

УДК 541.65+546.273-31+546.32

О. Б. Бабушкина, Т. Оствольд, С. В. Волков, В. Данек

ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ И РЕНТГЕНОФАЗОВЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОКСИДА БОРА С ФТОРИДОМ КАЛИЯ В РАСПЛАВЕ $\text{KF—B}_2\text{O}_3$ *

Методами ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа изучено взаимодействие в широком интервале концентраций компонентов в расплавах $\text{KF—B}_2\text{O}_3$. Установлено образование оксидных и оксифторидных полиэдров бора тригонально-планарного и тетраэдрического строения в зависимости от концентрационных условий.

Цель настоящих исследований — идентификация оксидных, оксифторидных и, возможно, фторидных соединений бора, образующихся в расплаве $\text{KF—B}_2\text{O}_3$ в широком интервале концентраций компонентов изучаемой системы. Бинарная система расплавов $\text{KF—B}_2\text{O}_3$, выбранная в связи с перспективностью ее использования для электрохимического выделения молибдена и других тугоплавких металлов [1–4], исследована методами ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа быстро замороженных расплавов.

Расплавы и стекла системы $\text{KF—B}_2\text{O}_3$, особенно в области низких концентраций оксида бора, наиболее приближенных к условиям электрохимического выделения молибдена, изучены спектроскопическими методами недостаточно и в литературе нет единого подхода к интерпретации экспериментальных данных.

Для исследований были использованы реактивы KF фирмы "Fluka" и B_2O_3 фирмы "Merck". KF высушивали под вакуумом в присутствии P_2O_5 в течение 2 недель, а затем нагревали при 120°C 2 ч. B_2O_3 (порошковая форма) был переплавлен в платиновом тигле при 600°C в течение 6 ч, перенесен в сухой бокс и измельчен.

Смеси $\text{KF—B}_2\text{O}_3$ были приготовлены в широком интервале концентраций компонентов в сухом боксе и расплавлены в платиновых тиглях при 920°C в течение 30 мин в открытой атмосфере. Затем образцы были "заморожены" быстрым охлаждением и перенесены в сухой бокс. В дальнейшем все операции по приготовлению образцов для ИК-спектроскопических и рентгеновских исследований проводили в сухом боксе.

ИК-спектры регистрировали на спектрометре "Specord M-80" (Carl Zeiss, Jena). Таблетки, состоящие из 2 мг образца и 150 мг KBr , прессовали в сухом боксе и помещали в специальную кювету со стеклами из KBr . ИК-спектры регистрировали при комнатной температуре в интервале $200\text{--}4000\text{ см}^{-1}$.

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре "ДРОН-2 УМ" на $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Образцы для рентгенофазовых исследований готовили в сухом боксе и регистрировали под пленкой.

На рис. 1 показаны рентгенограммы системы $\text{KF—B}_2\text{O}_3$ при концентрации 70, 50 и 30 % (мол.) KF . Для системы с 70 % (мол.) KF по рентгенограмме фиксируются линии несвязанного KF . При 50 и 30 % (мол.) KF эти линии отсутствуют, свидетельствуя о полном связывании KF и участии его в образовании новых соединений, которые, однако, являются рентгеноаморфными.

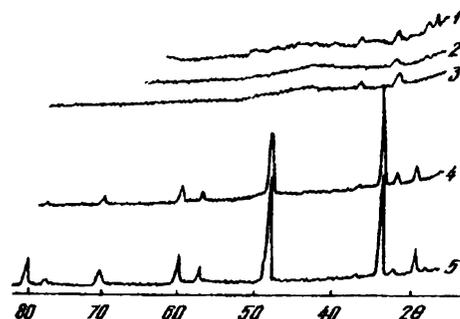


Рис. 1. Рентгенограммы системы $\text{KF—B}_2\text{O}_3$: 1 — B_2O_3 ; 2 — $\text{KF:B}_2\text{O}_3=30:70$; 3 — $50:50$; 4 — $70:30$ % (мол.); 5 — KF .

