

УДК 546.882'883

НИОБАТЫ И ТАНТАЛАТЫ ТРЕХВАЛЕНТНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

А. М. Сыч, А. М. Голуб

Рассмотрены типы соединений в двойных системах $A_2O_3-B_2O_5$, где $A=p$ -, d - и f -элементы III группы, p -элементы V группы, d -элементы 4 периода в трехвалентном состоянии; $B=Nb, Ta$. Дан анализ методов получения ниобатов и танталатов, описано их строение и рассмотрены физико-химические и электрофизические свойства. Особое внимание уделено описанию метаниобатов РЗЭ, которые обладают свойствами электретов, и соединений состава ABO_4 ($A=Sb, Bi, B=Nb, Ta$), относящихся к новой группе сегнетоэлектриков.

Библиография — 147 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	417
II. Типы соединений	418
III. Синтез ниобатов и танталатов трехвалентных элементов	423
IV. Кристаллохимия ниобатов и танталатов трехвалентных элементов	426
V. Свойства ниобатов и танталатов трехвалентных элементов	437

I. ВВЕДЕНИЕ

Ниобаты и танталаты различных металлов находят широкое применение в современной технике. Обычно они используются в виде индивидуальных соединений либо как компоненты твердых растворов, обладающих сегнето-, пьезо- и пьезоэлектрическими, электрооптическими и другими свойствами¹⁻³. Материалы на их основе нашли применение для производства керамических генераторов ультразвука, звукозаписывающих устройств, пьезоэлектрических микрофонов и телефонов, датчиков механических напряжений, гидроакустических приемников энергии, лазерных кристаллов и т. д.³

Развитие новейшей техники и обусловленная этим потребность в новых материалах вызвала исключительный интерес к ниобатам и танталатам трехвалентных металлов. Удачное сочетание различных физических свойств с химической инертностью, высокой термо- и влагостойкостью, механической прочностью ставит ниобаты и танталаты трехвалентных металлов в ряд наиболее важных материалов новой техники. Так, ортониобаты РЗЭ состава $RNbO_4$, активированные ионами Nd^{3+} , служат материалами для оптических квантовых генераторов⁴. Ортониобаты и ортотанталаты сурьмы и висмута состава ABO_4 имеют сегнетоэлектрические свойства, которые удачно сочетаются с высокой пиро- и пьезочувствительностью⁵. Метаниобаты $R(NbO_3)_3$ могут быть использованы, как керамические электреты^{6,7}. Ниобаты и танталаты состава RBO_4 ($R=Y, La, Nd$) со структурой фергюсонита являются антисегнетоэлектриками с высокой температурой Кюри^{8,9}.

Число работ, посвященных синтезу и исследованию свойств ниобатов и танталатов, стало резко возрастать после 1960 г. Однако систематизация полученных данных до настоящего времени не проведена. Имеющиеся монографии^{1,2} охватывают небольшой круг вопросов по получе-

нию и некоторым свойствам ниобатов и танталатов трехвалентных элементов.

В настоящей работе систематизированы данные по методам получения, кристаллохимии, некоторым физико-химическим и электрофизическим свойствам ниобатов и танталатов трехвалентных элементов. Среди многочисленного ряда соединений, относящихся к ниобатам и танталатам, мы рассмотрим только простые соединения двойной системы $A_2O_3-B_2O_5$ ($B=Nb, Ta$). На смешанных ниобатах и танталатах, т. е. соединениях, образующихся в системе $M_2O-A_2O_3-B_2O_5$, а также на так называемых аквониобатах и актотанталатах, образующихся в системе $A_2O_3-B_2O_5-H_2O$, подробно останавливаться не будем. Особое внимание уделено, как наиболее важным неорганическим материалам современной техники, ниобатам и танталатам РЗЭ, Sb и Bi.

Ниобаты и танталаты трехвалентных металлов можно рассматривать как соли гипотетических ниобиевых и танталовых кислот, а именно, ортосоли ABO_4 —как производные ортокислот H_3BO_4 ($3H_2O \cdot B_2O_5$), метасоли $A(BO_3)_3$ —как производные метакислот HBO_3 ($H_2O \cdot B_2O_5$) и, наконец, многочисленные полиниобаты и политанталаты $A_nB_mO_{2,5m+1,5n}$, например ANb_5O_{14} , $ANb_{11}O_{29}$, $A_2Nb_{12}O_{33}$, $A_2Ta_{12}O_{33}$ и т. д.—как соли кислот $nH_2O \cdot mB_2O_5$.

В зависимости от химической природы элемента А, целесообразно рассматривать ниобаты и танталаты, разделив их на следующие классы: а) ниобаты и танталаты *p*-элементов III группы (Al, Ga, In, Tl); б) ниобаты и танталаты *d*- и *f*-элементов III группы (РЗЭ); в) ниобаты и танталаты *p*-элементов V группы (Sb, Bi); г) ниобаты и танталаты *d*-элементов 4 периода (Ti, V, Cr, Fe).

II. ТИПЫ СОЕДИНЕНИЙ

1. Ниобаты и танталаты алюминия, галлия, индия и таллия

Известные в настоящее время ниобаты и танталаты металлов подгруппы алюминия представлены в табл. 1. Характерными являются ортониобаты и ортотанталаты состава ABO_4 , которые известны для всех элементов, кроме таллия. Ортотанталат алюминия $AlTaO_4$ встречается в природе в виде минерала симпсонита²⁸. Существование метаниобатов и метатанталатов состава $A(BO_3)_3$ надежно установлено только для таллия^{26, 27}. Имеются сообщения о получении аквометаниобатов $Al(NbO_3)_3 \cdot nH_2O$ ^{20, 29, 30} и $In(NbO_3)_3 \cdot nH_2O$ ²⁵.

Наиболее полно изучены соединения в системе $Al_2O_3-Nb_2O_5$ (рис. 1), где кроме $AlNbO_4$ отмечено существование полиниобатов $AlNb_{11}O_{29}$ и $AlNb_{49}O_{124}$ ^{12, 21}. Имеются сообщения о существовании в этой системе также соединений $AlNb_9O_{24}$ ¹⁴, $AlNb_{25}O_{64}$ ¹⁴ и $AlNb_{29}O_{74}$ ¹⁶.

2. Ниобаты и танталаты РЗЭ

При рассмотрении ниобатов и танталатов *d*- и *f*-элементов III группы целесообразно выделить в отдельные группы соединения Sc и Y, соединения лантанидов цериевой подгруппы (La, Ce, Pr, Nd, Sm и Eu) и лантанидов иттриевой подгруппы (Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tu, Yb и Lu). Многочисленные типы ниобатов и танталатов указанных подгрупп металлов представлены в табл. 2, из которой видно, что соединения ABO_4 известны для всех РЗЭ. Соединения этого состава широко встречаются в природе в виде минералов фергюсонита⁸³ ($YNbO_4$) и форманита ($YTaO_4$).

ТАБЛИЦА 1

Ниобаты и танталаты р-элементов III / III методы их синтеза

В	Al		Ga		In		Tl	
	Состав	Методы син-теза *	Состав	Методы син-теза	Состав	Методы син-теза	Состав	Методы син-теза
Nb	AlNbO_4^{10-13}	$\text{T}^{10-13,18}$, CO^{20}	$\text{GaNbO}_4^{13,21,22}$	$\text{T}^{10,21,22}$	$\text{InNbO}_4^{13,22,24}$	$\text{T}^{13,22,24}$, CO^{25}	—	—
	$\text{AlNb}_5\text{O}_{24}^{14}$	T^{14}	$\text{GaNb}_5\text{O}_{22}^{14}$	T^{22}	—	—	$\text{TlNb}_3\text{O}_{19}^{26}$	T^{26}
	$\text{AlNb}_{11}\text{O}_{29}^{11-17}$	T^{11-17}	$\text{GaNb}_{11}\text{O}_{29}^{21}$	T^{21}	—	—	$\text{Tl}_4\text{Nb}_6\text{O}_{21}^{26}$	T^{26}
	$\text{AlNb}_{25}\text{O}_{64}^{14}$	T^{14}	—	—	—	—	—	—
	$\text{AlNb}_{29}\text{O}_{74}^{16}$	T^{16}	$\text{GaNb}_{29}\text{O}_{74}^{16}$	T^{16}	—	—	—	—
	$\text{AlNb}_{49}\text{O}_{124}^{13,17}$	$\text{T}^{13,17}$	$\text{GaNb}_{49}\text{O}_{124}^{21}$	T^{21}	—	—	—	—
	$\text{AlTaO}_4^{11,13}$	$\text{T}^{11,13,19}$	$\text{GaTaO}_4^{13,23}$	$\text{T}^{13,19,23}$	$\text{InTaO}_4^{13,24}$	$\text{T}^{13,24}$	—	—
							$\text{TlTa}_3\text{O}_9^{27}$	CO^{27}
							$\text{Tl}_4\text{Ta}_6\text{O}_{21}^{27}$	CO^{27}

* Т — Твердофазный синтез при прокаливании смеси оксидов; CO — совместное осаждение компонентов из растворов.

Для всех РЗЭ известны также соединения A_3NbO_7 и A_3TaO_7 . Однако ниобаты A_3NbO_7 элементов иттриевой подгруппы получены только для Gd^{38} , Dy^{38} , и Ho^{78} , тогда как танталаты аналогичного состава известны для всех элементов. Метаниобаты RNb_3O_9 описаны только для лантанидов цериевой подгруппы. Элементы, ионный радиус которых $< 0,80 \text{ \AA}$,

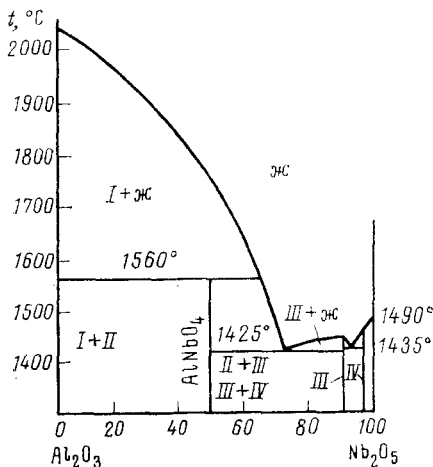


Рис. 1

Рис. 1. Диаграмма состояния системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Nb}_2\text{O}_5^{12}$; I — Al_2O_3 , II — AlNbO_4 , III — $\text{AlNb}_{11}\text{O}_{29}$, IV — Nb_2O_5

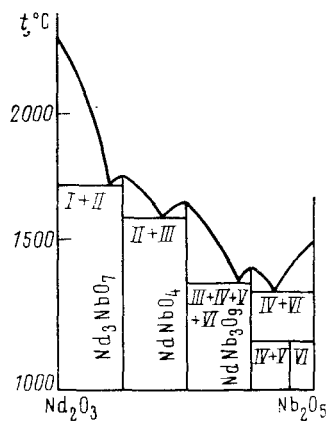


Рис. 2

Рис. 2. Диаграмма состояния системы $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{—Nb}_2\text{O}_5^{59}$; I — Nd_2O_3 , II — Nd_3NbO_7 , III — NdNbO_4 , IV — NdNb_3O_9 , V — $\text{Nd}_2\text{Nb}_{12}\text{O}_{33}$, VI — Nb_2O_5

Ниобаты и танталаты РЗЭ и методы их синтеза

В	Sc, Y		La—Eu		Gd—Lu	
	Состав	Методы синтеза *	Состав	Методы синтеза *	Состав	Методы синтеза *
Nb	$\text{ANbO}_4^{13,31-37}$	$\text{T}^{13,31-35}$, $\text{CO}^{36,42,43}$, $\text{Kp}^{37,44}$	$\text{LnNbO}_4^{13,30,45-53}$	$\text{T}^{13,31,45-53}$, $\text{CO}^{54,51,57,68,73,74}$, Ч^{69} , Kp^{44}	$\text{LnNbO}_4^{21,31,53,77-79}$	$\text{T}^{13,31,53,71,72}$, $\text{CO}^{68,77}$
	$\text{A}_3\text{NbO}_7^{38}$	—	$\text{Ln}_3\text{NbO}_7^{31,38,48-50,54}$	$\text{T}^{31,38,48,49}$, CO^{54}	$\text{Ln}_3\text{NbO}_7^{38,78}$	—
	—	—	$\text{LnNb}_9\text{O}_{40,48-50,55}$	$\text{T}^{48,49,53,55}$, $\text{CO}^{54,51,70}$	—	—
	—	—	$\text{LnNb}_5\text{O}_{50,56-58}$	T^{57}	—	—
	—	—	$\text{Ln}_2\text{Nb}_{12}\text{O}_{33}^{49,59}$	$\text{T}^{49,59}$, CO^{69}	—	—
Ta	$\text{ATaO}_4^{13,31,34,35,39}$	$\text{T}^{13,31,34,35,39}$	$\text{LnTaO}_4^{13,31,53,60-66}$	$\text{T}^{13,31,49,53,60-63}$, $\text{CO}^{65,68}$	$\text{LnTaO}_4^{13,52,63,80-82}$	$\text{T}^{13,62,80-82}$, CO^{68}
	$\text{A}_3\text{TaO}_7^{38}$	T^{38}	$\text{Ln}_3\text{TaO}_7^{31,38,44,61,63}$	$\text{T}^{31,38,49,61,63}$	$\text{Ln}_3\text{TaO}_7^{38,63}$	$\text{T}^{38,63}$
	$\text{ATa}_3\text{O}_9^{40}$	T^{40}	$\text{LnTa}_3\text{O}_9^{40,55,61,63,66}$	$\text{T}^{41,40,55,61,63}$	$\text{LnTa}_3\text{O}_9^{40,55,63}$	$\text{T}^{40,55,63}$
	—	—	$\text{Ln}_2\text{Ta}_{12}\text{O}_{38}^{49,61}$	$\text{T}^{49,61}$	—	—
	$\text{ATa}_7\text{O}_{19}^{41}$	T^{41} , CO^{41}	$\text{LnTa}_7\text{O}_{19}^{41,57}$	$\text{T}^{41,57}$, CO^{41}	$\text{LnTa}_7\text{O}_{19}^{41}$	T^{41} , CO^{41}

* Т — твердофазный синтез при прокаливании смеси оксидов; СО — совместное осаждение компонентов из растворов. Кр — кристаллизация из раствора в расплаве; Ч — получение монокристаллов по Чохральскому.

