

*На правах рукописи*

**СИТАЛО Евгений Иванович**

**ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И  
МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
СОЕДИНЕНИЙ  $Pb_2FeMO_6$  ( $M - Nb, Ta$ ) И  
ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ НА ИХ ОСНОВЕ**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

**Автореферат диссертации**  
*на соискание ученой степени*  
**кандидата физико-математических наук**

Ростов-на-Дону

2018

Работа выполнена в отделе кристаллофизики Научно-исследовательского института физики Южного федерального университета, Ростов-на-Дону

*Научный руководитель:* доктор физико-математических наук, профессор **Раевский Игорь Павлович**

*Официальные оппоненты:* доктор физико-математических наук, профессор **Садыков Садык Абдулмуталибович**  
(Дагестанский государственный университет, кафедра инженерной физики, заведующий)

кандидат физико-математических наук, ст. науч. сотр. **Головко Юрий Илларионович**  
(ЮНЦ РАН, отдел физики и астрономии, лаборатория физики тонких сегнетоэлектрических плёнок, ст. науч. сотр.)

*Ведущая организация:* **Воронежский государственный технический университет**

Защита диссертации состоится «**29**» декабря 2018 года в 12<sup>00</sup> на заседании диссертационного совета Д 212.208.05 по физико-математическим наукам (специальность 01.04.07) при Южном федеральном университете в здании НИИ физики ЮФУ по адресу: 344090, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194, ауд. 411

С диссертацией можно ознакомиться в Зональной научной библиотеке ЮФУ имени Ю.А. Жданова по адресу: г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 21Ж и на сайте: <http://hub.sfedu.ru/diss/announcement/74b95429-378c-4ac1-943b-d526660c7135/>

Автореферат разослан

«\_\_\_» ноября 2018 года

Отзывы на автореферат (в нем укажите дату, а также **полностью** свои фамилию, имя, отчество, учёную степень со специальностью, звание, организацию, подразделение, должность, адрес, телефон, e-mail) с заверенной подписью рецензента и печатью учреждения просим направлять в 2 экз. учёному секретарю диссертационного совета Д 212.208.05 при ЮФУ по адресу: 344090, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194, НИИ физики ЮФУ, а также в формате .pdf на e-mail: [geguzina@sfedu.ru](mailto:geguzina@sfedu.ru)

Учёный секретарь диссертационного совета

Д 212.208.05 при ЮФУ \_\_\_\_\_ Гегузина Галина Александровна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Феррониобат свинца  $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$  (PFN) и твёрдые растворы на его основе  $(1-x)\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3 - x\text{PbTiO}_3$  ((1-x)PFN-xPT) обладают перспективными сегнетоэлектрическими и магнитными свойствами для практических применений. Система (1-x)PFN-xPT представляет большой технологический интерес из-за наличия морфотропного фазового перехода между ромбоэдрической и тетрагональной фазами, который при комнатной температуре локализован в области  $x \approx 0,06 \dots 0,07$ . Но, несмотря на эти многообещающие характеристики, температурные зависимости пьезосвойств в сегнетокерамике на основе PFN практически не изучены. В значительной степени это связано с трудностью изготовления керамики PFN с низкой проводимостью. Из-за большой проводимости нелегированной керамики на основе PFN ее трудно поляризовать.

Одним из возможных способов увеличения удельного сопротивления керамики PFN является легирование литием. Этот метод был использован в данной работе. Соединение  $\text{PbFe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$  (PFT) является структурным аналогом PFN: они имеют одинаковую последовательность изменения симметрии фаз, близкие и достаточно высокие ( $\sim 150$  К) значения температуры Нееля. Однако, в отличие от PFN, PFT проявляет релаксороподобные свойства, природа которых не ясна. Ранее делались попытки исследования эффектов, обусловленных магнитоэлектрическим взаимодействием, в керамике PFN, однако наблюдаемые эффекты были невелики. В PFT в области температур близкой к магнитному фазовому переходу наблюдались аномалии ряда свойств, в частности - скорости звука, однако связь этих явлений с магнитоэлектрическим взаимодействием остается под вопросом. Таким образом, тема диссертации, посвящённая определению особенностей пьезоэлектрических свойств в сегнетокерамиках на основе PFN и PFT, особенно - при низких температурах, а также исследованию магнитоэлектрического эффекта в парамагнитной фазе, является **актуальной**.

**Цель работы:** Установить особенности пьезоэлектрических свойств в сегнетокерамиках на основе PFN и PFT, в частности в области криогенных температур, а также эффекты, обусловленные магнитоэлектрическим взаимодействием.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи:**

1) приготовить керамические образцы твёрдых растворов  $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{B}_{1/2})\text{O}_3 - (x)\text{PbMO}_3$  ( $B - \text{Nb}$  или  $\text{Ta}$  и  $M - \text{Ti}, \text{Zr}$ ) с низкой проводимостью для исследования их фазовых переходов;

2) определить различными методами (*измерения структурных параметров, диэлектрической проницаемости, пьезоэлектрического тока, пьезоэлектрических характеристик, скорости звука*) температуры сегнетоэлектрических фазовых переходов в синтезированных твёрдых растворах;

3) установить природу фазового перехода и аномалии скорости звука в мультиферроике PFT в области температур 180 – 220 К;

4) установить связь стабильности пьезоэлектрических свойств твёрдых растворов PFN-PT, PFT-PT, PFN-PZT и модельного сегнетоэлектрика-релаксора PMN-PT при криогенных температурах с формой морфотропной фазовой границы (МФГ) на основе исследования диэлектрических, пьезоэлектрических и упругих свойств;

5) установить эффекты, обусловленные магнитоэлектрическим взаимодействием: особенности проявления квадратичного МЭ эффекта в PFN-PT в парамагнитной сегнетоэлектрической фазе при комнатной температуре и выше.

**Объекты исследования:**

- керамика  $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$  (PFN) и  $\text{PbFe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$  (PFT);
- керамика твёрдых растворов  $(1-x)\text{PbFe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$  при  $0 < x < 0.3$  - PFT- $x$ PT;
- керамика твёрдых растворов  $(1-x)\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$  при  $0 < x < 0.3$  - PFN- $x$ PT;

- керамика твёрдых растворов  $(1-x)\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3-x\text{PbZr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2}\text{O}_3$  при  $0 \leq x \leq 0.3$  - PFN- $x$ PZT.
- керамика и кристаллы твёрдых растворов  $(1-x)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$  при  $0 \leq x \leq 0.35$  - PMN- $x$ PT.