Образование различных полиэдров бора в широком интервале концентраций компонентов такого рода систем определяется в значительной мере природой как аниона, так и катиона. Кроме системы $\text{KF—B}_2\text{O}_3$, нами были исследованы системы $(\text{LiF—NaF—KF})\text{—B}_2\text{O}_3$ и $(\text{NaF—KF})\text{—B}_2\text{O}_3$, в результате чего установлена различная растворимость оксида бора во фторидных расплавах в зависимости от катиона щелочного металла. В одинаковых условиях проведения экспериментов оксид бора практически не растворялся в эвтектической смеси LiF—NaF—KF ; для эвтектической смеси NaF—KF

* Работа частично финансирована Словацкой академией наук (грант VEGA № 2/4032/98) и Институтом неорганической химии (Трондхейм, Норвегия).

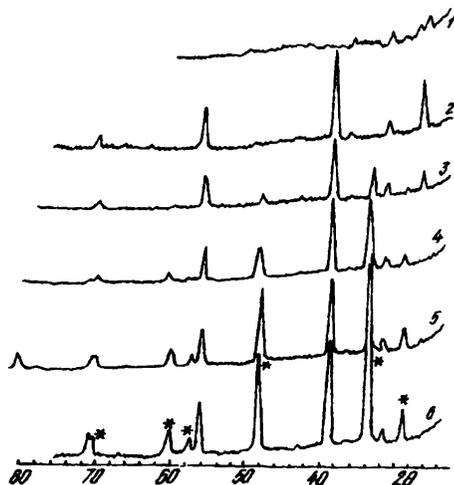


Рис. 2. Рентгенограммы системы (NaF—KF)— B_2O_3 : 1 — B_2O_3 ; 2 — (NaF—KF): B_2O_3 =70:30; 3 — 75:25; 4 — 85:15; 5 — 95:5 % (мол.); 6 — (NaF—KF) (* отмечены линии KF).

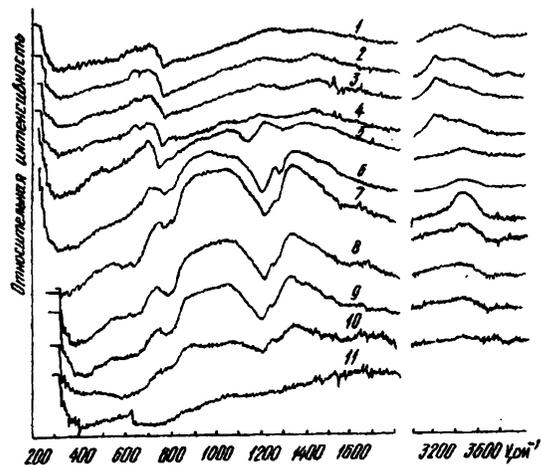


Рис. 3. ИК-спектры "замороженных" расплавов системы KF— B_2O_3 : 1 — B_2O_3 ; 2 — KF: B_2O_3 =5:95; 3 — 10:90; 4 — 15:85; 5 — 30:70; 6 — 50:50; 7 — 70:30; 8 — 85:15; 9 — 90:10; 10 — 95:5 % (мол.); 11 — KF.

исследования проведены при концентрации B_2O_3 не выше 30 % (мол.). Рентгенофазовый анализ системы (NaF—KF)— B_2O_3 (рис. 2) показал, что в образовании оксифторидных полиэдров бора принимает участие F-анионы соли KF: при 30 % (мол.) B_2O_3 в рентгенограммах фиксируются линии только NaF, причем интенсивность их не уменьшается при увеличении концентрации B_2O_3 от 5 до 30 % (мол.), в то время как интенсивность линий KF уменьшается до полного их исчезновения. Отсюда следует, что катионы партнера, обладающие сильным полем (Li^+ и Na^+), не способствуют образованию оксифторидных полиэдров бора.

На рис. 3 представлены ИК-спектры "замороженных" образцов расплавов системы KF— B_2O_3 , приготовленных в широком интервале концентраций KF и B_2O_3 .

Спектр индивидуального B_2O_3 характеризуется полосой 700 см^{-1} и широкими неявно выраженными полосами 1250 и 1450 см^{-1} . Строение индивидуального B_2O_3 изучено различными методами [5, 6] и в настоящее время наличие шестичленных борксолевых колец, образующих непрерывную трехмерную решетку, подтверждено исследованиями B_2O_3 методом спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) при переходе из стеклообразного в жидкое состояние [7]. Согласно данным ЯКР [8, 9], около 85 % атомов бора в B_2O_3 связаны в борксолевые кольца и около 60 % — согласно данным нейтронной дифракции [10]. Остальную часть оксида бора представляют группировки BO_3 , участвующие в образовании непрерывной сетки из борксолевых колец. Часть борксолевых колец связывается между собой посредством мостиковых ионов кислорода (рис. 4). Переход B_2O_3 из стеклообразного в жидкое состояние сопровождается раскрытием ча-

сти борксолевых колец с образованием цепочечных структур.