по-видимому, не могут образовывать соединений этого типа. Однако метатанталаты RTa_3O_9 получены практически для всех РЗЭ. Поскольку метаниобаты и метатанталаты РЗЭ имеют структуру перовскита ABO_3 , то их формулу целесообразно представить как $Ln_{1/3}NbO_3$ и $R_{1/3}TaO_3$.

Для La, Ce, Pr, Nd и Eu показано образование пентаниобатов состава $LnNb_5O_{14}$ ^{56–58}, в то время как другие элементы не образуют подобных соединений. Не имеется никаких сведений о пентатанталатах РЗЭ. Додеканиобаты $Ln_2Nb_{12}O_{33}$ ($Ln=La, Ce, Pr$ и Nd)^{45, 59} и додекатанталаты $Ln_2Ta_{12}O_{33}$ ($Ln=La, Nd$)^{37, 61} описаны только для элементов цериевой подгруппы.

Для тантала известны также соединения $LnTa_7O_{19}$ ^{38, 41}, которые образуются по всему ряду лантанидов, кроме Yb и Lu⁴¹. Диаграммы состояния в системе $Ln_2O_3-Nb_2O_5$ и $Ln_2O_3-Ta_2O_5$ систематически не изучены. На рис. 2 в качестве примера дана диаграмма состояния системы $Nd_2O_3-Nb_2O_5$. Обнаружено существование соединений Nd_3NbO_7 , $NdNbO_4$, $NdNb_3O_9$ и $Nd_2Nb_{12}O_{33}$.

Уже простой перечень типов соединений элементов IIIa подгруппы показывает, что танталаты, по сравнению с ниобатами, существуют в большом числе разновидностей. Особенно это заметно для Sc, Y и лантанидов иттриевой подгруппы.

3. Ниобаты и танталаты сурьмы и висмута

В природе встречаются минералы стибноколумбит $SbNbO_4$, стибниотанталит $SbTaO_4$ и висмутотанталит $BiTaO_4$ ⁸³, синтез этих соединений в лабораторных условиях осуществлен сравнительно недавно^{13, 84–93}, что обусловлено, по-видимому, летучестью оксидов Sb_2O_3 и Bi_2O_3 при температуре выше 650–700°.

ТАБЛИЦА 3

Ниобаты и танталаты сурьмы и висмута и методы их синтеза

В	Sb		Bi	
	Состав	Методы синтеза *	Состав	Методы синтеза
Nb	$SbNbO_4^{13, 84–87}$	$T^{13, 84, 85}, \Gamma^{86, 95–97},$ CO^{87}	$BiNbO_4^{84, 88, 89}$	$T^{84, 88, 89}, \Gamma^{98}, CO^{93}$
	$SbNb_3O_9^{90}$	T^{90}	—	—
			$Bi_3Nb_3O_{15}^{89}$	T^{89}
			$Bi_8Nb_{18}O_{63}^{89}$	T^{89}
			$BiNb_5O_{14}^{89}$	T^{89}
Ta			$Bi_3Nb_{17}O_{47}^{92}$	T^{89}
	$SbTaO^{84–85, 91}$	$T^{84–85}, \Gamma^{96}, CO^{147}$	$BiTaO_4^{84, 89}$	$T^{84, 88}, \Gamma^{98}, CO^{147}$

* T — твердофазный синтез при прокаливании смеси оксидов; CO — совместное осаждение компонентов из растворов; Γ — гидротермальный синтез.

Особый интерес к ниобатам и танталатам Sb и Bi возник в последнее время в связи с обнаружением сегнетоэлектрических свойств у минерала стабиотанталита⁵ и синтетических ABO_4 ($A=Sb, Bi; B=Nb, Ta$)⁹⁴. Типы соединений сурьмы и висмута представлены в табл. 3. Наиболее характерными соединениями являются ортониобаты и ортотанталаты ABO_4 . Для сурьмы известно также соединение $SbNb_3O_9$ ⁹⁰.

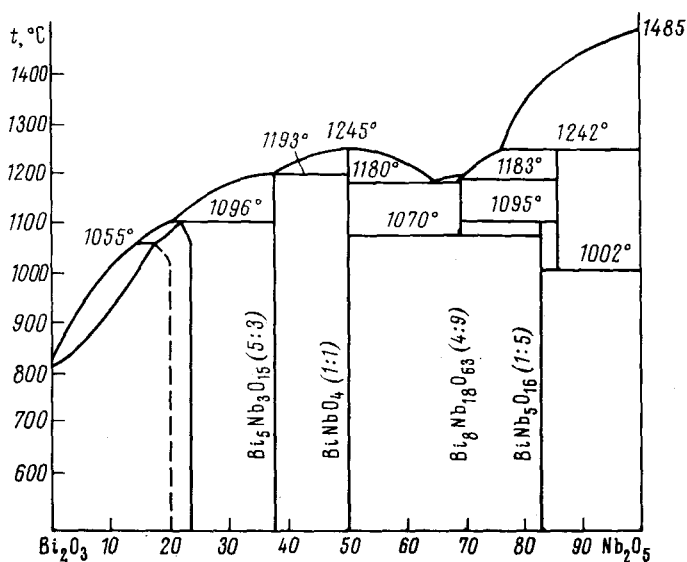
Рис. 3. Диаграмма состояния системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—Nb}_2\text{O}_5$.⁸⁹

Диаграмма состояния системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—Nb}_2\text{O}_5$ приведена на рис. 3. Отмечено образование соединений BiNbO_4 , $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$, $\text{Bi}_8\text{Nb}_{18}\text{O}_{63}$ и $\text{BiNb}_5\text{O}_{16}$.⁸⁹

Данные о существовании танталатов Sb и Bi иного состава, чем ABO_4 , в литературе отсутствуют.

4. Ниобаты и танталаты *d*-металлов IV—VIII групп

Из всех *d*-элементов IV и V периодов, которые могут существовать в трехвалентном состоянии, известны лишь ниобаты и танталаты Ti, V, Cr, Mn, Fe и Rh. Для железа и хрома, как видно, из табл. 4, кроме соединений типа ABO_4 описан также ряд полиниобатов^{17, 103}.

ТАБЛИЦА 4
Ниобаты и танталаты хрома и железа и методы их синтеза]

В	Cr		Fe	
	Состав	Методы синтеза *	Состав	Методы синтеза
Nb	$\text{CrNbO}_4^{13, 99-102}$	$\text{T}^{13, 19, 99-101}$, ТРГ ¹⁰²	$\text{FeNbO}_4^{100-104}$	$\text{T}^{19, 100, 103, 104}$, ТРГ ¹⁰²
	—	—	$\text{FeNb}_9\text{O}_{24}^{103}$	T^{103}
	$\text{CrNb}_{11}\text{O}_{29}^{17}$	T^{17}	$\text{FeNb}_{11}\text{O}_{29}^{17}$	T^{17}
	—	—	$\text{Fe}_2\text{Nb}_{50}\text{O}_{93}^{103}$	T^{103}
Ta	$\text{CrNb}_{49}\text{O}_{129}^{17}$	T^{17}	$\text{FeNb}_{49}\text{O}_{124}^{17, 103}$	$\text{T}^{17, 103}$
	$\text{CrTaO}_4^{13, 99}$	$\text{T}^{13, 19, 99}$	FeTaO_4^{18}	$\text{T}^{18, 19}$

* Т — твердофазный синтез при прокаливании смеси оксидов; ТРГ — транспортные реакции из газовой фазы с получением монокристаллов.

Имеются сведения о существовании ортониобатов TiNbO_4 ¹³, VNbO_4 ¹³, MnNbO_4 ⁸¹, RhNbO_4 ^{13, 18}, а также ортотанталатов TiTaO_4 ¹³, VTaO_4 ¹³, RhTaO_4 ^{13, 18}. В работе¹⁰⁵ указывается на возможность образования гексатанталата железа $\text{Fe}_8(\text{Ta}_6\text{O}_{19})_3 \cdot 44\text{H}_2\text{O}$.

III. СИНТЕЗ НИОБАТОВ И ТАНТАЛАТОВ ТРЕХВАЛЕНТНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Для получения ниобатов и танталатов трехвалентных элементов применяются практически все методы синтеза неорганических материалов, однако наиболее распространены следующие: 1) твердофазный синтез (Т); 2) совместное осаждение компонентов из растворов с последующим нагреванием шихты (СО); 3) гидротермальный синтез (Г). Данные о применении различных методов для получения ниобатов и танталатов приведены в табл. 1—4.

1. Твердофазный синтез

К настоящему времени твердофазный синтез, или иначе керамический метод, заключающийся в высокотемпературном нагревании механической смеси компонентов, получил наибольшее распространение для всех без исключения ниобатов и танталатов трехвалентных элементов (см. табл. 1—4).

При твердофазном синтезе ниобатов и танталатов в качестве исходных реактивов обычно используют смесь соответствующих оксидов. Значительно реже используют смесь оксидов Nb_2O_5 (Ta_2O_5) с карбонатами, оксалатами, нитратами либо другими термически нестойкими солями трехвалентного металла. Поскольку химизм процесса твердофазных реакций в основном зависит от фазового состава исходной смеси, то последним определяется и температура прокаливания шихты.

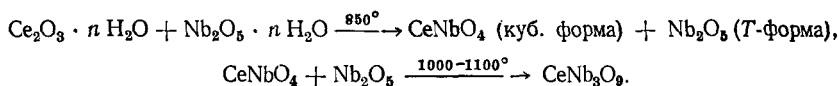
Ниже рассмотрены некоторые примеры твердофазного синтеза. Так, для синтеза R_3NbO_7 , где $R=La, Nd, Sm, Gd, Dy, Sc$ и Y , оксиды R_2O_3 и Nb_2O_5 смешивали в необходимом соотношении и нагревали в виде таблеток в течение 2 часов при 1000° . Затем смесь вновь прессовали и нагревали 2 часа при 1400° . Для достижения гомогенности таблетки затем быстро нагревали до 1800° ³⁸. Ортониобаты $P3Э$, а также V, Cr, Fe, Rh синтезировали аналогично при 1250° , а ортотанталаты тех же элементов — при 1350° ¹³. Метаниобаты La, Ce, Pr и Nd , а также метатанталаты $La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy$ и Y получают при нагревании смеси оксидов до 1450 — 1500° ⁴⁰. Авторы⁶¹ получили танталаты $LaTaO_4$, La_3TaO_7 , $LaTa_3O_9$ и $La_2Ta_{12}O_{33}$ при более низких температурах (1300 — 1500°).

Из сопоставления данных о температуре синтеза одних и тех же соединений видно, что значения, полученные разными авторами, различаются. Это, по-видимому, обусловлено возможностью проведения твердофазной реакции в некотором интервале температур, превышающем температуру начала взаимодействия исходных оксидов. Действительно, в работе⁷² при исследовании взаимодействия смеси оксидов La_2O_3 и Nb_2O_5 эффект, отвечающий образованию ортониобата лантана $LaNbO_4$, обнаружен при 1190° . Синтез же $LaNbO_4$ проводится различными авторами при 1250 — 1300° ⁵² и даже 1600° ⁷¹. Очевидно, температура реакции зависит от продолжительности спекания, определяющей полноту взаимодействия исходных веществ. Синтез танталатов трехвалентных металлов практически во всех случаях осуществляется при более высоких температурах, чем ниобатов.

Если при твердофазном синтезе один из оксидов летуч (например, Sb_2O_3 и Bi_2O_3), то получение ниобатов и танталатов ведут в замкнутом объеме. Так, при получении ортониобата сурьмы смесь оксидов вначале нагревали при 820° в течение двух часов. После этого шихту запаивали в платиновые трубки и нагревали при 905° в течение 16 часов, затем 1 час — при 1000° и 14 часов при 1103° ⁸⁴.

Механизм твердофазных процессов изучен в ряде работ. Образование простейших соединений состава ABO_4 , по-видимому, идет в одну стадию^{50, 60}. Синтез соединений Ln_3NbO_7 проходит ступенчато. На примере Eu_3NbO_7 ⁵⁰ показано, что первоначально (в интервале температур до 1100°) образуется $EuNbO_4$, а при 1300° наблюдается дальнейшее присоединение Eu_2O_3 .

Механизм образования метаниобата церия $CeNb_3O_9$, согласно⁵¹, может быть представлен следующими процессами:



По мнению же авторов работы⁵⁰, образование метаниобата европия $EuNb_3O_9$ проходит по реакции:

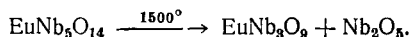


Схема образования додеканиобатов (на примере $Ce_2Nb_{12}O_{33}$) предусматривает образование промежуточных фаз $CeNbO_4$ и $CeNb_3O_9$ ⁵¹.