**Научная новизна** полученных результатов и выводов состоит в том, что

1) *впервые* определены пьезоэлектрические свойства текстурированной пьезокерамики 0.675PMN-0.325PT в области низких температур и установлено, что у текстурированной керамики, несмотря на повышенные значения пьезомодуля  $d_{31}$  при комнатной температуре, они быстро уменьшаются при охлаждении и ниже 30 К сравнимы со значениями  $d_{31}$  керамики, полученной по обычной технологии;

2) построена фазовая диаграмма  $(x, T)$  системы твёрдых растворов PFT-PT, с помощью которой удалось определить, что минимум скорости звука в области 200 К соответствует не антиферромагнитному, как предполагалось ранее, а сегнетоэлектрическому - сегнетоэлектрическому фазовому переходу между моноклинной и тетрагональной фазами;

3) основываясь на результатах комплексного исследования температурных зависимостей параметров решётки, диэлектрической проницаемости, пиротока и пьезоэлектрических свойств, установлено, что в керамике  $\text{PbFe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$  с релаксор-подобными диэлектрическими свойствами фазовый переход из тетрагональной фазы в моноклинную не является спонтанным переходом из релаксорной в макродоменную сегнетоэлектрическую фазу, как предполагалось ранее, а представляет собой переход между двумя сегнетоэлектрическими фазами;

4) построены фазовые диаграммы  $(x, T)$  систем твердых растворов PFN-PT и PFN-PZT, что позволило сформулировать критерии дизайна пьезоматериалов с повышенными значениями пьезомодуля  $d_{31}$  в области криогенных температур;

5) на основе твёрдых растворов системы PFN-PZT впервые получены пьезоматериалы с рекордно высокой термостабильностью пьезомодуля  $d_{31}$  в области криогенных температур;

6) установлено, что поляризованная высокоомная керамика PFN имеет высокие значения магнитоэлектрического коэффициента при комнатной температуре, превышающие соответствующие значения для керамики феррита висмута;

7) показано, что в керамических образцах мультиферроика  $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$  высокие значения магнитоэлектрического коэффициента сохраняются в широком интервале температур от комнатной до сегнетоэлектрической точки Кюри  $T_C \approx 380 \text{ K}$ , в области которой наблюдается резкий максимум магнитоэлектрического коэффициента.

**Практическая значимость основных результатов** Пьезокерамические материалы с высокой стабильностью пьезомодуля при криогенных температурах на основе твердых растворов PFN-PZT могут быть использованы в устройствах криоэлектроники и в космической технике. Установленные закономерности проявления парамагнитоэлектрического эффекта в PFN и твердых растворах на его основе могут быть использованы при разработке новых материалов и устройств магнитоэлектроники.

**Достоверность основных результатов** определяется использованием при экспериментальных измерениях температуры магнитных фазовых переходов современного оборудования; комплекса взаимодополняющих апробированных экспериментальных методов и методик измерений, однофазных образцов одного состава и с воспроизводимыми свойствами; современных физических представлений о природе и механизмах магнитных и сегнетоэлектрических ФП, а также непротиворечивостью полученных результатов и выводов основным физическим закономерностям и известным теоретическим представлениям и экспериментальным данным.

## Научные положения, выносимые на защиту

1. Пологие морфотропные фазовые границы между ромбоэдрической и тетрагональной фазами твёрдых растворов систем  $(1-x)\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$  и  $(1-x)\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3-x\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$  позволяют повысить температурную стабильность пьезомодуля  $d_{31}$  тетрагональных составов и таким образом увеличить значения  $d_{31}$  при низких температурах.

2. В керамике  $\text{PbFe}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_3$  с релаксор-подобными диэлектрическими свойствами фазовый переход из тетрагональной фазы в моноклинную не является спонтанным переходом из релаксорной в макродоменную сегнетоэлектрическую фазу, как предполагалось ранее, поскольку пьезоэлектрический отклик выше температуры перехода  $T_{\text{TM}}$  не исчезает.

3. Аномалии скорости звука в области  $T = 200$  К в керамике  $\text{PbFe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$  обусловлены сегнето– сегнетоэлектрическим фазовым переходом, а не антиферромагнитным фазовым переходом. Путем разбавления подрешётки (Fe, Ta) ионами титана можно увеличить разность температур магнитного и сегнето– сегнетоэлектрического переходов. При этом в допированных титаном образцах аномалия скорости звука соответствует температуре сегнето– сегнетоэлектрического фазового перехода, а не магнитного перехода.

4. В керамическом мультиферроике  $\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$  и твёрдых растворах системы  $(1-x)\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$  впервые обнаруженные резкие максимумы вблизи  $T_{\text{C}}$  на температурных зависимостях магнитоэлектрического коэффициента в парамагнитной области при  $T \gg T_{\text{N}}$ , коррелируют с характерными аномалиями на температурных зависимостях диэлектрической проницаемости  $\varepsilon/\varepsilon_0$  и пьезомодуля  $d_{31}$ .

**Апробация основных результатов** проходила на Всерос. конф. по физике сегнетоэлектриков, 2011 и 2014, 2017; Joint 20<sup>th</sup> IEEE Intern. Symp. on Applications of Ferroelectrics and Intern. Symp. on Piezoresponse Force Microscopy and Nanoscale Phenomena in Polar Materials (ISAF-PFM-2011), Vancouver, Canada, 2011; Intern. Conf. Electroceramics XIII, Enschede, Netherlands, 2012; Joint 11<sup>th</sup> Intern. Symp. on Ferroic Domains and Micro- to Nanoscopic Structures and the 11<sup>th</sup> Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity (ISFD-11-RCBJSF),

Ekaterinburg, Russia, 2012. 7<sup>th</sup> Intern. Seminar on Ferroelastics Physics (ISFP-7), Voronezh, Russia, 2012; 2013 Intern. Symp. on "Physics and Mechanics of New Materials and Underwater Applications" (PHENMA 2013), Kaohsiung, Taiwan, 2013; 2013 Joint UFFC, ELTF and PFM Symp. (Intern. Ultrasonics Symp. (IUS), Intern. Symp. on the Applications of Ferroelectrics – Piezoresponse Force Microscopy Workshop (ISAF–PFM); Intern. Frequency Control Symp. – European Frequency and Time Forum (IFCS–EFTF), Prague, Czech Republic, 2013; 23<sup>rd</sup> Intern. Symp. on Applications of Ferroelectrics (ISAF)-Intern. Workshop on Acoustic Transduction Materials and Devices (IWATMD) - Piezoresponse Force Microscopy Workshop (PFM); The Pennsylvania State University, USA, 2014; Intern. Conf. "Piezoresponse Force Microscopy and Nanoscale Phenomena in Polar Materials" (PFM-2014), Ekaterinburg, Russia, 2014.

По теме диссертации **опубликовано** 14 работ, из них 7 статей в зарубежных рецензируемых журналах, индексируемых в Web of Science и Scopus, 3 статьи – в рецензируемых российских журналах из Перечня ВАК Минобрнауки РФ и 2 главы в совместных зарубежных монографиях и 2 статьи – в сборниках трудов всероссийских и международных конференций.

