

УДК 543.424.4:546.659.2/3'661'655.3/4'656'663

В.Ф. Зінченко, О.Г. Єрьомін, Є.В. Тімухін

**ВЗАЄМОДІЯ, СКЛАД ТА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ФАЗ У СИСТЕМАХ  $\text{LnF}_3\text{—Ln}'\text{F}_3$   
(Ln — Sm, Eu; Ln' — Ce, Pr, Tb)**

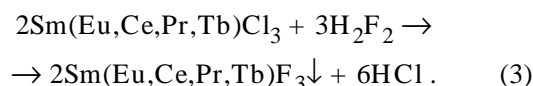
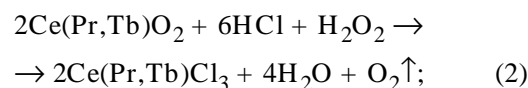
Методами рентгенівського фазового аналізу (РФА) та спектроскопії дифузного відбиття (СДВ) досліджено взаємодію між компонентами систем фторидів лантанідів, схильних до зміни валентного стану, а саме, самарію, європію, церію, празеодиму та тербію. Встановлено, що при високотемпературній обробці систем  $\text{LnF}_3\text{—Ln}'\text{F}_3$  (Ln — Sm, Eu; Ln' — Ce, Pr, Tb) еквімолярного складу спостерігається утворення фаз, нестабільних за звичайних умов. Взаємодія компонентів супроводжується виникненням інтенсивних і широких смуг поглинання в УФ-діапазоні спектру та деформацією характерних для йонів Ln (III) та Ln' (III) піків електронних переходів у видимому та близькому ІЧ-діапазонах спектру. Обговорено можливі механізми взаємодії на базі уявлень про стабілізацію певних валентних станів лантанідів за рахунок комплексоутворення.

Лантаніди Sm, Eu; Yb, Tm та Ce, Pr, Tb у своїх сполуках, крім звичного ступеня окиснення (+3), схильні до прояву нижчого (+2 у випадку перших) або вищого (+4 у випадку других) ступенів окиснення [1, 2]. Особливо значну здатність до стабілізації таких валентних станів лантаніди виявляють у складних системах (тверді розчини, складні сполуки тощо) та за екстремальних умов (високі температури, радіація, глибокий вакуум). На прикладі квазібінарних систем фторидів  $\text{EuF}_3\text{—CeF}_3$  [3] та  $\text{YbF}_3\text{—CeF}_3$  [4] нами встановлено факт глибокої взаємодії між компонентами при високих температурах, що проявляється у великій зміні фазового складу аж до появи у значній кількості фаз складу  $\text{LnF}_{2+x}$ , а також у радикальній зміні оптичних характеристик (зокрема, появі широкої смуги з високою інтенсивністю в УФ-діапазоні спектру). Її суть полягає у перебігові реакцій окиснення-відновлення зі стабілізацією валентних станів Ln (II) (Ln — Eu, Yb) та Ce (IV) у складних фторидних сполуках типу  $\text{LnCeF}_6$  та/або  $\text{Ln}_2\text{CeF}_8$  і твердих розчинах за їх участю. Певну роль у цих процесах відіграє (особливо при температурах понад 1000 °C) випаровування відносно легкої сполуки  $\text{CeF}_4$ , що зсуває рівновагу у бік стабілізації зазначених фаз. Усе це зумовлює суттєво інконгруентний характер термічного випаровування систем  $\text{Eu(Yb)F}_3\text{—CeF}_3$  і, як своєрідний наслідок, до одержання покриттів з високими оптичними і експлуатаційними характеристиками [5].

Однак на відміну від  $\text{EuF}_2$  ( $\text{YbF}_2$ ) та  $\text{CeF}_4$  фториди Sm (II), Pr (IV) і Tb (IV) є значно менш стабільними. Тому актуальним є питання про можливість взаємодії у квазібінарних фторидних

системах зазначених лантанідів.