Кинетика взаимодействия Sc_2O_3 и Y_2O_3 с Nb_2O_5 изучена в работах^{32, 35}, а Y_2O_3 , Sm_2O_3 , Eu_2O_3 и Gd_2O_3 с Ta_2O_5 — в работах^{35, 62}. Энергия активации при образовании $ScNbO_4$ равна $48,3 \text{ ккал/моль}$ ³², $YNbO_4$ — $56,8 \text{ ккал/моль}$ ³⁵ и $YTaO_4$ — $42,3 \text{ ккал/моль}$ ³⁵.

Как отмечалось выше, твердофазный синтез может быть проведен в довольно широком интервале температур, что позволяет исследовать различные полиморфные конфигурации ниобатов и танталатов^{53, 71}. Однако керамический метод имеет и существенные недостатки, которые снижают эффективность и делают его практически неперспективным. К таким недостаткам следует отнести: а) неоднородность полученного материала; б) недостаточную чистоту продукта; в) невысокую стехиометричность компонентов; г) сравнительно высокие температуры синтеза. Для этого метода характерна также длительность процесса, которая для достижения гомогенности и полноты реакции взаимодействия достигает иногда нескольких дней; большие температуры синтеза приводят к высокой энергоемкости метода.

2. Метод совместного осаждения компонентов из растворов

Осаждение компонентов из растворов может осуществляться при сливании водных растворов ниобатов $KNbO_3$, K_3NbO_4 и $K_8Nb_6O_{19}$, либо танталатов $K_8Ta_6O_{19}$ с растворами солей трехвалентного металла. Кроме того, широкое применение нашел вариант синтеза, при котором осаждение производят в виде гидроксидов при действии аммиака на смесь раствора $NbCl_5$ ($TaCl_5$) и соли металла, соединение которого надо получить. В качестве осадителя можно использовать также $(NH_4)_2CO_3$. В обоих случаях осадок подвергают нагреванию до температуры кристаллизации соответствующего ниобата или танталата.

Растворимые ортониобаты были использованы как исходные продукты для получения ортониобатов $AlNbO_4$ ²⁰, $InNbO_4$ ²⁵, $YNbO_4$ ⁴² и $ScNbO_4$ ⁴³. Имеются сведения о получении таким путем аквометаниобатов алюминия^{20, 29, 30} и индия²⁵.

В работах^{20, 25, 42, 43} изучен механизм осаждения орто- и метаниобатов Al, In, Y и Sc при сливании водных растворов соответствующих ниоба-

тов калия и солей осажденных металлов. Показано, что ортониобаты указанных металлов осаждаются при достижении соотношения $A:Nb=1:1$, что соответствует pH 6—7. Метаниобаты осаждаются при соотношении в растворе $A:Nb=1:3$.

Как видно, указанный вариант метода совместного осаждения требует предварительного синтеза водорастворимых ниобатов и танталатов, что несколько снижает его эффективность. Второй вариант синтеза, использующий совместное осаждение компонентов в виде гидроксидов, по-видимому, более эффективен, так как может быть применен для синтеза ниобатов и танталатов любого состава и использует при этом вполне доступные реактивы.

С использованием водных растворов были получены ортониобаты РЗЭ³⁶ и танталаты $Ti_4Ta_6O_{21}$ и $TiTa_3O_9$ ²⁷. Поскольку водные растворы ниобия и тантала неустойчивы, то все большее развитие получает метод, использующий осаждение компонентов из неводных растворов. Так, при получении ортониобатов лантанидов $LnNbO_4$ (La, Ce, Pr, Nd)^{67, 68}, метаниобатов $LnNb_3O_9$ (La, Pr, Nd, Sm)^{6, 51} ниобатов Ln_3NbO_7 (La, Pr, Nd)⁵⁴ и $Ln_2Nb_{12}O_{33}$ (La, Ce, Pr, Nd)⁵⁹, а также ортониобата висмута $BiNbO_4$ ⁹³ совместное осаждение гидрооксидов ниобия и трехвалентного элемента производилось из спиртовых растворов.

Несмотря на довольно широкое использование совместного осаждения для синтеза ниобатов и танталатов, механизм самого процесса изучен еще недостаточно. По-видимому, здесь имеются две возможности: одна, связанная с высоким диспергированием совместно осаждающихся компонентов. И вторая — с образованием контактных соединений между соосаждающимися твердыми фазами¹⁰⁶. В то время как термическая обработка шихт, образующихся в первом случае, дает некоторое снижение температур кристаллизации конечных продуктов по сравнению с керамическим способом, во втором случае образование кристаллических соединений происходит при заметно более низкой температуре, чем при спекании оксидов.

Механизм образования соединений при совместном осаждении изучен лишь на некоторых примерах^{6, 67, 87, 93}. При совместном осаждении Nd и Nb из водно-спиртовых растворов установлено наличие химического взаимодействия компонентов. В полученном осадке содержалось до 60% Nd в связанном виде. Скорее всего, в этом случае образуются гидроксониобаты типа $Ln[NbO_{3-x/2}(OH)_{x/2}]_3 \cdot nH_2O$, где $x=0-6$. Аналогичные результаты получены при изучении образования ортониобатов Ce, Pr, Nd⁸⁷, Sb⁸⁷ и Bi⁹³.

Изучение химического взаимодействия совместно осажденных гидроксидов ниобия или тантала и трехвалентного элемента при нагревании посвящено значительно большее число работ. Однако в основном они относятся к изучению процессов, происходящих с участием гидроксидов РЗЭ^{51, 54, 59, 65, 73, 74, 77} и лишь в работах^{87, 93}, как отмечалось выше, изучено взаимодействие совместно осажденных гидроксидов ниобия и сурьмы (висмута). Во всех работах установлено, что синтез ниобатов (танталатов) при нагревании шихты совместно осажденных гидроксидов идет, минуя стадию образования свободных оксидов^{6, 51, 59, 93}. Как правило, температура кристаллизации при этом на 300—500° ниже температуры синтеза по керамической технологии. Указанное снижение температуры синтеза соединений является одним из главных преимуществ метода совместного осаждения компонентов из раствора.

Наблюдаемое снижение температуры образования ниобатов и танталатов при использовании метода совместного осаждения в ряде работ объясняется эффектом Хедвалла, т. е. повышением активности компонен-

тов при термическом разложении (дегидратации) гидроксидов или солей. Однако, учитывая факт химического взаимодействия между компонентами уже в момент осаждения, авторы^{6, 93, 106} считают, что образование промежуточных соединений типа гидроксонииобатов, которые при сравнительно низких температурах переходят в ниобаты, также может обуславливать снижение температуры синтеза. Факт отсутствия индивидуальных оксидов при нагревании совместно осажденных компонентов говорит о невозможности свести механизм образования ниобатов и танталатов к простому взаимодействию оксидов повышенной активности.

В заключение необходимо отметить, что, кроме снижения температуры синтеза метод совместного осаждения позволяет получить высокую однородность продуктов. Чистота синтезируемых этим методом соединений, как правило, выше чистоты исходных растворов. Указанные преимущества делают метод незаменимым при необходимости получения однородных и высокочистых материалов с хорошо воспроизводимыми свойствами.

3. Гидротермальный синтез

Кристаллизация из раствора при повышенных давлениях и температурах была использована как метод синтеза лишь для получения ортониобатов и ортотанталатов сурьмы^{86, 96} и висмута⁹⁸ состава ABO_4 . Кристаллизация проводилась в автоклавах периодического действия. В качестве исходных веществ применяли Sb_2O_3 , Bi_2O_3 , Nb_2O_5 и Ta_2O_5 . Основные параметры процесса кристаллизации: температура 500—650°, температурный перепад по высоте автоклава 15—65°, коэффициент заполнения 0,6—0,65. В работах^{87, 93} с целью повышения выхода монокристаллов в качестве исходной шихты были взяты поликристаллические $SbNbO_4$ и $BiNbO_4$; перекристаллизацию $SbNbO_4$ и $BiNbO_4$ проводили при 500—560° и температурном градиенте 1,0—2,5 град/см по высоте автоклава.

IV. КРИСТАЛЛОХИМИЯ НИОБАТОВ И ТАНТАЛАТОВ

Структуры танталатов и ниобатов однотипного состава, как правило, близки. Однако в некоторых случаях полной изоструктурности не наблюдается.

1. Ниобаты и танталаты р-элементов III группы

Сведения о кристаллохимии ниобатов и танталатов алюминия, галлия, индия, таллия очень немногочисленны. Рентгенографически были исследованы лишь $ANbO_4$ (Al, Ga, In), $InTaO_4$ и $ANb_{11}O_{29}$. Согласно⁷⁵, $AlNbO_4$ кристаллизуется в моноклинной сингонии, пространственная группа (пр. гр.) $C2/m$. Число формульных единиц $AlNbO_4$ в элементарной ячейке $Z=4$. Параметры моноклинной решетки: $a=12,13$; $b=3,726$; $c=6,46$ Å; $\beta=107,2^\circ$. Однако в работе⁷⁶ указывается, что $AlNbO_4$ имеет ромбическую сингонию: $a=6,17$; $b=7,38$; $c=8,4$ Å, $Z=6$, $\rho_{\text{экср}}=4,5$; $\rho_{\text{рент}}=4,15$ г/см³.

Ортониобат галлия $GaNbO_4$ имеет моноклинную элементарную ячейку^{21, 107}; $a=15,22$; $b=3,75$; $c=8,07$ Å; $\beta=141,5^\circ$ ²¹; до температуры плавления 1480° он не претерпевает полиморфных превращений²².

Соединения $InNbO_4$ и $InTaO_4$ изоструктурны и принадлежат к типу вольфрамита^{13, 24}, пр. гр. $P2/c$, $Z=2$. Параметры моноклинной решетки $InNbO_4$ ¹³: $a=4,843$; $b=5,773$; $c=5,140$ Å; $\beta=91,140^\circ$; $\rho_{\text{экср}}=6,22$; $\rho_{\text{рент}}=6,28$ г/см³.

Соединения $\text{AlNb}_{11}\text{O}_{29}$ и $\text{GaNb}_{11}\text{O}_{29}$ кристаллизуются в моноклинной сингонии^{15, 16}. Параметры элементарной ячейки $\text{GaNb}_{11}\text{O}_{29}$ ¹⁶: $a=15,35$; $b=3,82$; $c=20,91$ Å; $\beta=113^\circ 26'$. Авторы^{16, 21} указывают на существование еще и ромбической модификации $\text{GaNb}_{11}\text{O}_{29}$ с такими параметрами решетки: $a=28,67$; $b=3,813$; $c=20,58$ Å.

2. Ниобаты и танталаты *d* - и *f*-элементов III группы

В данном разделе рассмотрены структурные особенности соединений RVO_4 , R_2VO_3 , R_3VO_7 и RB_3O_{14} . Сведения о кристаллохимии остальных ниобатов и танталатов крайне ограничены, либо вовсе отсутствуют.

а) Ортониобаты и оротанталаты состава ABO_4

Ортониобаты РЗЭ состава RNbO_4 , за исключением Sc, при комнатной температуре имеют структуру фергюсонита^{13, 50, 53, 108}. Как видно из табл. 5, для LnNbO_4 с уменьшением ионного радиуса лантанида наблю-

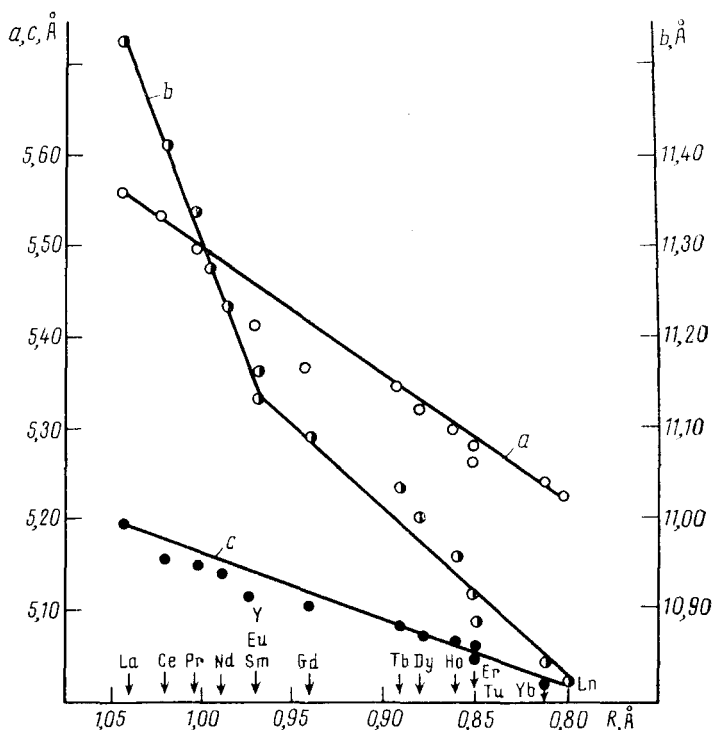


Рис. 4. Зависимость параметров элементарной ячейки ортониобатов РЗЭ¹³ от радиуса иона РЗЭ¹¹⁶

дается закономерное уменьшение параметров моноклинной ячейки, причем параметры a и c линейно уменьшаются от La к Eu и от Gd к Lu с четким изломом на EuNbO_4 (рис. 4). Параметры решетки YNbO_4 в указанную закономерность не укладываются. Очевидно, на размеры элементарной ячейки RNbO_4 влияет не только величина ионного радиуса катиона, но и доля ковалентной связи A—O , которая существенно меняется при переходе от Sc к Y и La.

