.З., Белоус А.Г. Фазовые превращения при синтезе Zn-, Mg- замещенных танталатов и ниобатов бария // Тезисы докл. IV Всесоюз. конф. "Актуальные проблемы получения и использования сегнето-, пьезо-, пьезоэлектриков и родственных им материалов" М. НИИТЕХИМ. 1991. С.35.

Янчевський О.З. Синтез і дослідження властивостей складних оксидів ніобію і тантала со структурою перовскіта. Дисертація на соискання ученої ступені кандидата хімічних наук по спеціальності 02.00.01 - неорганічна хімія, Інститут загальної і неорганічної хімії НАН України, Київ, 1996. Дисертація присвячена дослідженню особливостей утворення перовскітоподібних ніобатів і танталатів з одно-, двух- і трьохзарядними катіонами. Предложено оптимальні умови синтезу по оксидній технології, розроблено алкоксидний спосіб отримання цинк-, магнійсодержащих перовскітів. Обнаружено нові сполучення. Вперше синтезовані нові складні перовскіти.

Yanchevsky O.Z. Synthesis and investigation of the properties of niobium and tantalum complex oxides with perovskite structure. Dissertation for Ph.D. degree in chemical science (inorganic chemistry - 02.00.01), Institute of General and Inorganic Chemistry, Kiev, 1996.

The thesis is devoted to the investigation of peculiarities of formation of perovskite-like niobates and tantalates, where cations have charge +1, +2, +3. The optimum methods of synthesis using oxide technology have been proposed. An alkoxomethod of synthesis of zinc and magnesium containing perovskites has been developed. New compounds have been found. New complex perovskites have been synthesized for the first time.

Ключові слова:

перовскіти, ніобати, танталати, упорядкування, алкоксотехнологія, оксидна технологія.

Підп. до друку 13.04.96 р. Формат 60x84/16. Друк офс. Папір друк.  
Ум. друк. арк. 1,5 Тираж 100 Зам. 518





1854

11111720

AB 34.793

**AB 34.793**