Вихідні компоненти ( $\text{SmF}_3$ ,  $\text{EuF}_3$ ,  $\text{CeF}_3$ ,  $\text{PrF}_3$  та  $\text{TbF}_3$ ) синтезовано з оксидів відповідних лантанідів шляхом їх послідовного розчинення у хлороводневій кислоті та наступного висадження концентрованою фтороводневою кислотою. У випадку оксидів складу  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  та  $\text{Tb}_4\text{O}_7$ , тобто сполук, що містять Ln (IV), на стадії розчинення додавали пероксид водню як відновник. Реакції можуть бути описані наступними рівняннями:



Осади фторидів ретельно промивали, висушували над плавленим лугом у вакуумі (для остаточного видалення води та залишків кислоти), а потім витримували у помірному вакуумі (форвакуумна помпа) при 500 °C протягом 15—20 хв. Осушені продукти перетоплювали у графітових тиглях в інертній (He) атмосфері. Перетоплені зразки мали наступний колір:  $\text{SmF}_3$  та  $\text{EuF}_3$  — білий з жовтуватим відтінком,  $\text{CeF}_3$  — білий з рудуватим відтінком,  $\text{PrF}_3$  — жовто-зелений,  $\text{TbF}_3$  — білий.

Для вивчення взаємодії зразки вихідних фторидів ретельно розтирали, змішували й пресували у таблетки  $\sim \varnothing 20$  мм та завтовшки  $\sim 15$  мм. Таблетки вміщували у скловуглецевий тигель і спікали шляхом послідовного прожарювання при 700, 800, 900, 1000 (подекуди до 1100 °C) з витримкою при кожній температурі протягом двох годин в

Т а б л и ц я 1

## Результати РФА зразків індивідуальних фторидів лантанідів

Ln(Ln')F <sub>3</sub>	Тип структури (сингонія)	Параметри ґраток, нм					
		Експеримент			Літературні дані [7]		
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
SmF <sub>3</sub>	α-SmF <sub>3</sub> (ромбічна)	—	—	—	0.6669	0.7059	0.4405
EuF <sub>3</sub>	α-EuF <sub>3</sub> (ромбічна)	0.6616	0.7013	0.4390	0.6622	0.7019	0.4396
CeF <sub>3</sub>	CeF <sub>3</sub> (гексагональна)	0.7129	0.7129	0.7287	0.7112	0.7112	0.7279
PrF <sub>3</sub>	PrF <sub>3</sub> (гексагональна)	—	—	—	0.7075	0.7075	0.7238
TbF <sub>3</sub>	α-TbF <sub>3</sub> (ромбічна)	—	—	—	0.6513	0.6949	0.4384

інертній атмосфері. Деякі зразки також додатково прожарювали у помірному вакуумі.

Вихідні компоненти (індивідуальні фториди лантанідів) і зразки систем SmF<sub>3</sub>—CeF<sub>3</sub>, EuF<sub>3</sub>—PrF<sub>3</sub> та EuF<sub>3</sub>—TbF<sub>3</sub> ідентифіковано методами кількісного рентгенівського фазового аналізу (фазовий склад, структура, параметри ґраток фаз) та електронної спектроскопії дифузного відбиття. Дифракційні рентгенівські спектри одержували на мідному (CuK<sub>α</sub>) фільтрованому випромінюванні за допомогою автоматизованого (ДРОН-3 у випадку систем SmF<sub>3</sub>—CeF<sub>3</sub>, EuF<sub>3</sub>—TbF<sub>3</sub>) та звичайного (ДРОН-2, система EuF<sub>3</sub>—PrF<sub>3</sub>) рентгенівських апаратів. Фазовий аналіз і структурні розрахунки фаз у випадку автоматизованого варіанту РФА проведено за допомогою апаратно-програмного комплексу, розробленого авторами [6]. Спектри дифузного відбиття порошків записували за допомогою приладу Lambda 9 (Perkin-Elmer) у координатах  $F(R)$  — довжина хвилі у діапазоні 200—2500 нм, де  $F(R)$  — функція Кубелки-Мунка [3].