ТАБЛИЦА 5

Параметры элементарных ячеек ортониобатов РЗЭ¹³

Соединение	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	β	<i>Z</i>	$\rho_{\text{эксп}}$ г/см ³	$\rho_{\text{рент}}$ г/см ³
LaNbO ₄	5,565	11,528	5,201	94°40'	4	5,82	5,909
CeNbO ₄	5,539	11,415	5,165	94°33'	4	6,04	6,061
PrNbO ₄	5,499	11,342	5,137	94°34'	4	6,10	6,170
NdNbO ₄	5,468	11,282	5,144	94°32'	4	6,31	6,324
SmNbO ₄	5,417	11,166	5,117	94°40'	4	6,61	6,616
EuNbO ₄	5,393	11,133	5,113	94°35'	4	6,67	6,705
GdNbO ₄	5,371	11,090	5,107	94°37'	4	6,80	6,882
TbNbO ₄	5,349	11,036	5,085	94°33'	4	6,93	7,012
DyNbO ₄	5,320	11,000	5,074	94°34'	4	7,12	7,168
HoNbO ₄	5,298	10,957	5,068	94°29'	4	7,15	7,167
ErNbO ₄	5,280	10,914	5,064	94°29'	4	7,30	7,400
TuNbO ₄	5,262	10,876	5,049	94°31'	4	7,51	7,517
YbNbO ₄	5,237	10,842	5,043	94°47'	4	7,56	7,677
LuNbO ₄	5,293	10,043	5,065	94°32'	4	7,69	7,756
YNbO ₄	5,293	10,943	5,065	94°32'	4	5,53	5,583
ScNbO ₄	4,818	5,655	5,101	88°25'	2	4,76	4,817

Ортотанталаты LnTaO₄, где Ln=Nd—Lu, и YTaO₄ также кристаллизуются в моноклинной кристаллической решетке типа фергюсонита^{13, 109, 110} (табл. 6). Как и в случае ортониобатов, с ростом ионного радиуса лантанида наблюдается линейное возрастание размера моноклинной ячейки LnTaO₄.

Кристаллическая структура AVO₄ типа фергюсонита представляет собой искаженную структуру шеелита^{45, 111}. Атомы Nb (Ta) находятся внутри несколько искаженных тетраэдров из атомов кислорода. Атомы РЗЭ имеют координационное число 8 и также окружены атомами кис-

ТАБЛИЦА 6

Параметры элементарных ячеек ортотанталатов РЗЭ

Соединение	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	β	<i>Z</i>	$\rho_{\text{эксп}}$ г/см ³	$\rho_{\text{рент}}$ г/см ³
LaTaO ₄ ¹³	7,651	5,577	7,823	101°31'	—	—	—
NdTaO ₄ ¹³	5,514	11,237	5,114	95°42'	4	8,12	8,199
SmTaO ₄ ¹³	5,455	11,137	5,091	95°44'	4	8,47	8,548
EuTaO ₄ ¹³	5,428	11,103	5,087	95°44'	4	8,60	8,644
GdTaO ₄ ¹³	5,405	11,063	5,084	95°35'	4	8,76	8,830
TbTaO ₄ ¹³	5,382	11,022	5,068	95°40'	4	8,82	8,967
DyTaO ₄ ¹³	5,354	10,974	5,061	95°43'	4	8,97	9,147
HoTaO ₄ ¹³	5,329	10,935	5,056	95°32'	4	9,25	9,284
Er aO ₄ ¹³	5,306	10,893	5,042	95°44'	4	9,27	9,443
TuTaO ₄ ⁸⁸	5,053	10,82	5,243	95°11'	4	—	—
YbTaO ₄ ⁸²	5,035	10,82	5,23	84°22'	4	—	—
LuTaO ₄ ⁸²	5,03	10,78	5,25	84°22'	4	—	—
YTaO ₄ ¹³	5,239	10,893	5,056	95°31'	4	7,56	7,592
ScTaO ₄ ¹³	4,809	5,670	5,118	88°20'	4	6,84	6,802

лорода^{45, 108, 111}. В элементарной ячейке LnNbO_4 ($Z=4$) все 16 атомов кислорода занимают позиции с общей симметрией (C_1), а атомы Ln и Nb размещены в точках с местной симметрией C_2 .

Сообщается¹¹², что рентгенограмму YTaO_4 можно проиндцировать в базоцентрированной моноклинной элементарной ячейке: $a=6,978$; $b=10,930$; $c=5,323$ Å; $\beta=133^\circ 50'$. Вероятная пространственная группа — $C2/c$ или Cc .

б. Изоморфизм соединений ABO_4 со структурой фергюсонита

При нагревании соединений типа RNbO_4 ($R=Y, \text{Ln}$) и RTaO_4 ($R=Y, \text{Nd—Lu}$) происходит превращение их моноклинной ячейки в тетрагональную (структура шеелита)^{45, 53}. Переход обратим, осуществляется постепенно, носит «сдвиговый» характер⁴⁵ и сопровождается постепенным изменением параметров элементарной ячейки, которое ускоряется вблизи температуры перехода¹⁰⁹. При таком переходе параметры моноклинной ячейки a , c становятся равными параметру a тетрагональной, а параметр b моноклинной ячейки переходит в параметр c тетрагональной ячейки⁵³.

Температура перехода в структуру шеелита для ортониобатов составляет $500\text{—}800^\circ$. Обычно температура появления тетрагональной фазы увеличивается с уменьшением атомного радиуса РЗЭ, т. е. в ряду La—Lu . Для танталатов она значительно выше, чем для ниобатов¹⁰⁹. У танталатов Tc , Yb и Lu высокотемпературная форма не наблюдается¹⁰⁹.

При выражении монокристаллов ортониобатов и ортотанталатов РЗЭ авторы^{113, 114} наблюдали образование третьей полиморфной модификации соединений ABO_4 . Параметры моноклинной решетки (на примере YTaO_4): $a=5,292$; $b=5,451$; $c=5,110$ Å; $\beta=96,44^\circ$; $Z=2$ ¹¹⁴. В структуре YTaO_4 данной модификации атомы Ta находятся в центре искаженного тетраэдра TaO_4 (расстояние Ta—O равно $1,94\text{—}2,03$ Å), а атомы Y — в центре искаженного куба (расстояние Y—O равно $2,25\text{—}2,42$ Å).

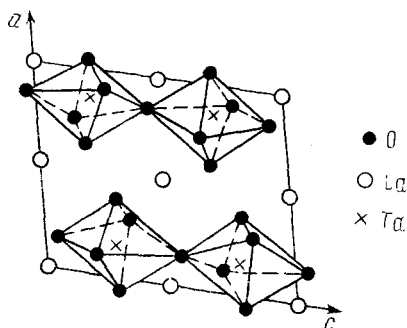


Рис. 5. Фрагмент структуры LaTaO_4 в проекции на $[010]$

в. Ортотанталаты LnTaO_4 ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$).

Ортотанталаты La, Ce и Pr не изоструктурны соответствующим ортониобатам. Кристаллическая структура LaTaO_4 относится к моноклинной сингонии, пр. гр. $P2_1/c$ ¹¹⁵. Атомы Ta расположены вблизи центров искаженных октаэдров, расстояние Ta—O изменяется в пределах $1,91\text{—}2,05$ Å (среднее расстояние $2,00$ Å). Октаэдры соединяются вершинами и образуют бесконечный в двух измерениях гофрированный слой. Каждый октаэдр имеет четыре общие вершины с четырьмя соседними октаэдрами, слои разделены сходными с ними по конфигурации слоями из атомов La, которые имеют восьмерную координацию — значения восьми расстояний La—O лежат в пределах $2,40\text{—}2,84$ Å¹¹⁵. Фрагмент структуры LaTaO_4 представлен на рис. 5.

Ортониобат и ортотанталат скандия кристаллизуются в моноклинной сингонии⁵³ (см. табл. 5, 6). Их структура обнаруживает больше сходства

со структурой вольфрамита^{32, 53}, чем со структурой фергюсонита, что обусловлено, по-видимому, существенным отличием размера иона Sc^{3+} от размеров ионов остальных РЗЭ.

2. Метаниобаты и метатанталаты РЗЭ

Все метаниобаты и метатанталаты РЗЭ имеют структуру перовскита ABO_3 ^{40, 55, 110, 117}, а их формулу обычно записывают как $\text{R}_{1/3}\text{BO}_3$. В то время, как метатанталаты $\text{R}_{1/3}\text{TaO}_3$ известны почти для всех РЗЭ, метаниобаты получены лишь для La, Ce, Pr, Nd и Eu.

Метаниобаты лантанидов имеют ромбическую сингонию; метатанталаты La, Ce, Gd, Dy, Ho, Eu и Y — тетрагональную; Pr, Nd и Tb — ромбическую и Yb — моноклинную (табл. 7). Параметры и объем элементарной ячейки^{40, 55} как метаниобатов $\text{Ln}_{1/3}\text{NbO}_3$, так и метатанталатов $\text{R}_{1/3}\text{TaO}_3$ с ростом порядкового номера лантанида закономерно уменьшаются.

ТАБЛИЦА 7

Параметры элементарной ячейки метаниобатов и метатанталатов $\text{A}_{1/3}\text{BO}_3$

Соединение	Сингония	Параметры решетки				
		a, Å	b, Å	c, Å	v, Å ³	z
$\text{La}_{1/3}\text{NbO}_3^{55}$	ромб.	3,911	3,917	7,908	121,2	2
$\text{Ce}_{1/3}\text{NbO}_3^{55}$	ромб.	3,901	3,917	7,886	120,5	2
$\text{Pr}_{1/3}\text{NbO}_3^{55}$	ромб.	3,891	3,915	7,862	119,8	2
$\text{Nd}_{1/3}\text{NbO}_3^{55}$	ромб.	3,878	3,907	7,840	118,8	2
$\text{Eu}_{1/3}\text{NbO}_3^{50}$	ромб.	3,624	3,806	7,90	108,9	2
$\text{La}_{1/3}\text{TaO}_3^{55}$	тетрагон.	3,918	—	7,913	121,5	2
$\text{Ce}_{1/3}\text{TaO}_3^{55}$	тетрагон.	3,915	—	7,878	120,7	2
$\text{Pr}_{1/3}\text{TaO}_3^{55}$	ромб.	3,845	3,910	7,836	119,3	2
$\text{Nd}_{1/3}\text{TaO}_3^{55}$	ромб.	3,876	3,916	7,829	118,8	2
$\text{Sm}_{1/3}\text{TaO}_3^{55}$	ромб.	3,882	3,896	7,785	117,7	2
$\text{Eu}_{1/3}\text{TaO}_3^{110}$	ромб.	3,843	3,854	7,915	117,0	2
$\text{Gd}_{1/3}\text{TaO}_3^{55}$	тетрагон.	3,874	—	7,795	117,0	2
$\text{Tb}_{1/3}\text{TaO}_3^{110}$	ромб.	3,861	3,865	7,807	116,7	2
$\text{Dy}_{1/3}\text{TaO}_3^{55}$	тетрагон.	3,847	—	7,769	115,0	2
$\text{Ho}_{1/3}\text{TaO}_3^{55}$	тетрагон.	3,841	—	7,756	114,0	2
$\text{Er}_{1/3}\text{TaO}_3^{55}$	тетрагон.	3,825	—	7,754	113,5	2
$\text{Yb}_{1/3}\text{TaO}_3^{40*}$	монокл.	3,793	3,805	7,708	111,2	2
$\text{Y}_{1/3}\text{TaO}_3^{55}$	тетрагон.	3,824	—	7,758	113,5	2

* $\beta=91,6^\circ$

Поскольку метаниобаты со структурой перовскита известны только для металлов подгруппы церия, то, по-видимому, факт существования соединений состава $\text{A}_{1/3}\text{BO}_3$ определенным образом зависит от размера катиона РЗЭ. Как видно из табл. 8, метаниобаты со структурой перовскита могут существовать при значениях фактора стабильности Гольдшмита

ТАБЛИЦА 8

Соотношение ионного радиуса и фактора стабильности
для некоторых ниобатов состава $A_{1/3}NbO_3$
со структурой перовскита

Элемент А	Ионный радиус $r_A, \text{\AA}$	Фактор ста- бильности, t	Соединение
La	1,04	0,924	$La_{1/3}NbO_3^{40,55}$
Nd	0,99	0,907	$Nd_{1/3}NbO_3^{40,45}$
Sm	0,97	0,900	не известно
Eu	0,97	0,900	$Eu_{1/3}NbO_3^{50}$
Gd	0,94	0,888	не известно
Lu	0,80	0,835	не известно
Y	0,97	0,900	не известно
Sc	0,83	0,844	не известно
Bi	1,20	0,988	не известно
Sb	0,90	0,874	$Sb(NbO_3)_3$ структура $PbNb_2O_6^{60}$
Fe	0,67	0,785	не известно
Al	0,57	0,744	не известно
Ga	0,62	0,765	не известно
In	0,92	0,883	не известно

не ниже, чем 0,9. Поэтому метаниобаты Fe, Cr, Sc и других 3d- или p-металлов со структурой перовскита вряд ли могут быть получены. Тем не менее неизвестный в настоящее время $Bi_{1/3}NbO_3$ должен быть стабильным. Для метатанталатов состава $A_{1/3}TaO_3$ нижний предел фактора стабильности несколько ниже, чем для ниобатов, и, по-видимому, равен 0,83—0,84.

Структура метаниобатов и метатанталатов состава $R_{1/3}BO_3$ определена на примере $La_{1/3}NbO_3^{55}$ и $La_{1/3}TaO_3^{55,117}$, а также $Y_{1/3}TaO_3^{117}$. Все соединения имеют структуру перовскита, $P4/mmm^{55,117}$. Однако в отличие от идеальной структуры перовскита для соединений $A_{1/3}BO_3$ в подрешетке А только $1/3$ мест может быть заполнена, а остальные $2/3$ мест остаются вакантными.

