

1. *Trindade Tito, O'Brien Paul, Pickett Nigel L.* // Chem. Mater. -2001. -**13**, № 11. -P. 3843.
2. *Barglik-Chory Ch., Buchold D., Schmitt M. et al.* // Chem. Phys. Lett. -2003. -**379**. -P. 443.
3. *Dongzhi Yang, Shukun Xuifan Chen, Wenxing Wang* // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. -2007. -**299**. -P. 153.
4. *Raevskaya A.E., Stroyuk A.L., Kuchmiy S.Ya.* // J. Colloid and Interface Science. -2006. -**302**. -P. 133.
5. *Клименко И.В., Криничная Е.П., Журавлева Т.С.и др.* // Журн. физ. химии. -2006. -**80**, № 12. -С. 2287—2292.
6. *Швалагин В.В., Раевская А.Е., Стройук А.Л., Кучмиий С.Я.* // Теорет. и эксперимент. химия. -2007. -**43**, № 3. -С. 170—175.
7. *Vossmeyer T., Kotsikas L., Popovic I.G. et al.* // J. Phys. Chem. -1994. -**98**. -P. 7665.
8. *Трахтенберг Л.И., Герасимов Г.Н., Григорьев Е.И.* // Журн. физ. химии. -1999. -**73**, № 2. -С. 264—276.

Інститут загальної та неорганічної хімії  
ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ

Надійшла 30.12.2008

УДК 546.882/883

**О.В. Крамаренко, О.В. Овчар, А.Г. Білоус**

### **ВПЛИВ НЕСТЕХІОМЕТРІЇ НА СТРУКТУРУ ТА ВЛАСТИВОСТІ СКЛАДНИХ НІОБАТІВ $M^{2+}Nb_2O_6$ , ДЕ $M^{2+}$ — КОБАЛЬТ, ЦИНК**

Досліджено процес отримання колумбїтів цинку та кобальту. Показано, що синтез  $CoNb_2O_6$  і  $ZnNb_2O_6$  проходить по-різному: цинквмісного колумбїту — одностадійно, а кобальтвмісного — з паралельним утворенням фази корунду. В системах  $Co_{1+x}Nb_2O_{6+x}$  та  $Zn_{1+x}Nb_2O_{6+x}$  встановлено можливість існування області гомогенності у вузькому концентраційному інтервалі. Показано вплив додаткових фаз на електрофізичні властивості досліджених систем.

Сполуки ніобатів загальною формулою  $MNb_2O_6$  (де  $M$  —  $Mg, Zn, Ni, Co$  тощо) викликають значний науковий та практичний інтерес при розробці нових діелектричних матеріалів з низькими діелектричними втратами ( $tg\delta \ll 10^{-3}$ ) у надвисокочастотному (НВЧ) діапазоні довжин хвиль [1, 2]. Наприклад, матеріали на основі  $ZnNb_2O_6$  і  $CoNb_2O_6$  з діелектричною проникністю  $\epsilon$  23 та 20 відповідно у діапазоні НВЧ характеризуються високою електричною добротністю ( $Q = 1/tg\delta$ ), яка на частоті 10 ГГц складає 8700 та 8000 ГГц [2]. Застосування таких матеріалів при розробці сучасної НВЧ-апаратури дозволяє значною мірою підвищити чутливість та селективність каналів зв'язку і тим самим забезпечити високу ефективність та надійність передачі даних. Порівняно з магнійвмісними колумбїтами ніобати кобальту та цинку характеризуються дещо нижчими величинами електричної добротності ( $Q = 4000$  на 10 ГГц), проте мають ряд переваг, наприклад, нижчі температури (1100—1200 °С) і тривалості синтезу та спікання (4—8 год), а також значно кращу

температурну стабільність властивостей. Зокрема, температурний коефіцієнт діелектричної проникності ( $\tau_\epsilon$ ) для  $CoNb_2O_6$  становить  $-30 \cdot 10^{-6} K^{-1}$  на відміну від  $MgNb_2O_6$ , для якого  $\tau_\epsilon = -70 \cdot 10^{-6} K^{-1}$  [2, 3]. Тому ніобати кобальту та цинку є перспективними сполуками для створення нових термостабільних діелектричних НВЧ-матеріалів.