Як впливає з табл. 1, параметри ґраток фаз індивідуальних сполук (EuF<sub>3</sub>, CeF<sub>3</sub>) є достатньо близькими до літературних даних, а певна відмінність, особливо помітна у випадку CeF<sub>3</sub>, очевидно, пов'язана з відхиленням від стехіометрії сполук.

Що стосується досліджуваних систем (табл. 2), то вони характеризуються утворенням обмежених твердих розчинів на базі фаз кожного з компонентів. При цьому в системі SmF<sub>3</sub>—CeF<sub>3</sub> утворюються три типи твердих розчинів, залежно від різного типу структури компонентів: ромбічної структури на базі α-SmF<sub>3</sub> (поступово зникають з підвищенням температури); гексагональної стру-

ктури на базі CeF<sub>3</sub> (вміст зменшується з підвищенням температури); гексагональної структури на базі β-SmF<sub>3</sub> (стають домінуючими з підвищенням температури). При високотемпературній обробці у вакуумі зразків даної системи з'являється (у незначній кількості) фаза SmF<sub>2+x</sub> кубічної структури, що супроводжується появою червоного забарвлення зразка. Параметри ґраток фаз при цьому змінюються досить неоднозначно з підвищенням температури термообробки.

Дещо простішою виглядає картина у випадку системи EuF<sub>3</sub>—TbF<sub>3</sub>. В усьому температурному інтервалі має місце утворення твердих розчинів тільки ромбічної структури на базі низькотемпературних модифікацій компонентів, α-EuF<sub>3</sub> та α-TbF<sub>3</sub>, тобто домішка другого компонента цілком перешкоджає переходові до високотемпературної модифікації. Природно, параметри фаз твердих розчинів на базі α-EuF<sub>3</sub> є більшими за такі для фаз твердих розчинів на базі α-TbF<sub>3</sub>. Проте з підвищенням температури вони поступово зближуються (що свідчить про розширення областей твердих розчинів), переважно, за рахунок фаз на базі α-EuF<sub>3</sub> і, нарешті, при 1000 °С утворюється неперервний твердий розчин тієї ж ромбічної структури.

Параметри ґратки цієї фази є значно ближчими до таких для α-TbF<sub>3</sub>, ніж для α-EuF<sub>3</sub>, що свідчить про значні негативні відхилення від адитивності у системі. Цікаво, що при підвищенні температури параметри ґратки помітно зростають, що має свідчити про зменшення — з якихось причин — вмісту фториду тербію. На жаль, через відсутність детальних даних про структуру фаз у системі неможливо простежити вплив температури-

Т а б л и ц я 2

Результати РФА систем типу  $\text{LnF}_3\text{—Ln}'\text{F}_3$  (50 % мол.) після термообробки в різних умовах