Для всех соединений характерно увеличение параметра ячейки вдоль оси c в два раза по сравнению с исходной ячейкой перовскита. Такое удвоение вызвано чередованием пустых и заполненных на $2/3$ атомами А слоев. Атомы А статистически распределены в заполненных на $2/3$ кубооктаэдрах. Предлагаемое в некоторых работах¹¹⁸ удвоение параметров решетки также вдоль осей a и b , что при составе $Ln_{1/3}NbO_3$ требует принять $Z=8$, вряд ли оправдано.

Атомы ниобия и тантала окружены шестью атомами кислорода, которые расположены по вершинам почти правильного октаэдра NbO_6 (TaO_6). Структура и межатомные расстояния для $Ln_{1/3}NbO_3$ представлены на рис. 6. Как видно, расстояние Nb—O (Ta —O) в метаниобатах и метатанталатах РЗЭ отличается от расстояния В—О в идеальном перовските. Это обусловлено некоторым смещением атома Nb (Ta) вдоль оси c . Аналогичные структурные особенности характерны для сегнетоэлектриков кислородооктаэдрического типа, например, $BaTiO_3$, $KNbO_3$ и др.¹¹⁹.

д. Ниобаты и танталаты состава A_3BO_7

В зависимости от природы РЗЭ и температуры ниобаты состава A_3BO_7 принадлежат к трем структурным группам. Ниобаты La, Nd и Sm, образующие первую группу, кристаллизуются в ромбической сингонии, струк-

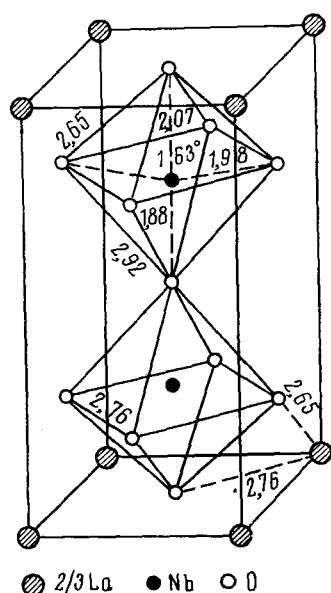


Рис. 6

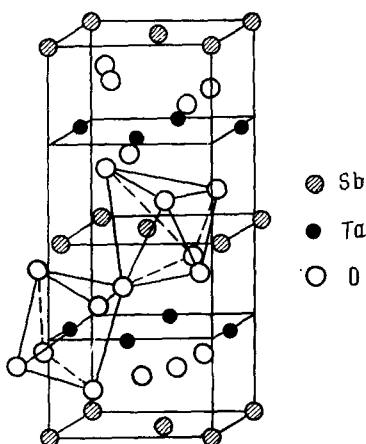


Рис. 7

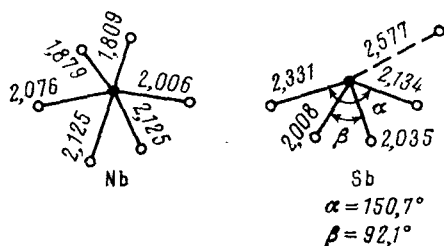


Рис. 8

Рис. 6. Элементарная ячейка $\text{La}_{1/3}\text{NbO}_3^{55}$ Рис. 7. Структура ортотанталата сурьмы SbTaO_4^{91} Рис. 8. Длины связей Nb—O и Sb—O и величины валентных углов в структуре SbNbO_4^{85}

турный тип веберита³⁸, пр. гр. $Pnam$ ^{120, 121}. Входящие во вторую структурную группу Eu_3NbO_7 и Gd_3NbO_7 имеют моноклинную элементарную ячейку, пр. гр. $P2/m$ ¹²². Все ниобаты R_3NbO_7 ($\text{R}=\text{Dy—Lu, Y, Sc}$) третьей группы кристаллизуются в кубической сингонии по типу флюорита^{120–122}, а по данным других авторов³⁸ — по типу пирохлора.

Параметры решетки соединений R_3NbO_7 приведены в табл. 9. С ростом радиуса атома РЗЭ параметр ячейки флюорита увеличивается. Ниобаты Ln_3NbO_7 первой и второй группы выше 1300° претерпевают полиморфные превращения с переходом в устойчивую кубическую структуру флюорита^{121, 122} (табл. 9).

Танталаты состава R_3TaO_7 ($\text{R}=\text{La, Nd, Sm, Gd, Dy, Y}$ и Sc) кристаллизуются в кубической сингонии³⁸. Однако различия между неупорядоченной структурой флюорита или упорядоченной структурой пирохлора авторам³⁸ установить не удалось. По данным¹¹⁰ R_3TaO_7 (R изменяется от Sm до Lu и Y) имеют структуру пирохлора. Параметры решетки закономерно изменяются в ряду лантанидов.

ТАБЛИЦА 9

Параметры элементарных ячеек некоторых ниобатов и танталатов состава R_3BO_7

Соединение	Сингония	Параметры решетки				Тип структуры *	Полиморфное превращение
		$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	β		
$La_3NbO_7^{38}$	ромб.	7,84	10,86	7,70	—	—	$B \xrightarrow{1300^\circ} \Phi^{122}$
$Nd_3NbO_7^{38}$	ромб.	7,66	10,98	7,70	—	B	$B \xrightarrow{1300^\circ} \Phi^{122}$
$Sm_3NbO_7^{123}$	ромб.	7,56	10,81	7,59	—	B	$B \rightarrow P2/m \rightarrow \Phi^{122}$
$Eu_3NbO_7^{121}$	монокл.	10,672	10,679	10,666	$90^\circ 25'$	—	$P2/m \xrightarrow{1300^\circ} \Phi^{121}$
$Gd_3NbO_7^{38}$	куб.	5,32 (Ф); 10,64 (П)	—	—	—	Ф, П	$P2/m \rightarrow \Phi^{121}$
$Dy_3NbO_7^{38}$	куб.	5,26 (Ф); 10,53 (П)	—	—	—	Ф, П	—
$Lu_3NbO_7^{120}$	куб.	5,33	—	—	—	Ф	—
$Y_3NbO_7^{38}$	куб.	5,24 (Ф); 10,49 (П)	—	—	—	Ф, П	—
$Sc_3NbO_7^{38}$	куб.	4,88 (Ф); 9,99 (П)	—	—	—	Ф, П	—
$La_3TaO_7^{38}$	ромб.	7,84	10,87	7,70	—	B	—
$Nb_3TaO_7^{38}$	ромб.	7,66	10,98	7,52	—	B	—
$Sm_3TaO_7^{38}$	куб.	5,36 (Ф); 10,75 (П)	—	—	—	Ф, П	—
$Gd_3TaO_7^{38}$	куб.	5,32 (Ф); 10,64 (П)	—	—	—	Ф, П	—
$Dy_3TaO_7^{38}$	куб.	5,26 (Ф); 10,58 (П)	—	—	—	Ф, П	—
$HoTaO_7^{110}$	куб.	10,45	—	—	—	П	—
$Er_3TaO_7^{110}$	куб.	10,50	—	—	—	П	—
$Tu_3TaO_7^{110}$	куб.	10,33	—	—	—	П	—
$Lu_3TaO_7^{110}$	куб.	10,33	—	—	—	П	—
$Y_3TaO_7^{38}$	куб.	5,24 (Ф); 10,49 (П)	—	—	—	Ф, П	—
$Sc_3TaO_7^{38}$	куб.	4,88 (Ф); 9,66 (П)	—	—	—	Ф, П	—

* В — веберит; Ф — флюорит; П — пирохлор.

е. Ниобаты и танталаты состава LnB_5O_{14} .

Пентаниобаты $LnNb_5O_{14}$ ($Ln=La, Ce, Pr$ и Nd), по данным⁵⁸, кристаллизуются в ромбической сингонии, параметры решетки для $LaNb_5O_{14}$ таковы: $a=20,12$; $b=12,42$; $c=7,74 \text{ \AA}$; $Z=8$, пр. гр. C_{2v}^2 . Танталаты RTa_5O_{14} ($R=La, Ce, Nd, Pr, Sm, Dy, Tu$ и Y) имеют ромбическую базоцентрированную решетку, соответствующую искаженной структуре ReO_3 ¹²⁴. Параметры решетки $LaTa_5O_{14}$: $a=17,56$; $b=16,98$; $c=3,851 \text{ \AA}$. По данным¹¹¹ $LaTa_5O_{14}$ не изоструктурен $LaNb_5O_{14}$, вопреки утверждениям авторов⁵⁵.

3. Кристаллохимия ниобатов и танталатов сурьмы и висмута

По данным⁸⁴ соединения состава ABO_4 ($A=Sb, Bi$; $B=Nb, Ta$) при комнатной температуре изоструктурны и имеют ту же структуру, что и природный минерал сервантит $SbSbO_4$ ⁹¹, стибиоколумбит (Sb, Bi) (Nb, Ta) O_6 либо висмутотанталит (Bi, Sb) (Ta, Nb) O_4 ¹²⁵.

Параметры ромбической элементарной ячейки приведены в табл. 10. Рентгенографически на примере $SbTaO_4$ ^{13, 91} и $SbNbO_4$ ^{13, 85} установлена

пр. гр. ABO_4 : $Pna2_1/c_{2v}^9$, $Z=4$. Структура $SbTaO_4$ приведена на рис. 7. Она характеризуется октаэдрическим окружением атомов Nb и Ta. Атомы Sb и Bi также имеют координационное число 6. Длины связей в структуре $SbNbO_4$ ⁸⁵ приведены на рис. 8. Октаэдры NbO_6 и TaO_6 образуют зубчатые цепи. В направлении z монослои октаэдров BO_6 разделены. Ионы А занимают пустоты между октаэдрами BO_6 .

ТАБЛИЦА 10

Параметры элементарной ячейки ортотанталатов и ортониобатов сурьмы и висмута⁸⁴

Соединение	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	<i>Z</i>	$\rho_{\text{эксп}}$, г/см ³	$\rho_{\text{рент}}$, г/см ³
$SbNbO_4$	4,929	11,797	5,559	4	5,75 ⁸⁷	5,79
$BiNbO_4$	4,980	11,709	5,675	4	7,37 ⁸⁸	7,34
$SbTaO_4$	4,911	11,814	5,535	4	7,57 ¹⁴⁷	7,65
$BiTaO_4$	4,957	11,763	5,633	4	9,26 ¹⁴⁷	9,22

По данным работы⁸⁸, ромбические монокристаллы $BiNbO_4$ и $BiTaO_4$, синтезированные в гидротермальных условиях, имеют центросимметричную пространственную группу $D_{2h}^8 = Pnna$.

Кроме ромбической модификации α - ABO_4 , для ортониобата и танталата висмута характерно наличие высокотемпературной модификации β - ABO_4 . Впервые триклинная высокотемпературная модификация для $BiNbO_4$ и $BiTaO_4$ была получена при нагревании смеси Bi_2O_3 и Nb_2O_5 на воздухе при 1100—1200°⁸⁸. Установлено, что α - $BiNbO_4$ при 1020°, а α - $BiTaO_4$ при 900° необратимо переходят в триклинную β -модификацию^{84, 89}.

Параметры элементарной триклинной ячейки β - $BiBO_4$ равны:⁸⁸

	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	α	β	γ
β - $BiNbO_4$	7,61	5,53	7,91	83,99°	74,43°	82,15°
β - $BiTaO_4$	7,62	5,58	7,77	89,92°	77,12°	96,45°

Пространственная группа β - $BiNbO_4$ $P1$ ¹²⁶, $Z=4$.

Структура β - $BiNbO_4$ ^{126, 127} (рис. 9) состоит из гофрированных сеток, построенных из октаэдров NbO_6 , параллельных плоскости bc . Каждый октаэдр соединен посредством вершин с четырьмя другими октаэдрами. Сетки NbO_6 удерживаются атомами Bi. Атомы Bi имеют координационное число восемь. Полиэдр Bi представляет собой искаженную тетрагональную антипризму. Расстояние Bi—O лежит в пределах 2,105—3,017, а Nb—O в пределах 1,803—2,313 Å.

Показано, что $SbNb_3O_9$ кристаллизуется в ромбической сингонии. Параметры решетки: $a=17,635$; $b=3,968$; $c=17,219$ Å. Структура имеет аналогию с сегнетоэлектриком $PbNb_2O_6$, $Z=10$ ⁹⁰. Соединение $Bi_3Nb_{17}O_{47}$ имеет структуру вольфрамовой бронзы^{37, 128}. Параметры ромбической элементарной ячейки: $a=12,516$; $b=37,14$; $c=3,922$ Å; $Z=2$. Пространственная группа $Pba2$. Часть атомов ниобия имеют координационное число 7. Координационный многогранник — пентагональная бипирамида. Остальные 8 атомов ниобия размещены в октаэдрах. Расстояние Nb—O равно 1,48—2,46 Å⁹².

4. Кристаллохимия ниобатов и танталатов *d*-элементов

Соединения состава ABO_4 ($A=Ti, V, Cr, Fe$).