Відомо, що бінарні ніобати типу  $MNb_2O_6$  мають кристалічну структуру колумбїту  $AB_2O_6$ , яка утворена з нескінченних зигзагоподібних ланцюгів кисневих октаедрів, сполучених спільними ребрами [4]. Для цієї структури характерно упорядкування катіонів, що знаходяться в середині кисневих октаедрів у позиціях А і В. Таке впорядкування може приводити до зниження діелектричних втрат у колумбїті, що є характерним для багатьох впорядкованих структур [5]. У неупорядкованому або частково впорядкованому стані окремі позиції (як А, так і В) можуть бути розподілені між йонами  $M^{2+}$  і  $Nb^{5+}$  [4], що спричиняє внутрішні напруженості кристалічної ґратки і тим самим призводить до росту діелектрич-

них втрат. Тому слід очікувати, що як розмір йона  $M^{2+}$ , так і співвідношення концентрації  $M$  та  $Nb$  впливатиме на особливості кристалічної структури колумбіту і, як наслідок, — на електрофізичні властивості матеріалу, зокрема, на величину діелектричних втрат у НВЧ-діапазоні.

Необхідно відмітити, що отримання однофазних колумбітів  $MNb_2O_6$  значною мірою залежить від умов синтезу. Наприклад, у випадку  $MgNb_2O_6$  навіть при високих температурах термообробки ( $>1100$  °C) синтезований колумбіт містить проміжні продукти реакцій, зокрема  $Mg_4Nb_2O_9$ , що не дозволяє отримувати матеріали із заданими властивостями [6]. Проте, на відміну від ніобату магнію, дані щодо утворення ніобатів кобальту зі структурою колумбіту ( $CoNb_2O_6$ ) та цинку ( $ZnNb_2O_6$ ) у літературі відсутні.

Тому метою даної роботи було вивчення фазових перетворень при синтезі  $CoNb_2O_6$  і  $ZnNb_2O_6$  та дослідження впливу часткової нестехіометрії по кобальту та цинку на фазовий склад, кристалічну структуру та електрофізичні властивості матеріалів систем  $Co (Zn)_{1+x}Nb_2O_{6+x}$ .

Ніобати кобальту та цинку зі структурою колумбіту отримували методом твердофазних реакцій, використовуючи особливо чисті оксиди  $Co_3O_4$  (99.93 %),  $ZnO$  (99.95 %),  $Nb_2O_5$  (99.9 %). Відповідні кількості вихідних реагентів змішували у водному середовищі впродовж 4 год, використовуючи вібротлин. З висушених порошоків пресували заготовки циліндричної форми. Термообробку заготовок проводили в інтервалі температур  $20$ — $1400$  °C впродовж 4 год. Для синтезу полікристалічних матеріалів шихту, що пройшла попередню термообробку при  $1100$ — $1200$  °C, подрібнювали у вібротлині та запресовували у заготовки, які спікали при  $1350$ — $1400$  °C. Фазовий склад, кристалографічні параметри, мікроструктуру зразків після термообробки вивчали за допомогою методів рентгенівського дифракційного аналізу, електронної мікроскопії. Діелектричні параметри синтезованих матеріалів досліджували на частоті  $10$  ГГц методом діелектричного резонатору.

Згідно з даними рентгенівського дифракційного аналізу фазових перетворень, при отриманні колумбітів з оксидів цинку та кобальту в системах  $ZnO$ — $Nb_2O_5$ ,  $Co_3O_4$ — $Nb_2O_5$  процес проходить двома різними шляхами, а саме, синтез  $ZnNb_2O_6$  при взаємодії оксидів цинку та ніобію проходить за однією стадією, без проміжних про-