Система	Умови термообробки	Фазовий склад і параметри кристалічних ґраток, нм			
		Фаза	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
$\text{SmF}_3\text{—CeF}_3$	800 °С, He	$\alpha\text{-Sm}(\text{Ce})\text{F}_3$ , ромбічна	0.6678	0.7054	0.4397
		$\text{Ce}(\text{Sm})\text{F}_3$ , гексагональна	0.7125	0.7125	0.7265
	900 °С, He	$\alpha\text{-Sm}(\text{Ce})\text{F}_3$ , ромбічна	0.6671	0.7059	0.4404
		$\text{Ce}(\text{Sm})\text{F}_3$ , гексагональна	0.7115	0.7115	0.7272
		$\beta\text{-Sm}(\text{Ce})\text{F}_3$ , гексагональна	0.7032	0.7032	0.7201
	1000 °С, He	$\alpha\text{-Sm}(\text{Ce})\text{F}_3$ , ромбічна	0.6666	0.7071	0.4378
		$\text{Ce}(\text{Sm})\text{F}_3$ , гексагональна	0.7183	0.7183	0.7277
		$\beta\text{-Sm}(\text{Ce})\text{F}_3$ , гексагональна	0.7032	0.7032	0.7173
	1100 °С, He	$\text{Ce}(\text{Sm})\text{F}_3$ , гексагональна	0.7118	0.7118	0.7273
		$\beta\text{-Sm}(\text{Ce})\text{F}_3$ , гексагональна	0.7020	0.7020	0.7187
	1100 °С, вакуум	$\text{Ce}(\text{Sm})\text{F}_3$ , гексагональна	0.7036	0.7036	0.7196
	$\text{EuF}_3\text{—TbF}_3$	700 °С, He	$\text{SmF}_{2+x}$ , кубічна	0.5680	0.5680
$\alpha\text{-Eu}(\text{Tb})\text{F}_3$ , ромбічна			0.6619	0.7009	0.4388
800 °С, He		$\alpha\text{-Tb}(\text{Eu})\text{F}_3$ , ромбічна	0.6494	0.6931	0.4383
		$\alpha\text{-Eu}(\text{Tb})\text{F}_3$ , ромбічна	0.6610	0.7002	0.4385
		$\alpha\text{-Tb}(\text{Eu})\text{F}_3$ , ромбічна	0.6516	0.6918	0.4396
900 °С, He		$\alpha\text{-Eu}(\text{Tb})\text{F}_3$ , ромбічна	0.6590	0.6998	0.4392
		$\alpha\text{-Tb}(\text{Eu})\text{F}_3$ , ромбічна	0.6499	0.6996	0.4386
1000 °С, He		$\alpha\text{-Eu}(\text{Tb})\text{F}_3$ , ромбічна	0.6565	0.6982	0.4380
1000 °С, He		$\alpha\text{-Eu}(\text{Tb})\text{F}_3$ , ромбічна	0.6579	0.6993	0.4393