Прежде чем перейти к идентификации полиэдров бора в системе KF— B_2O_3 , рассмотрим закономерности структурных изменений полиэдров бора в оксидных системах $A_2O—B_2O_3$ (A — щелочной металл), изученных методами КР- и ИК-спектроскопии и рентгеновской дифракции [11–13] в концентрационном интервале $<75\%$ (мол.) A_2O . Добавление A_2O в расплав B_2O_3 приводит к образованию полиэдров бора с координационным числом 4 и постепенной деструкции сетки борксолевых колец с образованием шестичленных циклов типа метаборатов и структур цепочечного строения с различным строением полиэдров бора с типичными для бора координационными числами 3 и 4. Сетка борксолевых колец исчезает в расплаве $A_2O—B_2O_3$ при $X_{A_2O} \sim 0.25$. Линии, относящиеся к полиэдрам бора тетраэдрического строения, практически исчезают в спектрах КР при $X_{A_2O} \sim 0.70$, и доминирую-

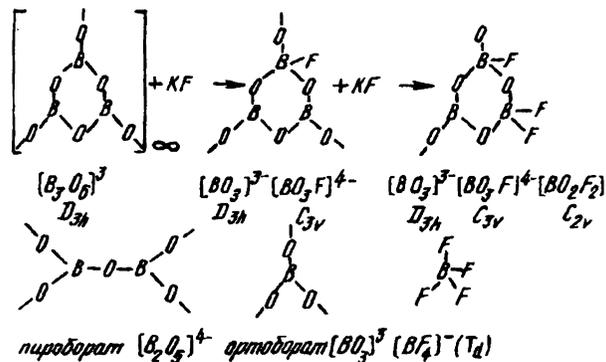


Рис. 4. Строение индивидуального B_2O_3 и возможные варианты полиэдров бора в расплаве KF— B_2O_3 .

Т а б л и ц а 1

Положение частот в ИК-спектрах системы $KF-B_2O_3$ и $K_2O-B_2O_3$ [15] и их отнесение к колебаниям связей образующихся полиэдров бора; результаты рентгенофазового анализа

KF	B_2O_3	Частоты колебаний связей, ν , cm^{-1} и их отнесение							Рентгено-фазовый анализ
		% (мол.)		[BO_3] в боркосольных кольцах	[BO_3F] $^{4-}$ и [BO_2F_2] $^{3-}$ исл-каженного тетраэдрического строения		Колебания мостикового —O— между кольцами	[BO_3] в боркосольных кольцах	
—	100		700				1250	1450	Линии свободного KF отсутствуют
5	95		700				1250	1450	
10	90		700				1250	1450	
15	85		700				1250	1450	
30	70		700	920	1050	1230		1370	
50	50		710	950	1100		1270	1350	
70	30	550	750	900	1050		1260	1330	
85	15	550	730	900	1050		1260	1340	
90	10	550	730	900	1050		1250	1330	
95	5			850	1050		1250	1350	Появляются линии свободного KF
100	—			Нет полос					

K_2O	B_2O_3	Частоты колебаний связей, ν , cm^{-1} и их отнесение								
		% (мол.)								
—	100		700							-1400
10	90	480	700	800	900	1080	1200		1370	
20	80	500	690	790	900	1000,	1100	1250	1330	1420
30	70	500	730	—	850	1070		1230	1300	1450
38	62	520	730	—	850	1050		—	1300	1450

щими становятся линии в области $895-910\text{ см}^{-1}$, характеризующие полиэдры бора тригонально-планарного строения. В области неизученных низких концентраций оксида бора (<25 % (мол.)) прогнозируется образование более мелких высокозаряженных частиц типа мета-, пиро- и ортоборатов с возвращением к координационному числу 3 [11].

Поскольку поведение ионов O^{2-} и F^- схоже в расплавах, при изучении комплексобразования в расплаве $KF-B_2O_3$, особенно в области высоких концентраций KF, следует учитывать возможность образования оксифторидных и даже фторидных соединений бора.