**Личный вклад автора** состоит в том, что он с научным руководителем, проф. Раевским И.П. сформулировал цель исследования и выбрал объекты. Автор лично определил задачи для достижения поставленной цели, сделал аналитический обзор литературных данных о сегнетоэлектрических переходах, условиях и методах приготовления объектов; провёл измерения: экспериментально определил температуры сегнетоэлектрических фазовых переходов и теоретически и экспериментально исследовал магнитоэлектрический эффект в парамагнитной сегнетоэлектрической фазе PFN, а также сформулировал основные научные результаты, положения, и выводы, обсужденные и обобщённые совместно с научным руководителем и соавторами совместно опубликованных работ: Раевской С.И., Малицкой М.А, синтезировавшим образцы порошков и керамики; Смотряковым В.Г., вырастившим монокристаллы PFN и PFT; Кубриным С.П., Блажевичем А.В. принимавшими участие в измерениях магнитных свойств, и Захарченко И.Н., проводившей структурные исследования. В обсуждении результатов и выводов принимал участие проф. Сахненко В.П.



Работа выполнялась в рамках базовой части государственного задания № 3.6439.2017/БЧ «Принципы организации функциональных материалов с тороидальным магнитным упорядочением как основы квантовых запоминающих систем (№ БЧ0110–11/2017-36 – ЮФУ)

**Объём и структура работы.** Диссертация состоит из введения, 5 разделов, заключения и списка цитируемой литературы из 160 наименований и списка публикаций автора из 14 наименований, снабженных литерой А, изложенных на 101 странице, включая 50 рисунков.

**Во введении** обосновывается актуальность выбранной темы диссертации, сформулированы её цель и задачи, определены объекты исследования, показаны научная новизна и практическая значимость основных результатов и выводов, представлены основные научные положения, выносимые на защиту.

**В первом** разделе приводится аналитический литературный обзор известных особенностей структуры, фазовых переходов, диэлектрических, пьезоэлектрических и магнитных свойств исследуемых тройных Fe-содержащих перовскитов PFN и PFT и твёрдых растворов на их основе с титанатом свинца, а также с составами системы PZT. Проанализированы известные особенности их структуры, диэлектрических, пьезоэлектрических, магнитных свойств и фазовых диаграмм. Сделан вывод о том, что имеющиеся в литературе данные не являются полными, а иногда и противоречивы.

**Во втором** разделе описаны методики получения исследуемых образцов и проведения экспериментальных исследований.

**В третьем** разделе представлены описанные в работах [A4, A13] результаты исследований температурных зависимостей пьезомодуля  $d_{31}$  твёрдых растворов  $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$  (PFN-PT),  $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3\text{-Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2}\text{O}_3$  (PFN-PZT) и текстурированной керамики системы  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$  (PMN-PT) в интервале температур  $T = 12\text{...}320$  К. Для криоэлектроники требуются пьезоматериалы с большим пьезооткликом, слабо изменяющимся

в интервале  $T = 10...300$  К [1, 2] и было установлено, что  $d_{31}$  как сегнетомягкой, так и сегнетожесткой керамики на основе PZT и PMN-PT ниже 30 К становится малым:  $d_{31} = 30...40$  пК/Н, что объясняется [1,2] «замораживанием» вклада, обусловленного движением доменов.

Исследования керамики твердых растворов системы PMN-PT показали, что  $d_{31}$  сравнительно слабо зависит от температуры в области существования тетрагональной фазы и быстро убывает при охлаждении ниже  $T_{TM}$  перехода из тетрагональной (Т) в моноклинную (М) или ромбоэдрическую (Rh) фазу. Одним из возможных путей повышения температурной стабильности  $d_{31}$  и получения высоких его значений при криотемпературах является использование пьезокерамик, имеющих как можно более низкую  $T_{TM}$ . В системе PZT морфотропная фазовая граница (МФГ) между Т и М(Rh) фазами близка к вертикальной и получить составы, имеющие низкие  $T_{TM}$  очень сложно. В системе PMN-PT МФГ является значительно более полой и получение составов с низкой  $T_{TM}$  является менее сложной задачей.

В связи с небольшим количеством данных о температурных зависимостях пьезосвойств обычной керамики PMN-PT в области криогенных температур и полным отсутствием данных о пьезосвойствах текстурированных керамик этой системы при низких температурах, нами в работе [A13] были построены такие зависимости для состава 0.62PMN-0.38PT, полученной по усовершенствованной технологии, обычной и текстурированной керамики состава 0.675PMN-0.325PT.

На температурных зависимостях пьезомодуля  $d_{31}$  керамики 0.62PMN-0.38PT общий характер изменения  $d_{31}$  с температурой совпадает с описанным в работе [1]. Наиболее резкое уменьшение  $d_{31}$  наблюдается при охлаждении ниже температуры перехода из тетрагональной в моноклинную (или ромбоэдрическую) фазу. Однако его значения в интервале  $T = 15...30$  К у нашего образца выше, чем полученные в работе [1], что может быть обусловлено более высоким качеством нашей керамики. При комнатной температуре значение  $d_{31}$  текстурированной керамики 0.675PMN-

0.325РТ примерно вдвое выше, чем у образца того же состава, полученного по обычной технологии, что согласуется с предсказаниями теоретических моделей [А5, А12]. Однако в ходе охлаждения значения  $d_{31}$  текстурированной керамики резко уменьшаются, и при 15 К они сравнимы с таковыми у высокоплотной керамики состава 0.62РМN-0.38РТ. Таким образом, использование текстурированной керамики РМN-РТ не даёт существенного выигрыша, по сравнению с керамикой РМN-РТ, полученной по обычной технологии, ни в температурной стабильности  $d_{31}$ , ни в значениях  $d_{31}$  при температурах ниже 30 К.

В работах [А3, А6, А7] нами было установлено, что допированная литием керамика  $(1-x)$ РFN- $x$ РТ, полученная по обычной технологии, является высокоомной и имеет очень высокие значения пьезоэлектрических параметров при комнатной температуре. По данным диэлектрических и пьезоэлектрических измерений нами была построена [А3, А4] фазовая диаграмма  $(x, T)$  системы твёрдых растворов  $(1-x)$ РFN- $x$ РТ (рис. 1). Отметим, что морфотропные фазовые границы между тетрагональной и моноклинной (ромбоэдрической) фазами у систем твёрдых растворов  $(1-x)$ РFN- $x$ РТ и  $(1-x)$ РМN- $x$ РТ имеют примерно одинаковый наклон на этой диаграмме.

Нами измерены [А3, А4] температурные зависимости  $d_{31}(T)$  керамических образцов твёрдых растворов системы  $(1-x)$ РFN- $x$ РТ (рис. 2). Сравнение этих зависимостей (см. рис. 1) показывает, что, как и для системы РМN-РТ, величина  $d_{31}$  керамики твёрдых растворов системы  $(1-x)$ РFN- $x$ РТ сравнительно слабо зависит от температуры в области существования тетрагональной фазы и наиболее быстро его значения убывают при охлаждении ниже температуры перехода из Т в М(или Rh) фазу. Несмотря на то, что минимальные достигнутые значения температуры этого перехода в керамике обеих систем примерно одинаковы,  $T = 120...150$  К, значения  $d_{31}$  в области  $T = 15...30$  К у составов системы  $(1-x)$ РFN- $x$ РТ выше, чем у керамики  $(1-x)$ РМN- $x$ РТ, полученной по обычной технологии [1].