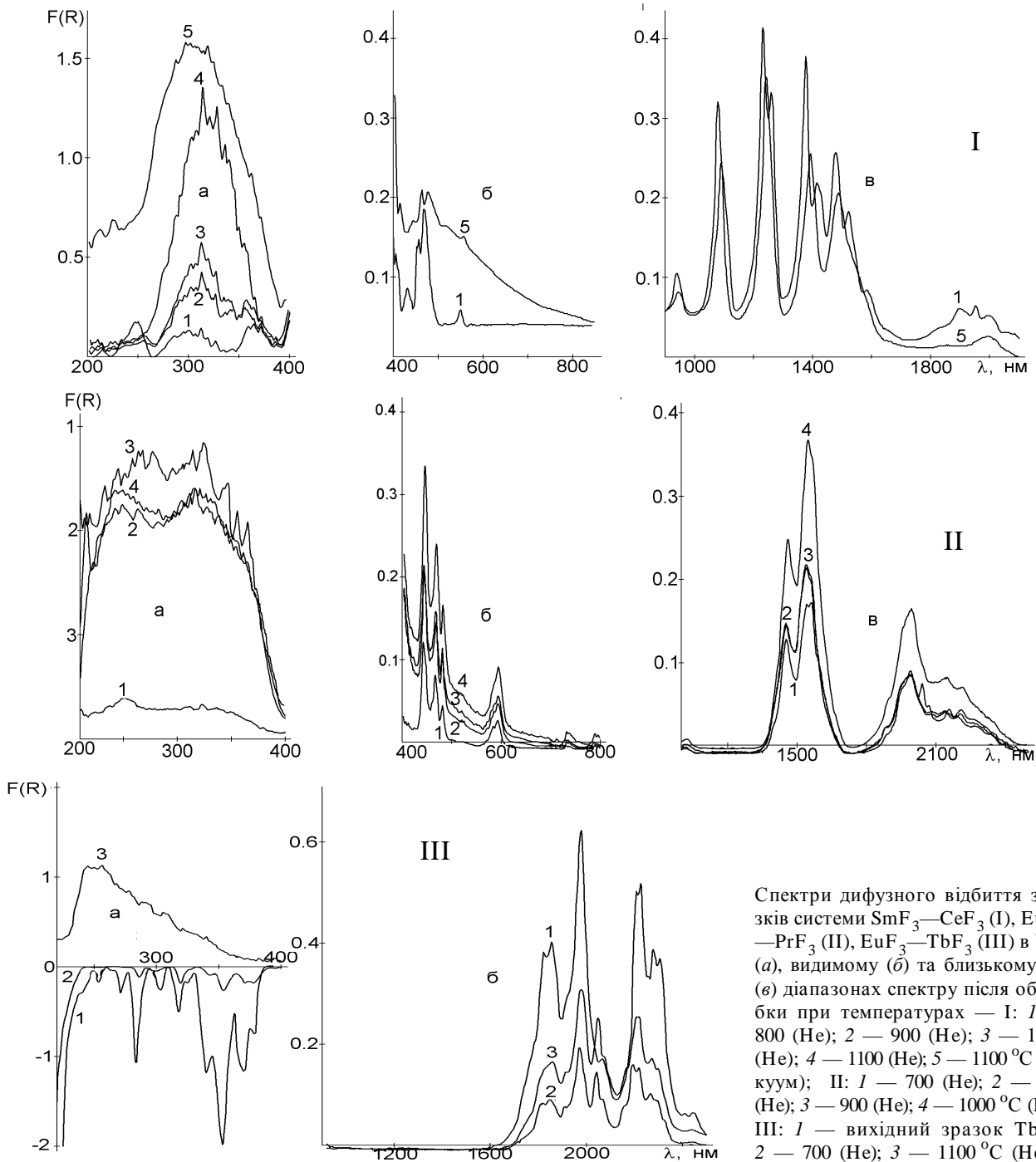
ри на фазовий склад. Однак можна сказати, що характер фазових рівноваг у даній системі в цілому є подібним до такого для першої з систем (тобто  $\text{SmF}_3\text{—CeF}_3$ ).

Слід зазначити, що процеси зміни фазового складу у системі  $\text{EuF}_3\text{—PrF}_3$  помітні навіть візуально: при підвищенні температури термообробки зразки поступово втрачають характерний для сполук Pr (III) зеленкуватий (салатовий) колір і після термообробки при 900 °С стають майже жовтими; проте при підвищенні температури прожарювання зеленкуватий відтінок відтворюється, але не повною мірою. Таким чином, структурні дані в дуже обмеженому ступені вказують на зміни валентних станів лантанідів у досліджуваних системах, що свідчить про їх дуже незначну вираженість.

Суттєвішу інформацію про зміну ступенів окиснення дають електронні спектри дифузного відбиття зразків. Як відомо, йони  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$  та

$\text{Tb}^{3+}$  характеризуються проявом значної кількості піків поглинання у видимому і, особливо, близькому ІЧ-діапазонах спектру, обумовлених  $4f\text{—}4f$  електронними переходами. Їх розташування, різниця та розділення пов'язані з природою аніонного оточення [8]. Натомість йони  $\text{Ce}^{3+}$ , Pr (IV), Tb (IV),  $\text{Eu}^{2+}$  та  $\text{Sm}^{2+}$  мають виявляти широкі, слабо розділені, подекуди вельми інтенсивні смуги поглинання в ультразвуковому та частково — у видимому діапазонах спектру завдяки  $4f\text{—}5d$  електронним переходам. Отже, за зміною характеру спектрів можна судити про зміну валентних станів лантанідів у складнофторидних системах [3, 4].