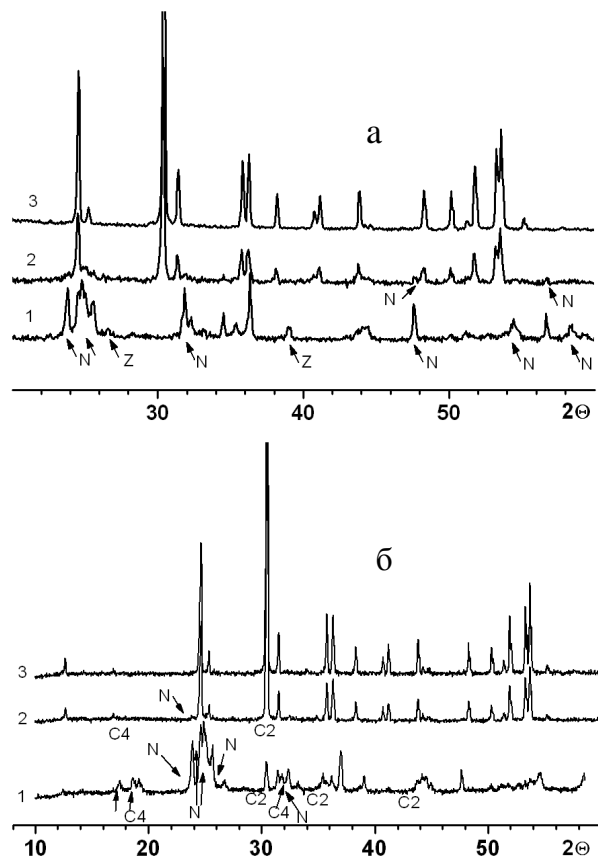
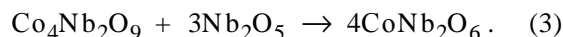
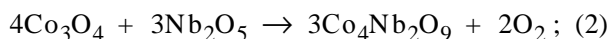
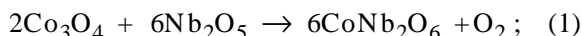


Рис. 1. Фазові перетворення в системах:  $ZnO$ — $Nb_2O_5$  при  $500$  (1),  $700$  (2),  $800$  °C (3), Z —  $ZnO$ , N —  $Nb_2O_5$  (а);  $Co_3O_4$  —  $Nb_2O_5$  при  $800$  (1),  $1000$  (2),  $1100$  °C (3), C2 —  $CoNb_2O_6$ , C4 —  $Co_4Nb_2O_9$ , N —  $Nb_2O_5$  (б). Синтез проводився на повітрі протягом 4 год.

дуктів у межах  $500$ — $800$  °C. І вже при  $800$  °C отримують однофазний продукт (рис. 1, а). Натомість синтез  $CoNb_2O_6$  супроводжується утворенням проміжних продуктів. У температурному інтервалі  $700$ — $900$  °C (реакція (1)) паралельно з основною фазою утворюється фаза  $Co_4Nb_2O_9$  (реакція (2)), яка при подальшому підвищенні температури реагує з решетою оксиду ніобію (реакція (3)), утворюючи однофазний продукт. Таким чином, формування кінцевого однофазного продукту відбувається вище  $1100$  °C:



При дослідженні систем нестехіометричних колумбітів цинку  $Zn_{1+x}Nb_2O_{6+x}$  та кобальту