Ортониобаты и ортотанталаты состава ABO_4 кристаллизуются по типу рутила^{13, 18, 129}. Структура рутила TiO_2 принадлежит к тетрагональной сингонии, пр. гр. D_{2h}^{14} . Для TiO_2 число формульных единиц $Z=2$; в случае ABO_4 $Z=1$. Параметры ячеек соединений состава ABO_4 равны

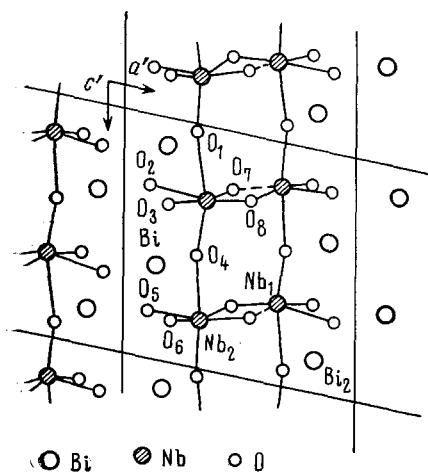


Рис. 9

Рис. 9. Проекция структуры β - $BiNbO_4$ на $[010]$ ¹²⁶

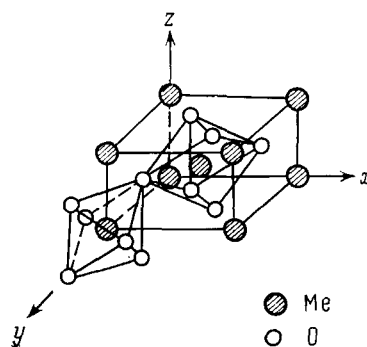


Рис. 10

Рис. 10. Структура рутила для соединений типа ABO_4 ($A=Ti, V, Cr, Fe$)

$a=4,6$; $c=3,0$ Å (табл. 11). Структура ABO_4 приведена на рис. 10. Атомы А и В расположены неупорядоченно в ячейке двойного оксида^{13, 129} и имеют координационное число 6, занимая одинаковые положения. Для ортониобата железа $FeNbO_4$ кроме указанной тетрагональной формы установлено существование еще двух полиморфных модифика-

ТАБЛИЦА 11

Параметры элементарных ячеек ортониобатов и ортотанталатов *d*-элементов со структурой рутила

Соединения	a , Å	c , Å	$\rho_{\text{рентг.}}$, г/см ³	$\rho_{\text{эксп.}}$, г/см ³
$TiNbO_4^{13}$	4,712	2,996	5,100	5,01
$VNbO_4^{13}$	4,681	3,033	5,194	5,13
$CrNbO_4^{18}$	4,635	3,005	—	—
$FeNbO_4^{18}$	4,68	3,05	—	—
$TiTaO_4^{129}$	4,645	3,020	—	—
$VTaO_4^{129}$	4,667	3,047	—	—
$CrTaO_4^{129}$	4,638	3,018	—	—
$FeTaO_4^{129}$	4,679	3,047	—	—
TiO_2^{130}	4,594	2,959	—	—

ций — моноклинной и ромбической¹³¹. По мнению авторов¹³², низкотемпературная разновидность, устойчивая до 1085°, имеет моноклинную решетку, пр. гр. $P2_1/a$. Параметры ячейки: $a=5,001$, $b=5,620$; $c=4,653$ Å; $\beta=90^\circ 16'$. Ромбическая фаза ($a=5,005$; $b=5,613$; $c=4,647$ Å) устойчива от 1085 до 1380°. Рутиловая модификация существует от 1380° до температуры плавления ($\sim 1475^\circ$)¹³². Для ортотанталата железа FeTaO_4 наблюдается переход низкотемпературной рутиловой модификации в высокотемпературную ромбическую, со структурой вольфрамита. Параметры решетки: $a=4,63$; $b=5,64$; $c=5,04$ Å¹³³.

Из приведенных кристаллографических данных видно, что ниобаты и танталаты трехвалентных элементов образуют две структурные группы: с тетраэдрическим и октаэдрическим окружением Nb(Ta). Тетраэдрическая координация встречается только в ортониобатах и ортотанталатах ABO_4 . Однако даже для этого состава она не является единственно возможной. Изолированные тетраэдры BO_4^{3-} существуют лишь в ортониобатах и части ортотанталатов РЗЭ (кроме La, Ce и Pr) со структурой фергюсонита, которая имеет много общих черт со структурой шеелита. Остальные ниобаты и танталаты трехвалентных металлов, для которых опубликованы структурные данные, относятся к соединениям октаэдрического типа.

Сопоставление имеющихся данных показывает, что переход от тетраэдрической к октаэдрической конфигурации даже в ряду соединений ABO_4 не определяется увеличением ионного радиуса РЗЭ. Скорее всего этот переход обусловлен изменением характера связи А—О и конкуренцией атомов А с атомами Nb(Ta) за обладание оксидными лигандами.

Ниобаты и танталаты трехвалентных металлов с октаэдрической конфигурацией кристаллизуются по типу LaTaO_4 , перовскита, сервантита либо рутила. Обычно во всех указанных структурах октаэдры BO_6 соединяются вершинами с образованием двухмерных либо трехмерных каркасов, в отличие от структуры фергюсонита с изолированными тетраэдрами BO_4^{3-} .

ТАБЛИЦА 12

Межатомные расстояния в ниобатах и танталатах с октаэдрической координацией, Å

Структурный тип	(B—O) _{мин}		(B—O) _{макс}		(B—O) _{ср}	
	Nb—O	Ta—O	Nb—O	Ta—O	Nb—O	Ta—O
LnTaO_4	—	1,91	—	2,05	—	2,00
Перовскит ($\text{La}_{1/3}\text{BO}_3$)	1,88	1,90	2,07	2,06	1,98	1,98
Сервантит (SbBO_4)	1,81	2,06	2,07	2,09	2,00	2,09
Рутил (ATaO_4)	—	1,95	—	2,04	—	2,00
Среднее значение (B—O)	1,85	1,95	2,07	2,07	1,99	2,01

Межатомные расстояния В—О в соединениях октаэдрического типа, по имеющимся данным, приведены в табл. 12. Никакой закономерной зависимости расстояний В—О от природы металла А не наблюдается. Расстояние Та—О несколько больше расстояний Nb—О. Среднее значение межатомных расстояний В—О в соединениях октаэдрического типа, равное 2,00 Å больше среднего значения В—О в тетраэдрических соединениях (1,77—1,78 Å для шеелита). Во всех соединениях октаэдрического типа отмечается искажение октаэдра, причем в *транс*-положении к наиболее длинной связи В—О всегда находится самая короткая связь (см. рис. 6, 8). Этот факт может быть вызван смещением атома Nb (Ta).

из центра октаэдра вдоль одной из осей 4-го порядка. Указанные структурные особенности, как известно, способствуют возникновению спонтанно поляризованного состояния в титанатах, ниобатах и молибдатах ряда *s*- и *p*-элементов.

V. СВОЙСТВА НИОБАТОВ И ТАНТАЛАТОВ ТРЕХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ

1. Физико-химические свойства

Сведения о химической стойкости и растворимости ниобатов и танталатов трехвалентных металлов носят разрозненный характер. Однако и по имеющимся данным можно заключить, что все рассмотренные соединения обладают высокой химической стойкостью. И ниобаты, и танталаты практически не растворяются в воде. Например, при обработке танталатов РЗЭ кипящей водой в течение 10 часов соединения не изменили свою структуру, а в воде не обнаружено присутствия ионов РЗЭ⁶³.

Ниобаты и танталаты не взаимодействуют с разбавленными HCl, HNO₃, HClO₄, H₃PO₄ и растворами щелочей. Однако при нагревании с концентрированными кислотами и щелочами они частично разлагаются, а в горячей H₂SO₄ некоторые ниобаты и танталаты⁶³ могут полностью раствориться. Растворяются они также в плавиковой кислоте.

Высокой химической стойкостью отличаются ниобаты и танталаты по отношению к растворам органических кислот, расплавам многих солей и металлов. Ниобаты и танталаты устойчивы и при умеренном нагревании. Так, ортониобаты РЗЭ, за исключением Eu, не восстанавливаются в атмосфере водорода при 1100—1200°¹³⁴. В тех же условиях EuNbO₄ восстанавливается до метаниобата со структурой перовскита ($a=3,95 \text{ \AA}^{134}$).

2. Температура плавления

В табл. 13, 14 представлены температуры плавления ниобатов и танталатов некоторых трехвалентных металлов. Танталаты, как и следовало ожидать, плавятся при более высокой температуре, чем соответствующие ниобаты.

ТАБЛИЦА 13
Температура плавления некоторых ниобатов трехвалентных элементов, °C

Элемент А	ANbO ₄	A _{1/3} NbO ₃	A ₃ NbO ₇	Другие соединения
Al	1560 ¹²	—	—	—
Ga	1450 ²²	—	—	—
In	1740 ²²	—	—	—
Sc	1950 ³²	—	—	—
Y	2000 ⁷⁷	—	—	—
La	1620 ⁴⁸	1460 ⁴⁸	1760 ⁴⁸	La ₂ Nb ₁₂ O ₃₃ —1330 ⁶⁹
Ce	1660 ⁴⁸	1480 ⁴⁸	1790 ⁴⁸	Ce ₂ Nb ₁₂ O ₃₃ —1350 ⁵⁹
Pr	1720 ⁴⁸	1550 ⁴⁸	1800 ⁴⁸	—
Sb	1160 ⁸⁷	—	—	—
Bi	1245 ⁸⁹	—	—	—

Для ниобатов и танталатов РЗЭ наблюдается еще одна очевидная закономерность. С увеличением мольного отношения А : В в соединениях, т. е. в ряду АВ₃O₉—АВО₄—А₃ВО₇, температура плавления для соединений одного и того же элемента А возрастает (табл. 13, 14). Максималь-

Температура плавления некоторых танталатов РЗЭ⁶³, °С

ТАБЛИЦА 14

Элемент А	ATaO ₄	Al _{1/3} TaO ₃	A ₃ TaO ₇	Элемент А	ATaO ₄	Al _{1/3} TaO ₃	A ₃ TaO ₇
Y	2100	1920	2380	Tb	1980	1820	2230
La	1860	1780	1960	Dy	2030	1820	2270
Ce	1890	—	—	Ho	2010	1835	2270
Pr	1845	1750	1990	Er	2010	1810	2360
Nd	1825	1820	1980	Tu	1990	1770	2260
Sm	1930	1810	2050	Yb	2030	1780	2360
Eu	1830	1805	2000	Lu	1980	1760	2340
Gd	2050	1840	2280				

ную температуру плавления имеют соединения состава A_3BO_7 , которые содержат в своем составе наибольшее из возможного количества трехвалентного металла. Тенденции к увеличению температуры плавления соединения в ряду La—Lu не наблюдается. На гадолинии температура плавления для всех типов соединений претерпевает скачок, а ее величина достигает максимального значения в ряду La—Lu.

3. Электрофизические свойства

Как отмечалось выше, в большинстве ниобатов и танталатов октаэдров NbO_6 (TaO_6), как правило, искажены за счет смещения атомов В из центров октаэдров. Такая особенность характерна для многих сегнетоэлектриков, например $KNbO_3$, $KTaO_3$, $PbNb_2O_6$, антисегнетоэлектриков $NaNbO_3$, пьезо-пирозлектриков $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ и других технически важных ниобатов и танталатов¹¹⁹.

а. Ниобаты и танталаты Al, Ga и In.

Впервые диэлектрические свойства системы $Al_2O_3-Nb_2O_5$ изучены в работе¹³⁵. Для всей области составов отмечено наличие ионной проводимости. С ростом температуры (100—1600°) для системы $Al_2O_3-Nb_2O_5$ на кривой зависимости удельной проводимости σ от температуры наблюдается характерный для ионных проводников перегиб, соответствующий температуре плавления¹³⁵.

На кривых зависимости ϵ и σ от температуры для системы $Al_2O_3-Nb_2O_5$ и $Ga_2O_3-Nb_2O_5$ отмечены аномалии, характерные для сегнетоэлектрических материалов вблизи точек Кюри. Наиболее четкий максимум на кривой зависимости ϵ от температуры наблюдается для состава $Al_2O_3 : Nb_2O_5 = 1 : 5$. Однако отсутствие петель гистерезиса не подтвердило предположения о сегнетоэлектрических свойствах этих материалов^{31, 107}. Диэлектрические свойства керамических образцов $AlNbO_4$ и $GaNbO_4$ изучены также в работах^{20, 136}. Зависимости ϵ и $\lg \delta$ от температуры для всех образцов согласуются с температурным ходом электропроводности. Поэтому авторы²⁰ считают, что перегибы на указанных кривых обусловлены релаксационными процессами.

Для танталатов Al и Ga не отмечено аномалий в диэлектрических свойствах³¹. Значение диэлектрической проницаемости у них намного меньше соответствующих ниобатов в области температур до 350°.

б. Ниобаты и танталаты металлов подгруппы скандия

1) Ортониобаты состава $RNbO_4$. Электрические свойства соединений типа ABO_4 изучены лишь для $YNbO_4$ ^{9, 42}, $NdNbO_4$ ^{6, 137}, $GdNbO_4$ ¹³⁷, и $HoNbO_4$ ⁹, и для $LaNbO_4$, $YbNbO_4$, $YTaO_4$ и $YbTaO_4$ ⁸. Указанные орто-

ниобаты РЗЭ являются антисегнетоэлектриками с довольно высокой температурой Кюри ($500-830^\circ$)^{8, 9}. Показано, что температура Кюри обратно пропорциональна радиусу катиона А, лежит в пределах $500-730^\circ$ для ABO_4 , где $A=Y, La, Yb$ ⁸.