Спектри ДВ досліджуваних систем в цілому зберігають характерні риси вихідних компонентів. Проте виявляються й певні особливості, обумовлені їхньою взаємодією. Так, у системі  $\text{SmF}_3\text{—CeF}_3$  (рисунок, I, *a, б*) відбувається поступове згладження (подекуди — і зникнення) характерних піків  $4f\text{—}4f$  переходів у видимому та близько-



Спектри дифузного відбиття зразків системи  $\text{SmF}_3\text{—CeF}_3$  (I),  $\text{EuF}_3\text{—PrF}_3$  (II),  $\text{EuF}_3\text{—TbF}_3$  (III) в УФ (a), видимому (б) та близькому ІЧ (в) діапазонах спектру після обробки при температурах — I: 1 — 800 (He); 2 — 900 (He); 3 — 1000 (He); 4 — 1100 (He); 5 — 1100 °C (вакуум); II: 1 — 700 (He); 2 — 800 (He); 3 — 900 (He); 4 — 1000 °C (He); III: 1 — вихідний зразок  $\text{TbF}_3$ ; 2 — 700 (He); 3 — 1100 °C (He).

му ІЧ-діапазонах спектру з підвищенням температури термообробки. Крім того, для даної системи (а також системи  $\text{EuF}_3\text{—PrF}_3$  (рисунк, II, б)) спостерігається підйом спектральних кривих у видимій області. Натомість в ІЧ-діапазоні спектру для систем  $\text{EuF}_3\text{—PrF}_3$  та  $\text{EuF}_3\text{—TbF}_3$  має місце

зростання інтенсивності й різкості піків з температурою (рисунк, II, в, III, в). Однак найсуттєвіші зміни спостерігаються в УФ-діапазоні спектру, в якому виникають (у випадку системи  $\text{EuF}_3\text{—TbF}_3$  — долаючи явище „негативного поглинання”, викликане люмінесценцією) і посилюються з

підвищенням температури зазначені вище широкі й інтенсивні смуги поглинання (рисунок, I–III, а). Їхні положення та інтенсивність суттєво залежать від природи лантанідів, що складають систему (табл. 3). Особливо значним є зростання інтенсивності смуг поглинання в УФ-діапазоні у випадку системи  $\text{EuF}_3\text{—PrF}_3$ , починаючи з температури термообробки  $800^\circ\text{C}$ . Зазначені факти є підтвердженням виникнення певної (очевидно, не дуже значної) кількості йонів лантанідів у іншому, ніж початковий, валентному стані:  $\text{Sm}^{2+}$  та  $\text{Ce}$  (IV),  $\text{Eu}^{2+}$  та  $\text{Pr}$  (IV),  $\text{Tb}$  (IV) для систем  $\text{SmF}_3\text{—CeF}_3$ ,  $\text{EuF}_3\text{—PrF}_3$  та  $\text{EuF}_3\text{—TbF}_3$  відповідно.

Т а б л и ц я 3

**Кореляція оптичних та термодинамічних (розрахунок) параметрів систем  $\text{LnF}_3\text{—Ln}'\text{F}_3$  (температура термообробки  $1100^\circ\text{C}$ )**

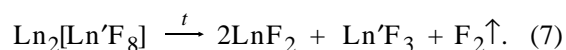
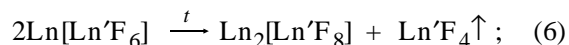
Система	Параметри СДВ		$\Delta H_{298}^\circ$ кДж/моль
	$\lambda_{\text{макс}}$ , нм	$F(R)_{\text{макс}}$	
$\text{SmF}_3\text{—CeF}_3$	310	1.37	269
$\text{EuF}_3\text{—PrF}_3^*$	230	2.46	327
$\text{EuF}_3\text{—TbF}_3$	243	1.15	302

\* Температура термообробки —  $1000^\circ\text{C}$ .