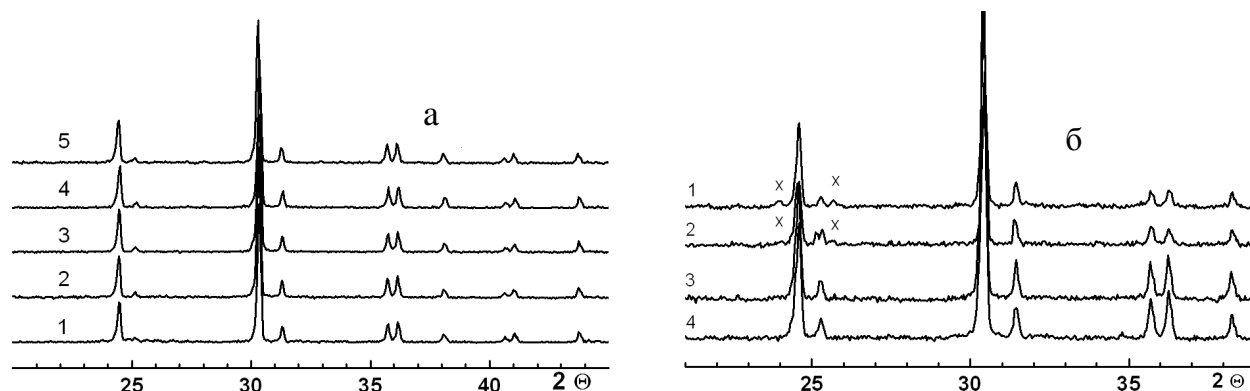


Рис. 2. Рентгенівські дифрактограми полікристалічних матеріалів систем:  $Zn_{1+x}Nb_2O_{6+x}$  для значень  $x$ : 0 (1), 0.005 (2), 0.01 (3), 0.03 (4), 0.04 (5), температура та час термообробки  $1150^\circ C/4$  год (а);  $Co_{1+x}Nb_2O_{6+x}$  для значень  $x$ : 0.05 (1), 0.03 (2),  $-0.03$  (3) и  $-0.05$  (4), X —  $Nb_2O_5$ , температура та час термообробки  $1150^\circ C/6$  год (криві 1, 2) і  $1150^\circ C/1$  год (криві 3, 4) відповідно.

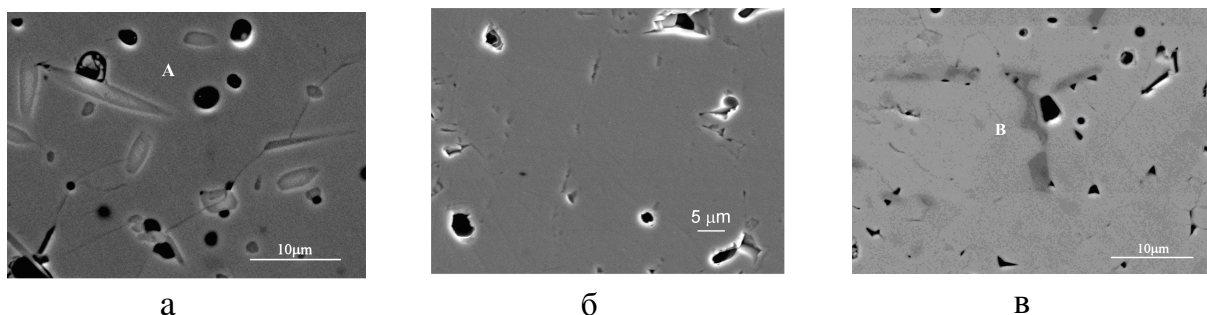


Рис. 3. Мікрофотографії полірованої поверхні шліфів кераміки при:  $x < 0$  (а),  $0 \leq x \leq 0.03$  (б),  $x \geq 0.03$  (в); А —  $Nb_2O_5$ , В —  $Co_4Nb_2O_9$ . Спікання зразків проводили на повітрі впродовж 4 год.

$Co_{1+x}Nb_2O_{6+x}$  було помічено, що в системі з кобальтом при зменшенні його кількості відносно до стехіометричного складу, тобто при  $x < 0$ , у зразках, крім основної матричної фази колумбіту, на рентгенівських дифрактограмах спостерігаються рефлекси оксиду ніобію, що непрореагував у результаті реакції (рис. 2, б, криві 1, 2), кількість якого збільшувалася при зменшенні кількості кобальту. Ці дані узгоджуються з результатами, отриманими за допомогою мікроструктурного аналізу (рис. 3, а). В діапазоні значень  $0 \leq x \leq 0.03$  визначено можливість існування області гомогенності (рис. 3, б). При подальшому збільшенні кількості кобальту, тобто при  $0.03 \leq x \leq 0.05$  у системі спостерігається поява додаткової фази, збагаченої кобальтом (рис. 3, в). У результаті проведеного EDS-аналізу цих областей було визначено, що складу цієї фази відповідає сполука  $Co_4Nb_2O_9$ . У системі  $Zn_{1+x}Nb_2O_{6+x}$ , як і в системі з кобальтом, за допомогою рентгенівського дифракційного аналізу та аналізу мікрострук-

тури було визначено межі існування області гомогенності. При збільшенні кількості цинку в межах  $0 \leq x \leq 0.005$  у кераміці присутня тільки основна матрична фаза  $ZnNb_2O_6$  (рис. 4, а, б), а вже при подальшому відхиленні від стехіометрії в область більших значень  $x$ , тобто збільшенні кількості цинку, спостерігається, як і в кобальтовій системі, поява додаткової збагаченої цинком фази (рис. 4, в). Однак найбільш щільні зразки були отримані у складі  $x = 0.01$ . Низька щільність кераміки при  $x = 0$  пов'язана з випаровуванням цинку з кераміки і відхиленням складу від стехіометрії, а низька щільність при  $0 \leq x \leq 0.005$  зумовлена появою додаткової фази, збагаченої цинком (рис. 4).