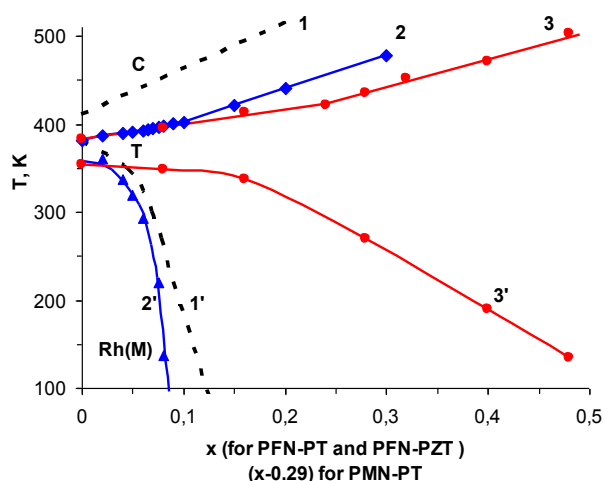


Рисунок 1 - Фазовые диаграммы (x, T) твёрдых растворов (1-x)PMN-xPT (1), (1-x)PFN-xPT (2) и (1-x)PFN-xPZT (3). Для удобства сравнения для (1-x)PMN-xPT начало координат по оси x смещено в точку  $x=0,29$ . Кривые 1-3 - переходы C-T, 1'-3' - переходы T-Rh(M)

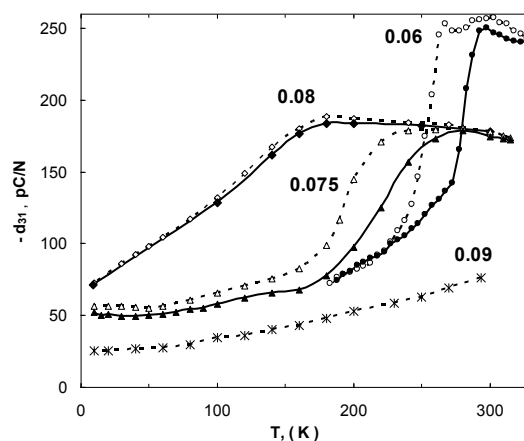


Рисунок 2 - Температурные зависимости пьезомодуля  $d_{31}$  образцов керамики (1-x)PFN-xPT. Цифры у кривых – значения x. Измерения проведены как в режиме нагрева (сплошные линии), так и при охлаждении (пунктирные линии)

Поскольку известно, что в твёрдых растворах системы (1-x)PFN-xPbZrO<sub>3</sub> тетрагональная фаза при комнатной температуре не возникает, можно было предполагать, что в системе PFN-xPZT МФГ между T и M(Rh) фазами будет более пологой, чем в системе твёрдых растворов (1-x)PFN-xPT. Нами были получена керамика составов (1-x)PFN-xPZT [A8, A13] по простой технологии однократного обжига, которая показала свою эффективность при получении [A7, A9] беспримесной керамики твёрдых растворов на основе феррониобата и ферротанталата свинца. Для получения высокоомной керамики в составы твёрдых растворов изученных систем вводилась добавка Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в количестве 1 масс. %.

Исследования температурных зависимостей диэлектрической проницаемости показали наличие на них перегибов, которые соответствуют температурам перехода из T в M(Rh) фазу для соответствующих составов. Поскольку указанные перегибы довольно сильно размыты, для более точного определения температур этих переходов были использованы минимумы на температурных зависимостях резонансной частоты тех же образцов (рис. 3). Построены также температурные зависимости пьезомодуля  $d_{31}$

(рис. 4) керамики нескольких составов твердых растворов  $(1-x)\text{PFN}-x\text{PZT}$ .

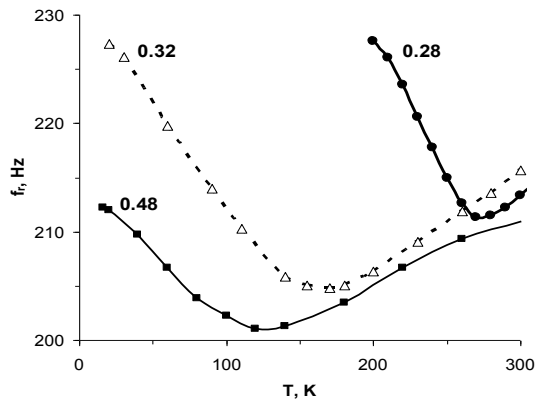


Рисунок 3- Температурные зависимости резонансной частоты керамики  $(1-x)\text{PFN}-x\text{PZT}$ . Цифры у кривых – значения  $x$

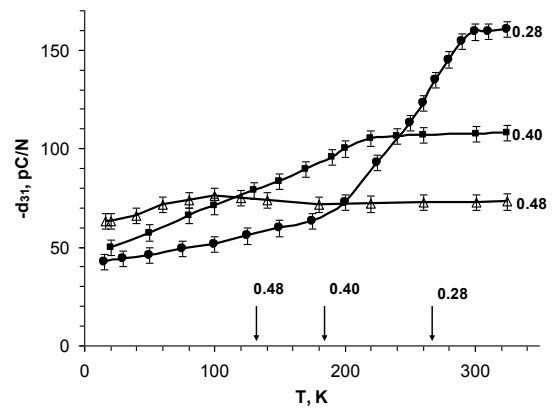


Рисунок 4 - Температурные зависимости пьезомодуля  $d_{31}$  керамики  $(1-x)\text{PFN}-x\text{PZT}$ . Цифры у кривых – значения  $x$ . Стрелками показаны температуры перехода из Т в Rh фазу, определенные по минимумам температурных зависимостей  $f_r$

По данным наших диэлектрических и пьезоэлектрических измерений была построена [A8, A13] фазовая диаграмма  $(x, T)$  (рис. 1) системы твердых растворов  $(1-x)\text{PFN}-x\text{PZT}$ . Сравнение этих фазовых диаграмм показывает, что морфотропная фазовая граница между тетрагональной и моноклинной (ромбоэдрической) фазами у твердых растворов  $(1-x)\text{PFN}-x\text{PZT}$  намного более пологая, чем в системах  $(1-x)\text{PFN}-x\text{PT}$  или  $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$ . Вместе с тем, минимальные достигнутые значения температуры перехода из Т в М (Rh) фазу в керамике  $(1-x)\text{PFN}-x\text{PZT}$  примерно такие же,  $T = 130 \text{ K}$ , как и в двух других исследованных системах.