Как видно, ИК-спектры смесей с низким содержанием KF (5–15 % (мол.)) воспроизводят спектр индивидуального B_2O_3 (рис. 3, кривые 2–4). Незменность спектров свидетельствует о том, что добавление KF не вызывает еще заметных структурных изменений в строении индивидуального оксида бора в этой области составов. Только при концентрации 30 % (мол.) KF (рис. 3, кривая 5) и выше в ИК-спектрах появляются новые хорошо выраженные полосы, положение которых и наиболее вероятное отнесение к колебаниям различных связей представлены в табл. 1.

Добавление KF в расплав B_2O_3 и постепенное

увеличение его концентрации должно, с одной стороны, приводить к образованию оксифторидных полиэдров бора тетраэдрического строения в боркосольных кольцах, составляющих трехмерную решетку, и цепочечных фрагментах расплава, а с другой — вызывать процесс деполимеризации этой решетки и раскрытие боркосольных колец с образованием более мелких фрагментов.

Образование тетраэдрических полиэдров [BO_3F] $^-$ в концентрационном интервале до 70 % (мол.) NaF в расплаве NaF- B_2O_3 предложено в [14, 15], о чем свидетельствует линия 770 см^{-1} в спектре KF и очень широкая полоса 1000 см^{-1} в ИК-спектре. Следует отметить, однако, что эти полосы могут быть отнесены к образованию и других соединений бора тетраэдрического типа, например BF_4^- [16] или [BO_nF_{4-n}].

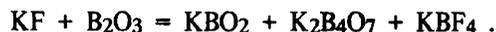
Как видно из сравнения ИК-спектров, представленных на рис. 3, введение KF в расплав B_2O_3 приводит к существенным изменениям в строении замороженного расплава, начиная с концентрации 30 % (мол.) KF (кривая 5). Дальнейшее повышение концентрации KF приводит к увеличению интенсивности всех уже выявленных полос и достигает максимального значения при мольном соотношении компонентов $KF : B_2O_3 = 70 : 30 \sim 2 : 1$ (кри-

вая 7). В этих концентрационных условиях на каждый атом бора введен дополнительный атом фтора, позволяющий теоретически полностью реализовать тетраэдрическую координацию бора. При этом же мольном соотношении компонентов по результатам рентгенофазового анализа (рис. 1) фиксируется появление линий несвязанного KF, что может означать, что в данных концентрационных условиях произошло образование всех возможных структур борсодержащих соединений со фтором.

Дальнейшее увеличение содержания KF (>70 % (мол.) KF) не приводит к появлению новых полос в ИК-спектрах либо к исчезновению уже существующих, что свидетельствует о постоянстве набора оксифторидных соединений бора в системе KF—B₂O₃, а понижение интенсивности полос связано, скорее, с уменьшением их концентрации в исследуемой системе с разбавлением KF. С нашей точки зрения это служит доказательством ограниченного набора смешанных оксифторидных соединений бора в расплаве KF—B₂O₃ (прежде всего полиэдров [BO₃F]⁴⁻ и [BO₂F₂]³⁻).

Из сравнения ИК-спектров систем KF—B₂O₃ и K₂O—B₂O₃ (в области концентраций до 38 % (мол.) K₂O) [15] видно, что и оксидные, и оксифторидные системы характеризуются весьма близким набором полос.

Все полосы, наблюдаемые в ИК-спектрах, можно разделить на две группы: полосы 700, 1250 и 1450 см⁻¹ присутствуют как в спектре индивидуального оксида бора, так и в спектрах системы KF—B₂O₃ и относятся, таким образом, к кислородным соединениям бора. Что касается второй группы полос в области 550, 900, 1050 и 1330 см⁻¹, которые появляются только при введении KF и могут относиться как к новым кислородным соединениям бора (что и наблюдается в системе K₂O—B₂O₃), образующимся в результате раскрытия бороксольных колец, так и смешанным оксифторидным соединениям, — то этот вопрос требует дополнительных исследований. В литературе нет единого мнения об этом. Так, на основе криоскопических исследований системы KF—B₂O₃ (при концентрации B₂O₃ не более 5 % (мол.)) [17] предложено протекающие реакции:



В то же время в расплавах LiF—B₂O₃ и NaF—B₂O₃ [17] наблюдалось образование газообразного BF₃. Однако в работе [14] выделение BF₃ для расплава NaF—B₂O₃ не установлено.