Результати вимірювань діелектричних властивостей матеріалів систем  $Co_{1+x}Nb_2O_{6+x}$  та  $Zn_{1+x}Nb_2O_{6+x}$  вказують на те, що у вивченому інтервалі концентрації величина співвідношення  $Co(Zn)/Nb$  практично не впливає на значення діелектричної проникності ( $\epsilon$ ), що змінюється в

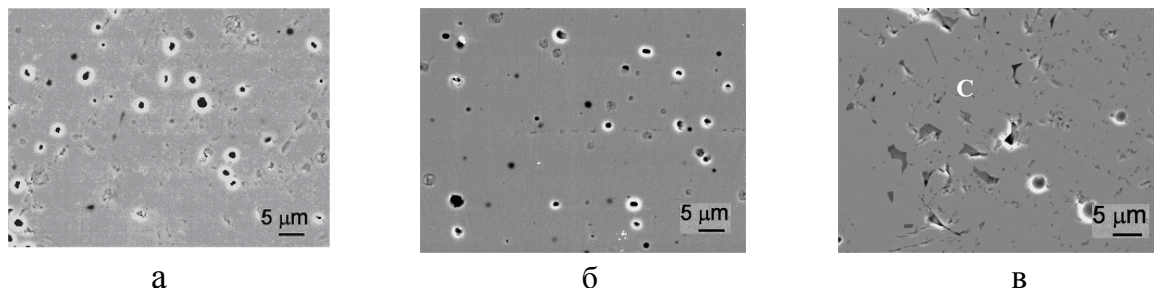


Рис. 4. Мікрофотографії полірованої поверхні шліфів кераміки системи  $Zn_{1+x}Nb_2O_{6+x}$  при  $x = 0$  (а),  $x = 0.01$  (б),  $x = 0.04$  (в); С — Zn-збагачена фаза. Спікання зразків проводили на повітрі впродовж 4 год.

межах 20—21 та 22—23 відповідно.

Для усіх складів кобальтової системи при  $x < 0$  були отримані відносно низькі значення добротності ( $Q \cdot f < 2000$  ГГц), що пов'язано з присутністю в матеріалах фази  $Nb_2O_5$ . У випадку  $x > 0$  величина добротності монотонно спадала зі зменшенням співвідношення Nb/Co, це пов'язано з появою додаткової фази  $Co_4Nb_2O_9$ , що приводить до росту внутрішніх напруженостей кристалічної ґратки (рис. 5, а). Найвищі значення добротності

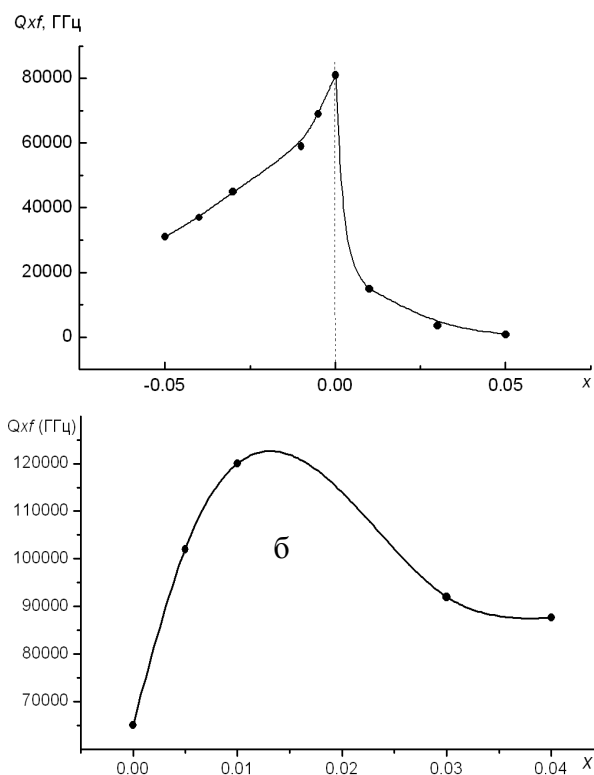


Рис. 5. Залежності добротності ( $Q \cdot f$ ) відносно  $x$  у матеріалах систем  $Co_{1+x}Nb_2O_{6+x}$  (а) та  $Zn_{1+x}Nb_2O_{6+x}$  (б);  $f = 10$  ГГц.