Как и в системах  $(1-x)\text{PFN}-x\text{PT}$  и  $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$  величина  $d_{31}$  в керамике  $(1-x)\text{PFN}-x\text{PZT}$  сравнительно слабо зависит от температуры в области существования Т фазы, и наиболее быстрое убывание его значений наблюдается (рис. 4) при охлаждении ниже температуры перехода из Т в М (Rh) фазу. Особо следует отметить состав  $0,52\text{PFN}-0,48\text{PZT}$ , для которого значения  $d_{31}$  в интервале температур  $T = 15...30 \text{ K}$  находятся на уровне

лучших значений, достигнутых в составах твёрдых растворов систем (1-*x*)PMN-*x*PT (см. рис. 3.1 и 3.2) и (1-*x*)PFN-*x*PT (см. рис. 3.3). В то же время термостабильность значений  $d_{31}$  у этого состава существенно выше, чем у всех исследовавшихся составов систем (1-*x*)PMN-*x*PT и (1-*x*)PFN-*x*PT.

На основе полученных результатов и сформулировано *первое* научное положение, выносимое на защиту.

В **четвертом** разделе представлены результаты исследования диэлектрических и пьезоэлектрических свойств керамики твёрдых растворов системы (1-*x*)PFT-*x*PT. Согласно данным наших рентгеноструктурных исследований [A9] при охлаждении в PFT происходят два фазовых перехода: из кубической (С) фазы в Т фазу при температуре  $T_{CT} \approx 270$  К и, затем – из неё - в М фазу при  $T_{TM} \approx 210...220$  К. Размытый максимум  $\epsilon(T)$ , высота и температура  $T_m$  которого зависят от частоты (рис. 5), для PFT находится [A2, A7] при температуре 230...240 К, то есть, приблизительно посередине температурного диапазона существования Т фазы.

Структурный переход между Т и М фазами в области  $T = 210$  К хорошо виден на зависимости  $\epsilon(T)$  монокристаллов PFT в виде ступеньки. Однако в неполяризованных керамических образцах (рис. 5) такая аномалия не наблюдается.

Из температурных зависимостей действительной  $\epsilon'$  и мнимой  $\epsilon''$  частей диэлектрической проницаемости неполяризованной керамики PFT, измеренных на нескольких частотах, видно, что эта керамика проявляет свойства, подобные свойствам релаксоров: максимумы  $\epsilon'(T)$  и  $\epsilon''(T)$  с ростом частоты смещаются в сторону высоких температур. Как и в других релаксорах, закон Кюри - Вейсса для PFT выполняется только при температурах, значительно выше  $T_m$  (см. вставку на рис. 5).

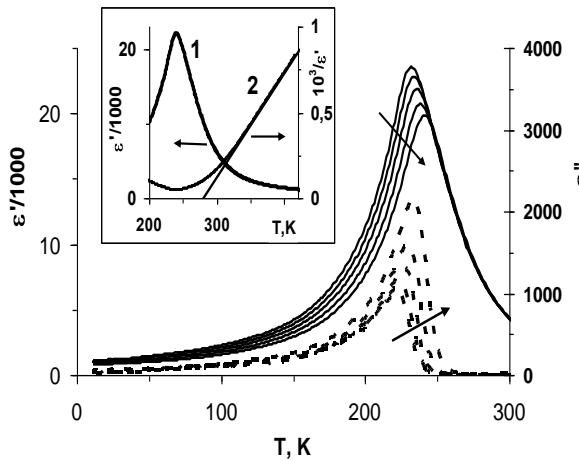


Рисунок 5 - Температурные зависимости действительной,  $\epsilon'$  (сплошные линии) и мнимой,  $\epsilon''$  (пунктирные линии) частей диэлектрической проницаемости неполяризованной керамики PFT, легированной литием, измеренные в ходе нагрева на частотах  $f = 10^2, 10^3, 10^4, 10^5$  и  $10^6$  Гц. Вставка - выполнение закона Кюри - Вейсса при температурах, значительно выше  $T_m$  и близость экстраполированной температуры Кюри - Вейсса к  $T_{CT}$

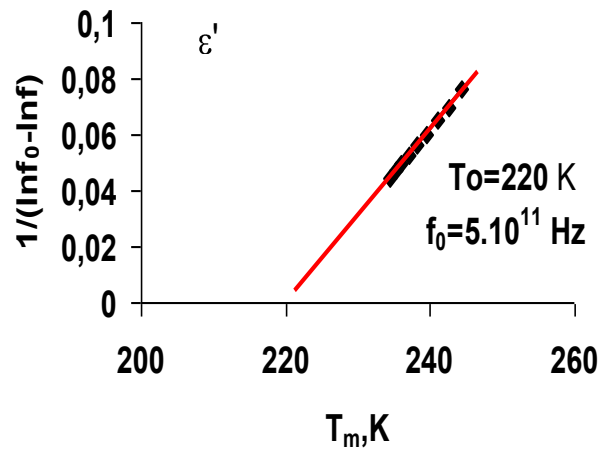


Рисунок 6 - Линеаризация зависимости температуры  $T_m$  максимума  $\epsilon'(T)$  керамики PFT с добавкой лития от частоты в координатах  $T_m, 1/(\ln f_0 - \ln f)$ , иллюстрирующая применимость закона Фогеля - Фулчера  $f = f_0 \exp[-E_0/k(T_m - T_0)]$  для описания релаксации диэлектрической проницаемости

Как видно из рисунка 6, зависимость  $T_m$  от частоты  $f$  хорошо описывается эмпирическим законом Фогеля-Фулчера, причем величина  $T_0 = 220$  К близка к температуре перехода между моноклинной и тетрагональной фазами. В связи с этим в некоторых работах предполагалось, что фазовый переход в PFT в области  $T = 200 \dots 220$  К является так называемым спонтанным фазовым переходом [3] из релаксорного в сегнетоэлектрическое состояние. Для проверки этого предположения нами были предприняты исследования пьезоэлектрических свойств керамики PFT в области низких температур. Если фазовый переход в PFT в области  $T = 220$  К действительно является спонтанным фазовым переходом из релаксорного в сегнетоэлектрическое состояние, то в эргодической релаксорной фазе выше  $T = 220$  К пьезомодуль должен резко уменьшаться до нуля, как это наблюдается в нашей работе [A11], в классических релаксорах PMN и твёрдых растворах PMN-PT при содержании  $PbTiO_3$  менее 20 мол. %.