Проведено побіжний термодинамічний аналіз можливості взаємодії між компонентами. Як показано нами раніше [3, 4], сутність процесу полягає в одночасній зміні ступенів окиснення Ln (III) і Ln' (III) до Ln (II) і Ln' (IV) та комплексоутворенні за схемами:



Зважаючи на підвищену, порівняно із фторидами лантанідів типу  $\text{LnF}_3$ , легкість та термічну нестабільність сполук типу  $\text{LnF}_4$ , слід враховувати можливість випаровування та розкладання останніх при достатньо високих (понад  $1000^\circ\text{C}$ ) температурах та/або у достатньо глибокому вакуумі:



Вільний фтор, окиснюючи (частково) сполуки

$\text{LnF}_2$ , утворює окремі фази типу  $\text{LnF}_{2+x}$ . Повний термодинамічний розрахунок усіх цих процесів є неможливим через брак вихідних даних, особливо для комплексних сполук та сполук лантанідів у інших, крім Ln (III), валентних станах. Проте основною стадією процесу, поза сумнівом, є реакція зміни ступеня окиснення (4).

Розраховані за даними [9] значення ентальпій  $\Delta H_{298}^\circ$  реакцій типу (4) наведені у табл. 3. Як випливає з цих даних, рівновага зазначеної реакції в цілому має бути сильно зсунутою у зворотній бік, тобто ступінь перетворення має бути незначним. При цьому, очевидно, є найвищим для системи  $\text{SmF}_3\text{—CeF}_3$ , а найнижчим — для системи  $\text{EuF}_3\text{—PrF}_3$ . Наступні реакції комплексоутворення, випаровування легких компонентів та розкладання можуть суттєво зсувати рівновагу у правий бік, що має бути особливо помітним для системи  $\text{EuF}_3\text{—TbF}_3$  через значну відмінність у йонних радіусах  $\text{Eu}^{2+}$  та  $\text{Tb}$  (IV). Однак ці питання потребують подальшого й глибшого вивчення.

Автори висловлюють вдячність В.Я. Марківу та Н.М. Белявіній (Київський національний університет ім. Тараса Шевченка) за допомогу в одержанні та розшифровці даних з РФА.

**РЕЗЮМЕ.** С помощью методов рентгеновского фазового анализа (РФА) и спектроскопии диффузного отражения (СДО) исследовано взаимодействие между компонентами систем фторидов лантанидов, предрасположенных к изменению валентного состояния, а именно, самария, европия, церия, празеодима и тербия. Установлено, что при высокотемпературной обработке систем  $\text{LnF}_3\text{—Ln}'\text{F}_3$  (Ln — Sm, Eu; Ln' — Ce, Pr, Tb) эквимолярного состава наблюдается образование фаз, нестабильных при обычных условиях. Взаимодействие компонентов сопровождается возникновением интенсивных и широких полос поглощения в УФ-диапазоне спектра и деформацией характерных для ионов Ln (III) и Ln' (III) пиков электронных переходов в видимом и ближнем ИК-диапазонах спектра. Обсуждены возможные механизмы взаимодействия на основе представлений о стабилизации определенных валентных состояний лантанидов за счет комплексообразования.

**SUMMARY.** By means of methods of the X-ray phase analysis (XRPA) and spectroscopy of diffuse reflectance (SDR) interaction between components of systems of fluorides of lanthanides, predisposed to change their valence state, namely, Samarium, Europium, Cerium, Praseodymium and Terbium is studied. It is established, that at high-temperature processing of systems  $\text{LnF}_3\text{—Ln}'\text{F}_3$  (Ln

— Sm, Eu; Ln' — Ce, Pr, Tb) of equimolar composition formation of phases, instable under usual conditions is observed. Interaction of components is accompanied by occurrence of rather intensive and wide bands of absorption in UV range of a spectrum and deformation of characteristic for ions of Ln (III) and Ln' (III) peaks of electronic transitions in visible and near IR ranges of a spectrum. Possible mechanisms of interaction basing on concept of stabilization of the certain valence states of lanthanides due to complexing are discussed.