Решение этого вопроса возможно с привлечением исследований фторидных систем. На рис. 5 показаны ИК-спектры индивидуального KBF₄ (кривая 3) и замороженного расплава KF—10 % (мол.) KBF₄ (кривая 1). ИК-спектр индивидуального KBF₄ характеризуется расщепленной полосой 520, 533 см⁻¹ (колебание ν₄) и очень интенсивной широкой и расщепленной полосой в области ~1050–

1100 см⁻¹ (колебание ν₃), которая практически отсутствует в спектре КР расплава NaBF₄ [16]. Проявляется также запрещенная по правилам отбора для правильного тетраэдра полоса ν₁, имеющая

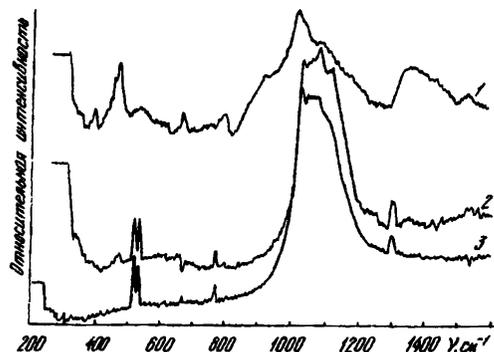


Рис. 5. ИК-спектры KBF₄ и KF—KBF₄: 1 — KF:KBF₄ = 90:10, после плавления; 2 — 90:10, % (мол.), исходные смеси; 3 — KBF₄.

максимальную интенсивность в спектре КР расплава NaBF₄ [16]. Таким образом, структура KBF₄ может быть представлена искаженным кристаллическим полем тетраэдром симметрии C_{3v}. В ИК-спектре исходной смеси (до плавления) KF — 10 % (мол.) KBF₄ (рис. 5, кривая 2) проявляются те же полосы, характерные для искаженного (C_{3v}) тетраэдрического иона BF₄⁻. ИК-спектр расплавленной и быстро замороженной смеси KF—10 % (мол.) KBF₄ характеризуется другим набором частот: проявляется еще более расщепленная полоса в области ~920–1100 см⁻¹, а также новая широкая полоса ~1370 см⁻¹, характерная для всех ИК-спектров системы KF—B₂O₃ и K₂O—B₂O₃. Поскольку эти расплавы были приготовлены в открытой атмосфере, нельзя исключать взаимодействие бора с кислородом воздуха с образованием именно оксифторидных соединений, чем и объясняется исчезновение линий иона BF₄⁻ и появление новых полос. Поэтому правомерно отнести и эти полосы в области 920–1070 и 1330–1370 см⁻¹ и аналогичные полосы в ИК-спектрах системы KF—B₂O₃ к образованию оксифторидных соединений бора сильно искаженного тетраэдрического строения, причём количество и характер выявленных ИК-полос в системе KF—KBF₄ (рис. 5, кривая 3) свидетельствуют об образовании смеси различных полиэдров.

Оставшиеся от структуры B₂O₃, но несколько видоизмененные частоты колебаний могут быть интерпретированы следующим образом. Полоса ~700 см⁻¹ в индивидуальном оксиде бора смещается до 730 см⁻¹ в KF—B₂O₃ и может быть связана с колебаниями полиэдра [BO₃] в бороксольных кольцах (рис. 4). Полоса в области 1230–1270 см⁻¹ отнесена к колебаниям мостикового кислорода, соединяющего два или три бороксольных кольца (рис. 4): с увеличением концентрации KF их ин-

Т а б л и ц а 2

Положение полос и их отнесение в координационных полиэдрах бора тетраэдрического (T_d) и тригонально-планарного (D_{3h}) строения в различных оксидных и фторидных системах