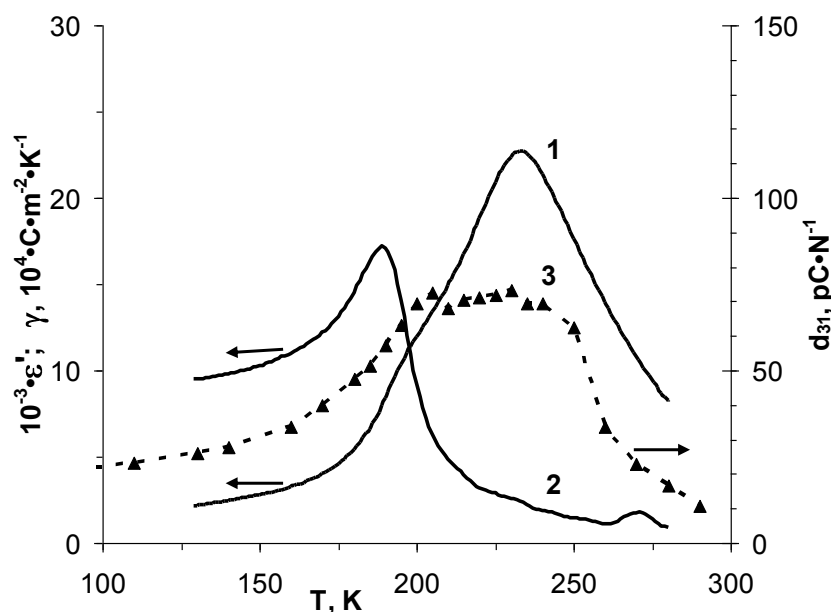


Рисунок 7 - Температурные зависимости  $\epsilon'$  (кривая 1), пирокoeffициента  $\gamma$  (кривая 2), пьезомодуля  $d_{31}$  (кривая 3) поляризованной керамики PFT, измеренные в ходе нагрева

В поляризованной керамике PFT на зависимости  $\epsilon(T)$  наблюдается ступенька в области  $T_{TM}$  (кривая 1 на рис. 7). Кроме того, аномалии в области  $T_{TM} = 210...220$  К, а иногда и в области  $T_{CT} \approx 275$  К наблюдаются и на температурных зависимостях пирокoeffициента  $\gamma$  (кривая 2 на рис. 7). Небольшая аномалия в области  $T_{TM}$  наблюдается и на температурной зависимости пьезомодуля  $d_{31}$  (см. рис. 7, кривая 3). Вместе с тем, в отличие от релаксоров, значения  $d_{31}$  не уменьшаются до нуля выше 220 К, а продолжают оставаться практически постоянными почти во всем интервале существования T фазы. Это свидетельствует о том, что в PFT при  $T = 200...220$  К происходит не спонтанный фазовый переход из релаксорного в сегнетоэлектрическое состояние, а обычный фазовый переход между двумя сегнетоэлектрическими фазами. Полученные результаты и позволили сформулировать *второе* научное положение, выносимое на защиту.

В работе [4] был обнаружен глубокий минимум скорости звука  $v_{зв}$  для керамики PFT при  $T \approx 200$  К. Поскольку по некоторым литературным данным температура антиферромагнитного фазового перехода (температура Нееля,  $T_N \approx 180$  К, этот минимум там приписывали магнитоупругому взаимодействию. Минимум скорости звука, о котором сообщалось в [4],



намного глубже того, который наблюдался в керамике PFN при температуре близкой к  $T_N$  [5]. Следует подчеркнуть, что значение  $T_N$  для PFT в работе [4] не было определено экспериментально, а использовались литературные данные. Вместе с тем, существует значительный разброс значений  $T_N$  для PFT, определённых в различных работах, и связь минимума скорости звука и  $T_N$ , предполагавшаяся в работе [4], нуждается в проверке. В качестве такой проверки мы предприняли диэлектрические, пьезоэлектрические и мёссбауэровские исследования твёрдых растворов системы PFT - PT.

Основная идея такого исследования заключалась в том, что согласно полученным нами ранее данным в работах [A7, A9], температура  $T_N$  магнитного фазового перехода в твёрдых растворах  $(1-x)$ PFT- $x$ PT быстро уменьшается с ростом  $x$  в интервале концентраций  $0 \leq x \leq 0.10$ , в то время, как температура  $T_m$  максимума на зависимости  $\epsilon(T)$  увеличивалась с ростом  $x$ . Данные о концентрационной зависимости температуры  $T_{MT}$  перехода между M и T фазами в системе  $(1-x)$ PFT- $x$ PT отсутствовали.

Вместе с тем, можно было предположить, что в области малых концентраций PT она сравнительно слабо зависит от  $x$ , подобно тому, как это имеет место [A3, A4] в аналогичной системе твердых растворов  $(1-x)$ PFN- $x$ PT (см. рис. 1). Таким образом, в твердых растворах  $(1-x)$ PFT- $x$ PT, в области малых  $x$  можно ожидать увеличения разности между  $T_{MT}$  и  $T_m$  с ростом концентрации PT. Это даст возможность определить, какому переходу соответствует минимум скорости звука.

Нами были приготовлены керамические образцы твердых растворов  $(1-x)$ PFT- $x$ PT в интервале концентраций  $0 \leq x \leq 0.3$ , рентгеноструктурные исследования которых показали образование перовскитовой структуры в этом интервале концентраций. На температурных зависимостях диэлектрической проницаемости полученной керамики (рис. 8) для удобства сравнения величина  $\epsilon$  нормирована на её максимальное значение.

С ростом  $x$  неполяризованных керамических образцов значения температур максимумов диэлектрической проницаемости  $T_m$  монотонно увеличиваются, что свидетельствует об образовании твёрдых растворов.

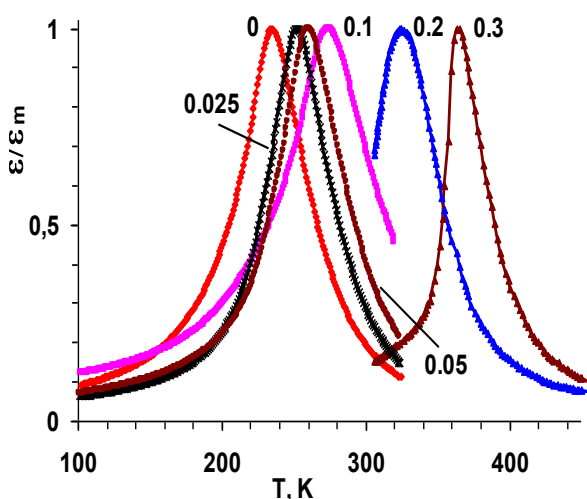


Рисунок 8 - Температурные зависимости  $\epsilon$ , нормированной на её максимальное значение, неполяризованной керамики  $(1-x)\text{PFT}-x\text{PT}$ , измеренные в ходе нагрева на частоте  $f = 1$  кГц. Цифры у кривых - значения  $x$