1. Голуб А.М. Рідкісноземельні елементи. -Київ: Київський ун-т, 1965.
2. Браун Д. Галогениды лантаноидов и актиноидов. -М.: Атомиздат, 1972.
3. Зінченко В.Ф., Єфреюшина Н.П., Єрьомін О.Г. та

ін. // Фіз. хім. тв. тіла. -2004. -5, № 3. -С. 525—532.

4. Зінченко В.Ф., Єфреюшина Н.П., Марків В.Я. та ін. // Укр. хім. журн. -2006. -72, № 3. -С. 26—30.
5. Пат. України № 60760А, МПК7С03С17/22. -Опубл.15.10.2003.
6. Марків В.Я., Белявіна Н.М. Тез. доп. II Міжнарод. конф. "Конструкційні та функціональні матеріали", КФМ'97, Львів. -1997. -С. 260—261.
7. Основные свойства неорганических фторидов. Справочник / Под. ред. Н.П. Галкина. -М.: Атомиздат, 1975.
8. Свиридов Д.Т., Свиридова Р.К., Смирнов Ю.Ф. Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах. -М.: Наука, 1976.
9. Ионова Г.В., Вохмин В.Г., Спицын В.И. Закономерности изменения свойств лантанидов и актиноидов. -М.: Наука, 1990.

Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського  
НАН України, Одеса

Надійшла 28.09.2008

УДК 621.317.335

**О.З. Янчевский, О.И. Вьюнов, Л.Л. Коваленко, А.П. Мирошниченко**

## **СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ**

### **$(1-x-y)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3-y\text{BaTiO}_3$**

Исследованы различные методы синтеза керамики  $(1-x-y)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3-y\text{BaTiO}_3$  и влияние состава на электрофизические параметры. Показано, что введение  $\text{BaTiO}_3$  в твердый раствор  $(1-x)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$  понижает температуру Кюри и смещает морфотропную фазовую границу в сторону  $\text{PbTiO}_3$ .

В области морфотропной фазовой границы (МФГ) твердого раствора ромбоэдрического  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  (PZN) с тетрагональным  $\text{PbTiO}_3$  (РТ), составляющей 7—12 % мол. РТ [1], на монокристаллах были достигнуты значения пьезокоэффициента  $d_{33} \gg 2200$  рС/Н, электромеханического коэффициента  $K_{33} \approx 92$  %, электрострикции-деформации — до 1.7 % [2, 3]. В то же время применение монокристаллов весьма ограничено из-за высокой стоимости, а объемные пьезоматериалы, как правило, используются в виде керамики, с относительно низкими пьезокоэффициентами. При этом получение однофазной керамики как PZN, так и PZN-РТ с малым содержанием РТ чрезвычайно сложно из-за снижения толеранс-фактора [4]; при этом образуется нежелательная фаза со структурой пироклора, резко снижающая пьезоэлектрические характеристики [5—7]. Для предо-

твращения образования пироклорной фазы используют "мягкие" способы получения PZN-РТ: механохимическую активацию [8, 9], золь-гель технологию [10], метод Печини [11]. Способом стабилизации перовскитной фазы на основе PZN также является создание модифицированных твердых растворов. В этом случае границы устойчивости твердых растворов будут определяться природой и степенью замещений А- и В-катионных позиций перовскитной структуры  $\text{ABO}_3$ . Так, минимальное количество  $\text{PbTiO}_3$  в составе керамики PZN — 20–25 % мол. [12—14],  $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  — 15–20 % мол. [15, 16],  $\text{SrTiO}_3$  — 9–10 % мол. [17],  $\text{BaTiO}_3$  — 6–7 % мол. [18, 19]. Принимая во внимание, что любая добавка будет понижать пьезоэлектрические характеристики PZN-керамики, стабилизация последней  $\text{BaTiO}_3$  (ВТ) является предпочтительной.

© О.З. Янчевский, О.И. Вьюнов, Л.Л. Коваленко, А.П. Мирошниченко, 2009