( $Q \cdot f = 8200$  ГГц) були отримані в стехіометричному  $CoNb_2O_6$ . Значення температурного коефіцієнта діелектричної проникності ( $\tau_\epsilon$ ) залишалося незмінним ( $+130 \cdot 10^{-6}$  град $^{-1}$ ) при  $x < 0$  (Nb/Co  $> 2$ ) і дещо зменшувалося зі збільшенням дефіциту ніобію ( $x > 0$ ) від  $+150 \cdot 10^{-6}$  град $^{-1}$  у стехіометричному  $CoNb_2O_6$  до  $+130 \cdot 10^{-6}$  град $^{-1}$  у  $CoNb_{1.9}O_{5.75}$  ( $x = 0.05$ ).

У цинковій системі величина електричної добротності проходить через максимум при  $x = 0.01$  (рис. 5, б). Високі значення в межах  $0 \leq x \leq 0.01$  можуть бути пов'язані з підвищенням густини кераміки, а зниження добротності при  $x > 0$  — з впливом додаткової фази, збагаченої цинком. Таким чином, основний вклад у величину діелектричних втрат у досліджених матеріалах цинкової системи вносять дефекти, що пов'язані з дефіцитом цинку в кристалічній структурі  $ZnNb_2O_6$ . А часткове випаровування цинку, при невеликому його надлишкові ( $x = 0.01$ ), покращує спікання кераміки та, як наслідок, приводить до підвищення її електричної добротності.

**РЕЗЮМЕ.** Исследован процесс получения колумбитов цинка и кобальта. Показано, что синтез  $CoNb_2O_6$  и  $ZnNb_2O_6$  происходит по-разному: цинкосоодержащего колумбита — в одну стадию, а кобальтосоодержащего — с параллельным образованием фазы корунда  $Co_4Nb_2O_9$ . В системах  $Co_{1+x}Nb_2O_{6+x}$  и  $Zn_{1+x}Nb_2O_{6+x}$  установлена возможность существования области гомогенности в узком концентрационном диапазоне. Показано влияние примесных фаз на электрофизические свойства изученных систем.

**SUMMARY.** The formation of zinc and cobalt columbites has been studied. It has been shown that the synthesis of  $CoNb_2O_6$  and  $ZnNb_2O_6$  goes in a different way: zinc columbites are formed in a single stage whereas the formation of cobalt containing columbites is accompanied by the parallel growth of the corundum-like phase  $Co_4Nb_2O_9$ .

In the systems  $\text{Co}_{1+x}\text{Nb}_2\text{O}_{6+x}$  and  $\text{Zn}_{1+x}\text{Nb}_2\text{O}_{6+x}$  the possibility of the existence of the homogeneity region has been shown within a narrow concentration range. The effect of secondary phases on the electrophysical properties of studied systems has also been shown.

1. Wersing W. // Current Opinion in Solid State and Materials Science. -1996. -1. -P. 715—731.
2. Fiedziuszko S.J., Hunter I.C., Itoh T. et al. // IEEE

- Trans. Microwave Theory Tech. -2002. -50, № 3. -P. 1188—1192.
3. Zhang Y.C., Wang J., Yue Zh.X. et al. // Ceram. int. -2004. -30. -P. 87—91.
4. Dos Santos C.A., Zawislak L.I., Antonietti V. // J. Phys.: Condens. Matter. -1999. -11. -P. 7021—7033.
5. Akbas M.A., Davies P.K. // J. Amer. Ceram. Soc. -1998. -81, № 3. -P. 67—676.
6. Ananta S., Brydson R.N., Thomas W. // J. Europ. Ceram. Soc. -1999. -19. -P. 355—362.