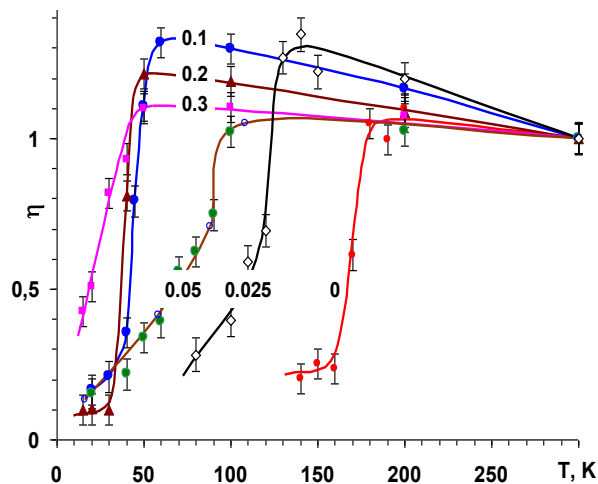


Рисунок 9 - Температурные зависимости  $\eta$ -интенсивности дублета в мёссбауэровском спектре, нормированной на его значение при 300 К для исследовавшихся образцов керамики  $(1-x)\text{PbFe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ , легированной литием. Цифры у кривых - значения  $x$

Дополнительным свидетельством вхождения титана в решётку PFT является почти линейное уменьшение с ростом  $x$  в интервале концентраций  $0 \leq x \leq 0.10$  температуры  $T_M$  магнитного фазового перехода, которая определялась нами по измерениям мёссбауэровских спектров [A7, A9] и приблизительно соответствует (рис. 9) середине ступеньки на температурной зависимости интенсивности  $\eta$  дублета в мёссбауэровском спектре. Построенная нами по данным диэлектрических, пьезоэлектрических и мёссбауэровских исследований фазовая диаграмма  $(x, T)$  системы PFT- $x$ PT с  $x \leq 0.3$  (рис. 10) показывает, что в интервале концентраций  $x = 0 \dots 0.1$  с ростом  $x$  значения  $T_M$  уменьшаются более, чем на 100 К, в то время как значения  $T_{MT}$  остаются приблизительно одинаковыми.

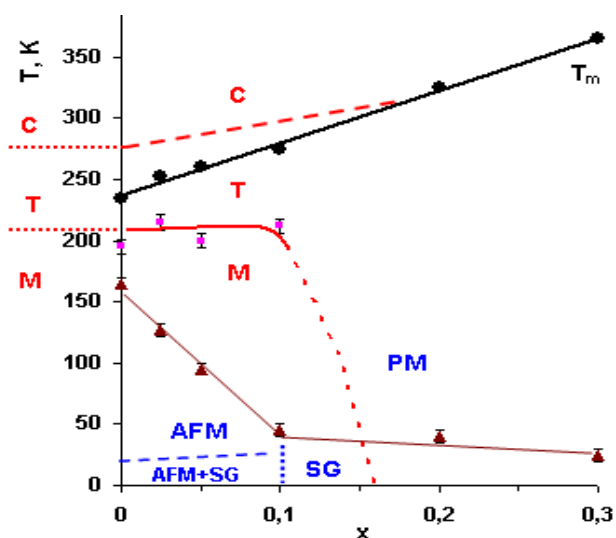


Рисунок 10 - Фазовая диаграмма  $(x, T)$  системы PFT- $x$ PT с  $x \leq 0.3$ :  $T_m$  температура максимума  $\epsilon'(T)$ : C - кубическая, T – тетрагональная, M – моноклинная, AFM – антиферромагнитная и PM – парамагнитная фаза, а SG - фаза спинового стекла. Слева – интервалы C, T и M фаз по работе [A9]

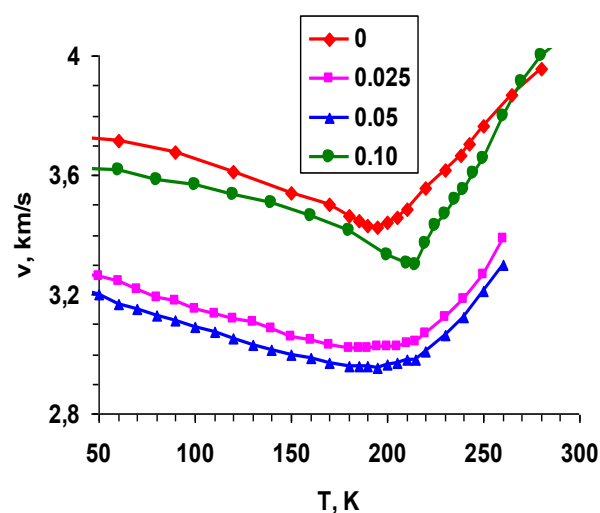


Рисунок 11 - Температурные зависимости скорости звука,  $v_{зв}$  керамики твёрдых растворов системы  $(1-x)$ PFT- $x$ PT

Температуры минимумов на зависимостях  $v_{зв}(T)$  также практически не зависят от  $x$  в этом интервале и соответствуют  $T_{MT}$  (рис. 11), а не  $T_M$ , как предполагалось в работе [4].

На основании полученных результатов и сформулировано *третье* научное положение, выносимое на защиту.

В **пятом** разделе описаны исследования парамагнитоэлектрического (ПМЭ) эффекта в керамике PFN и твёрдом растворе PFN-PT. В нашем эксперименте ПМЭ эффект проявляется как поляризация  $P_{ac}$ , индуцированная малым переменным  $ac$  магнитным полем  $h_{ac}$ . С использованием магнитных полей, коллинеарного постоянного  $dc$  и коллинеарного переменного  $ac$ :  $H = H_{dc} + h_{ac} \sin \omega t$  первая гармоника переменной  $ac$  поляризации, определяется с помощью фазочувствительного детектора:

$$P_{ac}(T) = \beta(T) H_{dc} h_{ac}. \quad (1)$$

Здесь  $\beta(T)$  является коэффициентом, характеризующим изучаемый ПМЭ эффект в керамическом образце и при определённой температуре.

Магнитоэлектрический отклик был изучен измерением или напряжения, или тока через образец. Магнитоэлектрический ток определяли по формуле

$$I_{\text{ME}} = \frac{d(\beta S H_{\text{dc}} h_{\text{ac}} \sin \omega t)}{dt} = \beta \omega S H_{\text{dc}} h_{\text{ac}} \cos \omega t \quad (2)$$

с фазочувствительным детектированием на частоте  $\omega$ , а  $S$  - площадь образца.