Система	Тип иона	Симметрия	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	Метод	Литература
NaBF ₄ (расп.)	BF ₄ ⁻	T_d	772 ос	358 с	(1065)	530 с	КР	[16]
NaBF ₄ —NaF (расп.) (92:8 % (мол.))	BF ₄ ⁻	"	775 ос	360 с	(1065)	532 с	КР	[16]
KBF ₄ (тв.)	BF ₄ ⁻	"	770	—	1070	520, 553	ИК	Наши результаты
KF—KBF ₄ (тв.) (90:10 % (мол.))	BF ₄ ⁻	"	—	—	1070	—	ИК	
Na ₂ O—B ₂ O ₃ (тв.) (<70 % (мол.) Na ₂ O)	BO ₄ ⁵⁻	"	770	—	970	470	КР	[11]
Водные растворы	B(OH) ₄ ⁻	"	754	379	945	533		[18]
Водные растворы, содержащие фторополиборатные ионы	BF ₄ ⁻		770					
	BF ₃ OH ⁻		763				КР	[19]
	BF ₂ (OH) ₂		753					
	B(OH) ₄ ⁻		745					
	B ₃ F ₆ O ₃ ³⁻		610					
BF ₃ (газ)	BF ₃	D_{3h}	888	718	1505	482		[18]
	BO ₃ ³⁻	"	920	750	1250	650		[18]
	H ₃ BO ₃	"	1060	668, 648	1490–	545		[18]
					1428			
LaBO ₃	BO ₃ ³⁻		930	740	1330	606		[18]
3Na ₂ O—B ₂ O ₃ (тв.)	BO ₃ ³⁻		895	1570 ($2\nu_2$)	1275	588	КР	[11]
3Li ₂ O—B ₂ O ₃ (расп.)	BO ₃ ³⁻		910 ос	—	1225 с	600 сл	КР	[13]
LaBO ₃ (тв.)	BO ₃ ³⁻		939 сл	717 с	11280 с	608, 588	ИК	[13]

тенсивность уменьшается, что связано с разрушением бороксольных колец в результате деполимеризации под влиянием F⁻-анионов.

Для идентификации полиэдров бора квазитетраэдрического строения, об образовании которых свидетельствует широкая полоса в области 900–1100 см⁻¹, привлечены результаты табл. 2.

В области разбавленных по B₂O₃ расплавов (5–10 % (мол.)), где максимально обеспечиваются условия для образования дискретных борсодержащих частиц, особенно явно прослеживаются две полосы с максимумами 850–900 и 1050 см⁻¹, которые могут относиться к образованию полиэдров бора с координационным числом 4. В случае образования смешанных оксифторидных полиэдров состава BO_nF_{4-n}, симметрия комплексного иона должна понижаться от правильной тетраэдрической (T_d) для полиэдров BO₄⁵⁻ или BF₄⁻ до C_{3v} для иона BO₃F⁴⁻ и C_{2v} для иона BO₂F₂³⁻. Соответственно и набор частот, активных в ИК-спектре, должен быть различным. В реальной системе наблюдается образование смеси борсодержащих ионов различного состава, поэтому идентифицировать полный набор частот для каждого типа полиэдра не представляется возможным без привлечения других методов.

Проведенные исследования показали, что в системе KF—B₂O₃ присутствуют полиэдры [BO₃] во всем исследованном концентрационном интервале, при этом некоторое смещение частот колебаний связано с изменением характера связи этих поли-

эдров между собой, т.е. принимают ли они участие в образовании бороксольных или колец типа метаборатов, либо более мелких фрагментов типа ортоборатов. Фторидные комплексы отсутствуют: при наличии в расплаве достаточного количества O²⁻-анионов образуются прежде всего кислородные полиэдры бора, а затем оксифторидные полиэдры, причем образование последних в случае партнера с сильным полем (LiF) затруднено. Наиболее предпочтительной структурой оксифторидных полиэдров бора является искаженный тетраэдр [BO₃F]⁴⁻ симметрии C_{3v} и [BO₂F₂]³⁻ симметрии C_{2v} .

РЕЗЮМЕ. Методами ИЧ-спектроскопії та рентгенофазового аналізу досліджено взаємодію в широкому інтервалі концентрацій компонентів у розплавах KF—B₂O₃. Встановлено утворення оксидних та оксифторидних поліедрів бору тригонально-планарної та тетраедричної будови в залежності від концентраційних умов.

SUMMARY. The character of interaction in the molten system KF—B₂O₃ has been investigated by means of IR-spectroscopy and X-ray phase analysis in the wide concentration range of the components. The formation of the oxygen boron triangles and oxofluoride boron polyhedra of the tetrahedral structure has been determined depending on the concentration range.

1. Химия и технология редких и рассеянных элементов / Под ред. К. А. Большакова. -М.: Высш. шк., 1976. -Ч. III.
2. Li G., Fan D. // Mat. Sci. Forum. -1991. -73-75. -P. 443-448.
3. Makyta M., Utigard T. A., Zatko P. et al. // Chem. papers. -1997. -51. -P. 209-216.
4. Makyta M., Utigard T. A., Zatko P. et al. // Ibid. -1997. -51. -P. 202-208.

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