Диэлектрическая проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь до 160° изменяется незначительно⁴². С дальнейшим ростом температуры ϵ и $\text{tg } \delta$ возрастают^{8, 137}; кривые претерпевают характерный излом в точке Кюри (рис. 11). Величина обратной диэлектрической проницаемости $1/\epsilon$ является линейной функцией температуры, что соответствует закону Кюри¹³⁷. С ростом температуры удельная проводимость σ

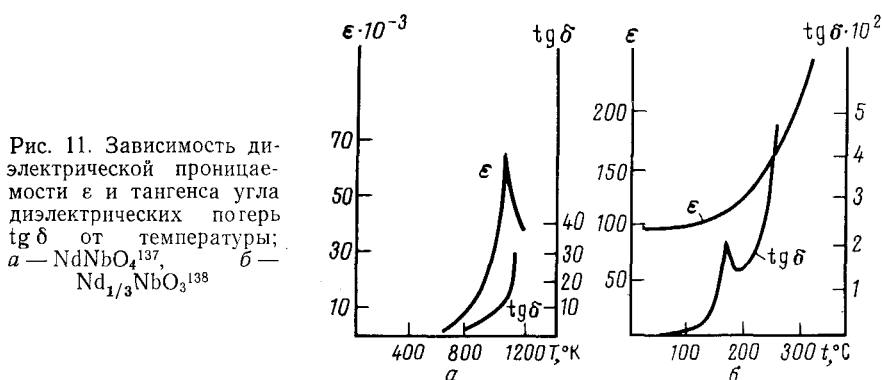


Рис. 11. Зависимость диэлектрической проницаемости ϵ и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ от температуры; а — $NdNbO_4$ ¹³⁷, б — $Nd_{1/3}NbO_3$ ¹³⁸

для $LnNbO_4$ ($Ln=Nd, Gd$) также возрастает^{6, 137}. Выше 130° для $NdNbO_4$ и 230° для $GdNbO_4$ величина $\lg \sigma$ меняется линейно в зависимости от $1/T$ ¹³⁷. Электропроводность $NdNbO_4$ и $GdNbO_4$ n -типа¹³⁷.

2) Метаниобаты состава $Ln_{1/3}NbO_3$. Соединения ниобия кислородооктаэдрического типа состава $MNbO_3$ ($M=K, Na$) со структурой перовскита, как правило, обладают сегнетоэлектрическими либо антисегнетоэлектрическими свойствами¹¹⁹. Именно это обстоятельство обусловило более детальное изучение диэлектрических свойств метаниобатов РЗЭ^{6, 7, 133, 138}.

На кривых температурной зависимости ϵ и $\text{tg } \delta$ для $Ln_{1/3}NbO_3$ наблюдаются отчетливые перегибы^{31, 138}, позволяющие связывать их с фазовым переходом (см. рис. 11). Однако эти максимумы ни по форме, ни по величине не имеют характерного для сегнетоэлектриков вида¹³⁸, и, по-видимому, носят релаксационный характер^{6, 138}. Последнее объясняется упорядоченным чередованием заполненных слоев и вакансий в подрешетке A ¹³⁸.

Удельная проводимость σ метаниобатов РЗЭ по абсолютной величине и температурному ходу близка к таковой для ортониобатов⁶. Обнаружено^{6, 7}, что все метаниобаты обладают способностью к накоплению большого остаточного заряда. Наличие остаточных зарядов, способных

ТАБЛИЦА 15

Величина остаточного заряда некоторых керамических электретов

Состав	ϵ	$P, \text{ кул/см}^2$	Состав	ϵ	$P, \text{ кул/см}^2$
$La_{1/3}NbO_3$	200	$(4,5-8) \cdot 10^{-4}$	$MgTiO_3$	15	$1,3 \cdot 10^{-7}$
$Pr_{1/3}NbO_3$	70	$(3-5) \cdot 10^{-3}$	$CaTiO_3$	150	$1,0 \cdot 10^{-7}$
$Nd_{1/3}NbO_3$	50	$(1-2,5) \cdot 10^{-3}$			

сохраняться в течение длительного времени (до 1—5 лет) и обращение знака заряда говорит об электретных свойствах $\text{Ln}_{1/2}\text{NbO}_3$, которые связаны с остаточной поляризацией образцов. Величина остаточного заряда метаниобатов РЗЭ⁶ (табл. 15), как правило, превышает таковую для других известных керамических электретов, например, на основе титанатов¹³⁹. В связи с этим материалы на основе метаниобатов РЗЭ представляют интерес не только как электреты, но и как маломощные источники тока.

в. Ниобаты и танталаты сурьмы и висмута

Детальное изучение диэлектрических свойств ортониобатов и орто-танталатов сурьмы и висмута состава ABO_4 со структурой сервантита началось после открытия в 1970 г. у природного минерала стабиотанталита (Sb, Bi) (Ta, Nb) O_4 сегнетоэлектрических свойств^{5, 140}. Впоследствии сегнетоэлектрические свойства были обнаружены и на синтетических образцах SbNbO_4 ^{87, 96, 97} и SbTaO_4 ^{95, 96}. На кривых зависимости ϵ и $\text{tg } \delta$ от температуры (рис. 12) отчетливо фиксируются фазовые переходы о

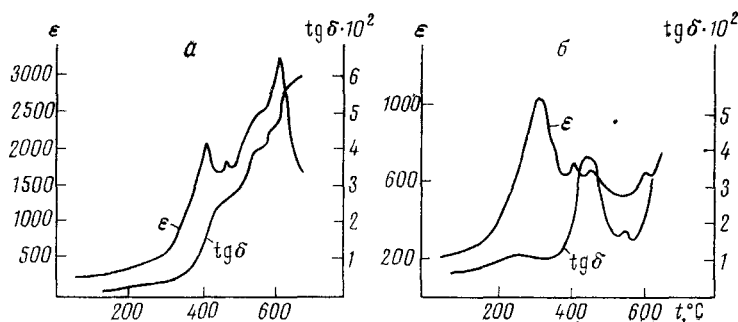


Рис. 12. Зависимость диэлектрической проницаемости ϵ и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ от температуры⁹⁶; а — SbNbO_4 ; б — SbTaO_4

природе которых пока нет единого мнения. В работах^{86, 87, 97} фазовый переход при 410° отождествляется с температурой Кюри, т. е. переходом из спонтанно-поляризованного состояния в парозлектрическую фазу. Эти данные совпадают с температурой Кюри $T_c = 410^\circ$ для природного минерала стабиотанталита⁵.

В работах^{94, 96, 98} при совместном изучении монокристаллических и керамических образцов ABO_4 показано, что точки Кюри лежат при более высоких температурах, чем предполагалось ранее, а именно для SbNbO_4 $T_c = 600^\circ$, и для SbTaO_4 $T_c = 605^\circ$. Ниже точки Кюри у них существует антисегнетоэлектрическая фаза, а при $400\text{—}410^\circ$, по мнению авторов⁹⁶, появляются сегнетоэлектрические свойства. Соединения BiNbO_4 и BiTaO_4 являются антисегнетоэлектриками, $T_c = 570^\circ$ ⁹⁸.

Наличие спонтанно-поляризованного состояния у соединений ABO_4 сочетается с проявлением пиро- и пьезоэлектрических свойств. Величина гидростатического пьезомодуля d_h при комнатной температуре для SbNbO_4 равна $8 \cdot 10^6$ ед. CGSE. Сочетание указанной величины d_h с малым значением диэлектрической проницаемости указывает на высокую пьезоэлектрическую чувствительность SbNbO_4 по отношению к всестороннему давлению⁸⁶.

Кроме того, высокая термо- и влагостойкость, химическая инертность и механическая прочность ниобатов и танталатов сурьмы и висмута также будут способствовать их широкому использованию в различных областях техники.

г. Ниобаты и танталаты 3d-металлов

Среди ниобатов и танталатов 3d-элементов диэлектрические свойства изучены для ортотанталатов¹⁴¹ и ортониобатов¹⁴² Ti, V, Cr и Fe.

Температурный ход электропроводности $ATaO_4$ изучен в работах^{141, 143, 144}, а $FeNbO_4$ — в работе¹⁴⁵. Установлено, что все соединения обладают электронным типом проводимости. Незначительная доля ионной составляющей появляется лишь при 1000°. Зависимость проводимости $ATaO_4$ от температуры имеет полупроводниковый характер¹⁴⁴.

Показано также, что $ANbO_4$ (A—Ti, V, Cr, Fe) являются полупроводниками с узкой запрещенной зоной¹⁴². Механизм осуществления и природа электропроводности с точки зрения концепций образования химической связи для $ATaO_4$ обсужден в работах^{141, 143}. Изучение зависимости диэлектрической проницаемости ϵ от температуры показало, что $TiTaO_4$, $VTaO_4$, $CrTaO_4$, $FeTaO_4$ являются сегнетоэлектриками^{141, 146}.

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Г. Горощенко, Химия ниобия и тантала, «Наукова думка», Киев, 1965.
2. Ф. Файрбротер, Химия ниобия и тантала, «Химия», М., 1972.
3. Г. А. Смоленский, Н. Н. Крайник, Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики, «Наука», М., 1968.
4. Д. А. Каминский, Лазерные кристаллы, «Наука», М., 1975.
5. Н. Д. Гаврилова, Н. Ф. Карякина, В. А. Копчик, В. К. Новик, ДАН СССР, 195, 823 (1970).
6. А. М. Сыч, Л. А. Еременко, Л. А. Заставкер, М. М. Некрасов, Изв. АН СССР, сер. неорг. материалы, 10, 496 (1974).
7. А. М. Сыч, В. П. Демьяненко, М. М. Некрасов, Л. А. Заставкер, Л. А. Еременко, Изв. АН СССР, сер. неорг. материалы, 9, 1947 (1973).
8. Л. А. Иванова, В. М. Гармаш, Ю. Н. Веневцев, Сб. Проблемы исследования свойств сегнетоэлектриков, ч. 2, Ужгород, 1974, стр. 104.
9. В. М. Гуревич, Электропроводность сегнетоэлектриков, М., Изд-во Комитета стандартов и измерит. приборов при СМ СССР, 1969.
10. Н. А. Торопов, Н. Ф. Федоров, И. Ф. Андреев, Изв. АН СССР, сер. неорг. материалы, 6, 1718 (1970).
11. Е. Н. Исупова, Н. А. Година, Э. К. Келер, Изв. АН СССР, сер. неорг. материалы, 6, 1465 (1970).
12. Н. Ф. Федоров, И. Ф. Андреев, Р. М. Каспарян, Т. П. Смородина, Изв. АН СССР, сер. неорг. материалы, 7, 643 (1971).
13. C. Keller, Z. anorg. Chem., 318, 89 (1962).
14. G. K. Layolen, J. Amer. Ceram. Soc., 46, 506 (1963).
15. В. К. Трунов, Л. М. Ковба, З. Я. Польщикова, Вест. МГУ, сер. химии, 21, 89 (1966).
16. G. Tilloca, M. Perez Y Jorba, R. Collongues, Rev. Int. Hautes Temp. Refract., 6, 125 (1969).
17. В. К. Трунов, Л. М. Ковба, З. Я. Польщикова, Ж. неорг. химии, 13, 1494 (1968).
18. K. Brandt, Ark. Kemi Mineral. Geol., 17A, 15 (1943).
19. C. Rocchiccioli-Delcheff, T. Dupuis, R. Franck, M. Harmelin, J. Chim. Phys. et Phys.-Chim. biol., 67, 2037 (1970).
20. А. М. Голуб, А. П. Кващенко, Ж. неорг. химии, 16, 1253 (1971).
21. Н. Ф. Федоров, И. Ф. Андреев, Р. М. Каспарян, Т. П. Смородина, Изв. АН СССР, сер. неорг. материалы, 7, 2211 (1971).
22. С. С. Плоткин, В. Е. Плющев, Там же, 8, 319 (1972).
23. R. Roy, J. Amer. Ceram. Soc., 37, 581 (1954).
24. J. Liebertz, Acta Cryst., B28, 3100 (1972).
25. А. М. Голуб, А. П. Кващенко, С. П. Роженко, Ж. неорг. химии, 16, 1244 (1971).
26. С. С. Плоткин, В. Е. Плющев, Л. С. Моисеева, Изв. АН СССР, сер. неорг. материалы, 7, 2041 (1971).
27. С. С. Плоткин, В. Е. Плющев, Порошк. металлургия, 1972, № 1, 83.
28. А. Н. Винчелл, Г. Винчелл, Оптическая минералогия, И. Л., М., 1953.