Інститут загальної та неорганічної хімії  
ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ

Надійшла 07.11.2008

УДК 548.736.4

Ю.Я. Луцишин, Я.О. Токайчук, Р.Є. Гладішевський, Р. Черни, Я.М. Каличак

### КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА СПОЛУКИ $\text{Sm}_2\text{Os}_3\text{Al}_{15}$ \*

Рентгенівським методом монокристалу визначено кристалічну структуру сполуки  $\text{Sm}_2\text{Os}_3\text{Al}_{15}$ : новий тип структури, символ Пірсона  $hP84$ -4, просторова група  $P6_3/mcm$ ,  $a=13.0605(12)$ ,  $c=9.0535(8)$  Å,  $Z=4$ . У структурі ікосаедри навколо атомів осмію  $[\text{OsAl}_{10}\text{Sm}_2]$ , з'єднані гранями, ребрами та вершинами, формують тримірний каркас. В утворених вздовж осей шостого порядку  $6_3$  великих гексагональних каналах знаходиться частина атомів самарію. Їхні зміщення з ідеального положення описано частковим розщепленням правильної системи точок  $2a$ . Близькоспорідненими структурними типами є  $\text{Y}_{7.86}\text{Os}_{12}\text{Al}_{61.51}$  та  $\text{Y}_{7.28}\text{Re}_{12}\text{Al}_{61.38}$ , які відрізняються ступенем заповнення каналів.

У системі Sm—Os—Al відомі дві сполуки з великим вмістом алюмінію:  $\text{Sm}_3\text{Os}_4\text{Al}_{12}$  (63 % ат. Al) [1] і  $\text{Sm}_{7+x}\text{Os}_{12}\text{Al}_{61+y}$  (75 % ат. Al) [2]. Сполука  $\text{Sm}_3\text{Os}_4\text{Al}_{12}$  кристалізується з гексагональною структурою типу  $\text{Gd}_3\text{Ru}_4\text{Al}_{12}$  [3], символ Пірсона  $hP38$ , просторова група  $P6_3/mmc$ , параметри елементарної комірки  $a=8.861(2)$ ,  $c=9.585(2)$  Å. Згідно з роботою [2], структура сполуки  $\text{Sm}_{7+x}\text{Os}_{12}\text{Al}_{61+y}$  відповідає гексагональному типу  $\text{Y}_{7.86}\text{Os}_{12}\text{Al}_{61.51}$ , символ Пірсона  $hP90$ -8.63 (для прототипу), просторова група  $P6_3/mcm$ ,  $a=13.058(2)$ ,  $c=9.063(1)$  Å. Цей структурний тип є близькоспорідненим до типу  $\text{Y}_{7.28}\text{Re}_{12}\text{Al}_{61.38}$  (просторова група  $P6_3/mcm$ ) [4]; вони характеризуються частково заповненими положеннями атомів ітрію та алюмінію вздовж кристалографічної осі  $z$ . Для сполуки  $\text{Sm}_{7+x}\text{Os}_{12}\text{Al}_{61+y}$  досі були визначені лише параметри елементарної комірки на основі рентгенівських порошкових даних. Метою цієї роботи було повне вивчення кристалічної структури згаданого тер-

нарного алюмініду рентгенівським методом монокристалу.

Монокристал призматичної форми вибрано зі сплаву складу  $\text{Sm}_{10}\text{Os}_{15}\text{Al}_{75}$ . Зразок синтезовано електродуговою плавкою вихідних компонентів (чистота металів: Sm  $\geq$  99.996, Os  $\geq$  99.9, Al  $\geq$  99.999 % мас.) в атмосфері аргону. Для забезпечення гомогенності зразок переплавляли двічі. Масив рентгенівських дифракційних даних монокристалу отримано на дифрактометрі STOE IPDS II (проміння  $\text{MoK}\alpha$ , графітовий монохроматор), оснащеному детектором Imaging Plate. Структуру розшифровано прямими методами в просторовій групі  $P6_3/mcm$  із використанням програми SHELXS-97 [5]. Уточнення координат, анізотропних параметрів коливання атомів і коефіцієнтів заповнення їхніх положень здійснено за допомогою програми SHELXL-97 [5]. Корекцію на поглинання проведено аналітичним методом [6], враховуючи розмір і форму кристалу ( $\mu = 37.994 \text{ мм}^{-1}$ ). Кри-

\* Роботу виконано в рамках гранту Міністерства освіти та науки України № 0106U001300.