29. C. W. Balke, E. F. Smith, J. Amer. Chem. Soc., 30, 1636 (1908).
30. P. Süe, C. r. Acad. Sci., 202, 486 (1936).
31. A. J. Dyer, E. A. D. White, Trans. Brit. Ceram. Soc., 63, 301 (1964).
32. Л. Н. Комиссарова, С. С. Плоткин, В. Е. Плющев, Ж. неорг. химии, 13, 1793 (1968).
33. З. А. Владимирова, В. К. Трунов, Л. Н. Комиссарова, Там же, 15, 2862 (1970).
34. T. Barth, Narsk. Geol. Tids., 8, 201 (1925).
35. М. В. Савельева, С. С. Плоткин, И. В. Шахно, В. Е. Плющев, Изв. АН СССР, сер. неорг. материалы, 4, 2141 (1968).
36. М. В. Савельева, И. В. Шахно, В. Е. Плющев, Ж. неорг. химии, 13, 3162 (1968).
37. И. А. Бондарь, М. Г. Деген, Л. И. Королева, Изв. АН СССР, сер. неорг. материалы, 7, 2215 (1971).
38. H. P. Rooksby, E. A. D. White, J. Amer. Ceram. Soc., 47, 94 (1964).
39. И. А. Бондарь, А. И. Калинин, Л. Н. Королева, Изв. АН СССР, сер. неорг. материалы, 8, 1873 (1972).
40. H. P. Rooksby, E. A. D. White, S. A. Langston, J. Amer. Ceram. Soc., 48, 447 (1965).
41. Е. Н. Исупова, Рамон Э. Помес, Е. П. Савченко, Э. К. Келер, Изв. АН СССР, сер. неорг. материалы, 11, 384 (1975).
42. А. М. Голуб, Р. В. Максакова, С. П. Роженко, В. С. Савощенко, Там же, 8, 1955 (1972).
43. А. М. Голуб, Р. В. Максакова, С. П. Роженко, Ж. неорг. химии, 17, 1808 (1972).
44. И. А. Бондарь, Сб. Редкоземельн. мет., сплавы и соединения, «Наука», М., 1973, стр. 237.
45. А. И. Комков, ДАН СССР, 126, 853 (1959).
46. Е. И. Крылов, В. Н. Санатина, А. К. Штольц, Ж. неорг. химии, 6, 1135 (1961).
47. Е. И. Крылов, В. Н. Санатина, Там же, 8, 2507 (1963).
48. Е. П. Савченко, Н. А. Година, Э. К. Келер, Ж. прикладн. химии, 39, 1913 (1966).
49. Е. П. Савченко, Н. А. Година, Э. К. Келер, Сб. Химия высокотемпературных материалов, «Наука», Л., 1967, стр. 99.
50. С. С. Кипарисов, Р. А. Беляев, В. В. Бондаренко, В. В. Выскубов, Изв. АН СССР, сер. неорг. материалы, 9, 68 (1973).
51. Н. А. Година, Т. И. Панова, Э. К. Келер, Изв. АН СССР, сер. неорг. материалы, 7, 1205 (1971).
52. Л. М. Беляев, Ф. И. Дмитриева, Н. М. Меланхолин, А. А. Попова, Л. В. Соболева, Кристаллография, 14, 359 (1969).
53. H. P. Rooksby, E. A. D. White, Acta cryst., 16, 888 (1963).
54. Т. И. Панова, Н. А. Година, Э. К. Келер, Изв. АН СССР, сер. неорг. материалы, 9, 628 (1973).
55. P. N. Iyer, A. J. Smith, Acta cryst., 23, 740 (1967).
56. В. К. Трунов, Л. М. Ковба, Ж. неорг. химии, 11, 2419 (1966).
57. A. Chretien, D. Badiot, C. r. Acad. Sci., C263, 882 (1966).
58. D. Badiot, Там же, C268, 163 (1969).
59. Н. А. Година, Е. П. Савченко, Э. К. Келер, ДАН СССР, 178, 1324 (1968).
60. Н. А. Година, Е. П. Савченко, Э. К. Келер, Изв. АН СССР, сер. неорг. материалы, 4, 389 (1968).
61. Н. С. Афонский, М. Нейман, Там же, 3, 1280 (1967).
62. В. Г. Козлов, А. И. Беляков, Там же, 7, 1213 (1971).
63. К. И. Портной, М. И. Тимофеева, С. Е. Салибеков, Там же, 6, 289, (1970).
64. Е. И. Крылов, М. М. Пинаева-Стрелина, Ж. неорг. химии, 8, 2254, (1963).
65. Н. А. Година, Е. П. Савченко, Т. И. Панова, Э. К. Келер, Изв. АН СССР, сер. неорг. материалы, 4, 1305 (1968).
66. М. М. Пинаева, Е. И. Крылов, В. М. Ряков, Там же, 4, 1118 (1968); 3, 1612 (1967).
67. Н. А. Година, Т. И. Панова, Э. К. Келер, Там же, 5, 1974 (1969).
68. P. D. Peshev, G. M. Bliznakov, M. S. Ivanova, Докл. Болг. АН, 68, 891 (1973).
69. Г. В. Ананьева, Г. Ф. Бахшиева, В. Е. Карапетян, А. М. Морозов, Е. М. Сычева, сб. Рост кристаллов, «Наука», М., 1972, стр. 139.
70. А. М. Сыч, А. Т. Белокоп, В. П. Демьяненко, Л. А. Еременко, Укр. физ. ж., 18, 787 (1973).
71. V. S. Stubican, J. Amer. Ceram. Soc., 47, 55 (1964).
72. В. Н. Санатина, Е. И. Крылов, Изв. АН СССР, сер. неорг. материалы, 1, 380 (1965).
73. И. С. Морозов, Ж. неорг. химии, 1, 791 (1956).
74. Н. А. Година, Т. И. Панова, Э. К. Келер, Там же, 14, 2032 (1969).
75. B. F. Pedersen, Acta chim. scand., 16, 421 (1962).
76. A. Burdese, V. M. Lusso, Ricerca Sci., 3A, 1023 (1963).
77. Н. А. Година, Е. П. Савченко, Э. К. Келер, Ж. неорг. химии, 14, 2214 (1969).
78. Е. И. Крылов, Л. Б. Кривоносов, С. А. Леонтьев, Изв. АН СССР, сер. неорг. материалы, 6, 46 (1970).
79. Е. И. Крылов, Л. Б. Кривоносов, Ж. неорг. химии, 13, 3159 (1968).
80. Л. Б. Кривоносов, Е. И. Крылов, В. А. Завольский, В. В. Мельникова, Изв. АН СССР, сер. неорг. материалы, 5, 1416 (1969).

81. Л. Б. Кривоносов, Е. И. Крылов, В. А. Завольский, Там же, 14, 2283 (1969).
82. М. М. Пинаева, Е. И. Крылов, Ж. неорг. химии, 11, 728 (1966).
83. Э. С. Дана, Описательная минералогия, ОНТИ, 1937.
84. R. S. Roth, J. L. Waring, Am. Mineralogist, 48, 1348 (1963).
85. A. C. Skapski, D. Rogers, Chem. Comm., 23, 611 (1965).
86. В. И. Пополитов, А. Н. Лобачев, В. Ф. Пескин, Л. Н. Сыркин, Н. Н. Феоктистова, Кристаллография, 18, 411 (1973).
87. А. М. Сыч, В. И. Пополитов, Л. А. Еременко, Ж. неорг. химии, 19, 2391 (1974).
88. B. Aurivillius, Arkiv Kemi, 3, 153 (1951).
89. R. S. Roth, J. L. Waring, J. Res. Nat. Bur. Standards, A66, 451 (1962).
90. A. C. Skapski, Acta chem. scand., 20, 580 (1966).
91. K. Dihlstrom, Z. anorg. allgem. Chem., 239, 57 (1938).
92. E. T. Keve, A. C. Skapski, J. Chem. Soc., A, 1971, 1280.
93. А. М. Сыч, В. И. Пополитов, Л. А. Еременко, Ж. неорг. химии, 20, 2605 (1975).
94. V. I. Popolitov, L. A. Ivanova, S. Y. Stephanovitch, V. V. Chetchkin, A. N. Lobachev, Y. N. Venevsev, Ferroelectrics, 8, 519 (1974).
95. В. Ф. Пескин, В. И. Пополитов, А. Н. Лобачев, Х. М. Курбанов, А. М. Турчанинов, Изв. АН Тадж. ССР, Отд. физ.-мат. и геол.-хим. наук, 1974, № 2, 29.
96. Л. А. Иванова, В. И. Пополитов, С. Ю. Стефанович, А. Н. Лобачев, Ю. И. Вeneвцев, Кристаллография, 19, 573 (1974).
97. А. Н. Лобачев, В. Ф. Пескин, В. И. Пополитов, Л. Н. Сыркин, Н. Н. Феоктистова, Физ. тв. тела, 14, 604 (1972).
98. В. И. Пополитов, А. Н. Лобачев, Л. А. Иванова, С. Ю. Стефанович, Г. А. Гольдер, В. В. Чечкин, Ю. Н. Вeneвцев, Е. И. Пухальская, Кристаллография, 20, 783 (1975).
99. L. K. Frevel, H. W. Rihn, H. C. Anderson, Ing. Eng. Chem. Anal. Ed., 18, 83 (1946).
100. H. J. Goldschmidt, Metallurgia, 62, 211 (1960).
101. A. Burdese, B. M. Lucco, Ricerca Sci., 3A, 1025 (1963).
102. F. Emmenegger, A. Petermann, J. Crystal. Growth., 2, 33 (1968).
103. A. Burdese, B. M. Lucco, Metallurgia ital., 57, 150 (1965).
104. Е. И. Крылов, Г. Г. Касимов, Э. Г. Вовкотруб, Ж. неорг. химии, 18, 548 (1973).
105. Э. Е. Батура, В. И. Безруков, Н. Г. Кисель, Там же, 19, 2200 (1974).
106. А. М. Голуб, Ж. общ. химии, 44, 341 (1974).
107. F. A. Philgreen, J. Amer. Ceram. Soc., 47, 49 (1964).
108. G. McCarthy, Acta Cryst., 27, 2285 (1971).
109. V. S. Stubican, J. Amer. Ceram. Soc., 47, 55 (1964).
110. В. М. Ромашов, Н. И. Тимофеева, Л. Н. Буробина, Изв. АН СССР, сер. неорг. материалы, 6, 511 (1970).
111. R. B. Ferguson, Canad. Mineral., 6, 72 (1957).
112. В. К. Трунов, Л. Н. Лыкова, Н. С. Афонский, Вестн. Моск. ун-та, сер. химии, 1967, № 4, 112.
113. G. M. Walten, A. B. Chase, Am. Mineralogist, 52, 1536 (1967).
114. G. M. Walten, Acta Cryst., 23, 939 (1967).
115. Т. А. Курова, В. Б. Александров, ДАН СССР, 201, 1095 (1971).
116. Г. Б. Бокиш, Кристаллохимия, «Наука», М., 1971.
117. В. К. Трунов, Л. Н. Лыкова, Н. С. Афонский, Вест. Моск. ун-та, сер. химии, 1968, № 1, 55.
118. Н. Ф. Федоров, О. В. Мельникова, Т. П. Смородина, Ж. неорг. химии, 20, 2188 (1975).
119. Г. А. Смоленский, В. А. Боков, В. А. Исупов, Н. Н. Крайник, Р. Е. Пасынков, М. С. Шур, Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики, «Наука», Л., 1971.
120. R. Collongues, M. Perez Y Jorba, G. Tilloca, Monatsh. Chem., 103, 571 [1972].
121. G. Tilloca, M. Perez, Y. Jorba, I. P. Traverse, J. Contures, Collog. Int. CNRS, 1972, № 205, 369.
122. R. Collongues, M. Perez Y Jorba, C. r. Acad. Sci., C274, 93 (1972).
123. G. Tilloca, M. Perez Y Jorba, F. Queyroux, Там же, 271C, 134 (1970).
124. Л. Н. Лыкова, Л. М. Ковба, Ж. неорг. химии, 16, 862 (1971).
125. C. S. Hurlbut, Am. Mineralogist, 42, 178 (1957).
126. E. T. Keve, A. C. Skapski, J. Solid. State Chem., 8, 159 (1973).
127. E. T. Keve, A. C. Skapski, Chem. Commun., 1967, № 6, 281.
128. E. T. Keve, A. C. Skapski, Nature, 217, 841 (1968).
129. Д. Н. Астров, Н. А. Крюкова, Р. Б. Зорин, В. А. Макарова, Р. П. Озеров, Ф. А. Рожественский, В. П. Смирнов, А. М. Турченинов, Н. В. Фадеева, Кристаллография, 17, 1152 (1972).
130. F. A. Grant, Rev. Mod. Phys., 31, 646 (1959).
131. F. Laves, G. Bayer, A. Panagos, Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt., 43, 217 (1963).
132. R. S. Roth, J. L. Waring, Am. Mineralogist, 49, 242 (1964).
133. T. Syuzo, Solid State Commun., 12, 597 (1973).
134. Е. И. Крылов, Е. М. Еловских, Г. Г. Касимов, Б. П. Филлин, Ж. общ. химии, 44, 1836 (1974).

135. А. И. Манаков, О. А. Есин, В. М. Лепинских, Ж. неорг. химии, 7, 2220 (1962).
136. А. М. Голуб, А. П. Кващенко, Е. В. Галагина, сб. Диэлектрики, вып. 1, Изд-во КГУ, Киев, 1971, стр. 128, 131.
137. F. F. J. Wang, R. J. Gravel, Phys. State Sol., 12, 609 (1965).
138. N. N. Krainik, H. Bielska-Levandowska, J. E. Mylnikova, Chan-Van-Tian, Acta Phys. Pol., A38, 849 (1970).
139. А. Н. Губкин, Г. И. Сканава, Физ. тв. тела, 3, 297 (1961).
140. В. К. Новик, Н. Ф. Корякина, Б. Г. Бочков, В. А. Копчик, Н. Д. Гаврилова, Изв. АН СССР, сер. физ., 35, 1874 (1971).
141. А. И. Шарова, А. А. Фотиев, Е. И. Крылов, А. П. Штин, В. Г. Батуров, В. М. Полякова, Синтез и свойства соединений ниобия, тантала и титана. М., «Наука», 1974.
142. Г. Г. Касимов, Э. Г. Вовкотруб, Е. И. Крылов, И. Г. Розанов, Изв. АН СССР, сер. неорг. материалы, 11, 1045 (1975).
143. Ф. А. Рождественский, Г. Г. Касимов, Е. И. Крылов, Физ. тв. тела, 11, 1689 (1969).
144. Е. И. Крылов, В. И. Двойнин, Ф. А. Рождественский, Тр. Уральск. политехн. ин-та, 193, 108 (1971).
145. Г. Г. Касимов, Э. Г. Вовкотруб, И. Г. Розанов, А. У. Оспанов, Изв. АН СССР, сер. неорг. материалы, 10, 934 (1974).
146. Ф. А. Рождественский, Е. И. Крылов, О. Г. Потемин, Тр. ин-та химии Уральск. филиала АН СССР, вып. 17, 72 (1970).
147. А. М. Сыч, В. И. Пополитов, Л. А. Еременко, Ж. неорг. химии, 21, 2625 (1976).

Киевский Госуниверситет им. Т. Г. Шевченко, химфак.