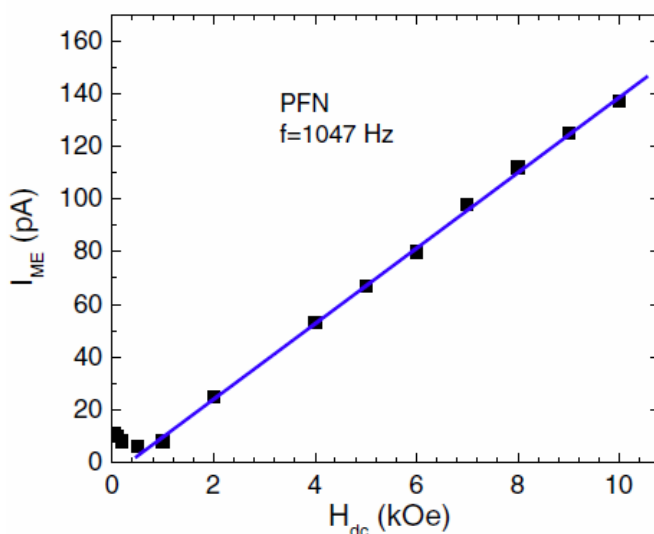


Рисунок 12 - Зависимость магнитоэлектрического тока в PFN при комнатной температуре от приложенного постоянного магнитного поля

Построена зависимость МЭ тока при комнатной температуре керамики PFN от постоянного магнитного поля при напряженности переменного магнитного поля  $h_{\text{ac}} = 1,7$  Э. За исключением области малых значений постоянного магнитного поля, где на ток влияет фоновый сигнал из-за небольшого содержания паразитной ферромагнитной фазы или суперпарамагнитных кластеров, которые, однако, не видны при магнитных измерениях, МЭ ток линейно возрастает (рис. 12) с увеличением напряжённости постоянного магнитного поля. Наклон кривых может быть использован для определения коэффициента  $\beta$  с помощью приведенных выше формул. Это приводит к значению  $\beta \approx 7.2 \times 10^{-19}$  с/А, которое по величине примерно на два порядка меньше, чем значение, измеренное ранее

в монокристалле PFN при  $T = 4...50$  К.

Для ПМЭ эффекта требуется наличие нецентросимметричной решётки, следовательно, ПМЭ эффект существует в сегнетоэлектрической фазе, но должен исчезать в параэлектрической фазе. Для проверки этого факта мы измерили температурную зависимость ПМЭ коэффициента при температурах, соответствующих параэлектрической фазе.

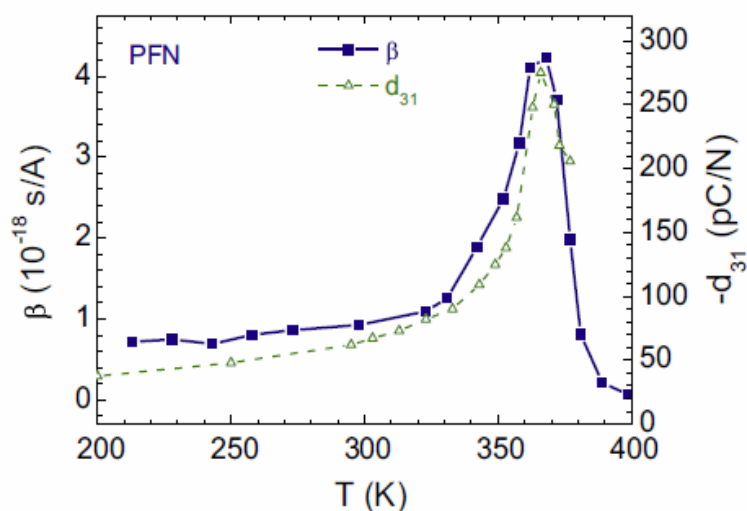


Рисунок 13 - Температурные зависимости ПМЭ коэффициента для PFN керамики (сплошная линия, закрашенные квадраты) и пьезоэлектрического коэффициента  $d_{31}$  (пунктирная линия с пустыми треугольниками)

Парамагнитоэлектрический коэффициент  $\beta$  для керамики PFN не обращается в нуль при  $T > T_N \approx 150$  К (рис. 13, кривая с чёрными квадратами), а повышается до температуры пара-сегнетоэлектрического фазового перехода, а затем быстро уменьшается до нуля в параэлектрической фазе. Температурная зависимость ПМЭ коэффициента  $\beta$ , измеренная в керамике 0.91PFN-0.09PT имеет аналогичный вид, но сдвинута в сторону высоких температур, так как добавление в PFN титана повышает  $T_C$  (см. рис. 1).

На основании полученных результатов и сформулировано *четвертое* научное положение, выносимое на защиту.

В **Заключении** сформулированы **основные результаты и выводы**:

1. Определены пьезоэлектрические свойства текстурированной пьезокерамики 0.675PMN-0.325PT в области низких температур. Установлено, что у текстурированной керамики, несмотря на повышенные значения пьезомодуля  $d_{31}$

при комнатной температуре, они быстро уменьшаются при охлаждении и ниже 30 К сравнимы со значениями  $d_{31}$  керамики, полученной по обычной технологии.

2. Построена фазовая диаграмма ( $x, T$ ) системы твёрдых растворов PFT-PT. С её помощью удалось определить, что минимум скорости звука в области 200 К соответствует не антиферромагнитному, как предполагалось ранее, а сегнетоэлектрическому-сегнетоэлектрическому фазовому переходу между моноклинной и тетрагональной фазами.

3. На основе результатов комплексного исследования температурных зависимостей параметров решётки, диэлектрической проницаемости, пиротока и пьезоэлектрических свойств установлено, что в керамике  $\text{PbFe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$  с релаксоро-подобными диэлектрическими свойствами фазовый переход из тетрагональной фазы в моноклинную не является спонтанным переходом из релаксорной в макродоменную сегнетоэлектрическую фазу, как предполагалось ранее, а представляет собой переход между двумя сегнетоэлектрическими фазами.

4. Для твёрдых растворов систем PFN-PT и PFN-PZT подтверждены закономерности температурной зависимости пьезомодуля  $d_{31}$  в тетрагональной и ромбоэдрической фазах (в тетрагональной фазе  $d_{31}$  намного слабее зависит от температуры, чем ромбоэдрической фазе), установленные ранее для твердых растворов системы PMN-PT.

5. Построены фазовые диаграммы ( $x, T$ ) систем твердых растворов PFN-PT и PFN-PZT, что позволило сформулировать критерии дизайна пьезоматериалов с повышенными значениями пьезомодуля  $d_{31}$  в области криогенных температур.

6. На основе твёрдых растворов системы PFN-PZT получены пьезоматериалы с рекордно высокой термостабильностью пьезомодуля  $d_{31}$  в области криогенных температур.

7. Установлено, что поляризованная высокоомная керамика PFN имеет высокие значения магнитоэлектрического коэффициента при комнатной температуре, превышающие соответствующие значения для керамики феррита висмута.

8. Показано, что в керамических образцах мультиферроика  $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$  высокие значения магнитоэлектрического коэффициента сохраняются в широком интервале температур от комнатной до сегнетоэлектрической точки Кюри  $T_C \approx 380$  К, в области которой наблюдается резкий максимум магнитоэлектрического коэффициента.

9. При допировании  $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$  титаном, приводящим к повышению  $T_C$ , соответственно, повышается и температура максимума магнитоэлектрического коэффициента.

### Список цитированной литературы

1. Thiercelin, M. Electromechanical properties of PMN-PT and PZT ceramics at cryogenic temperatures. /H. Dammak, Mai Pham Thi //Proc. 2010 IEEE Intern. Symp. on the Applications of Ferroelectrics (ISAF). 2010. - P. 1 – 4.

2. Zhang X. L. Dielectric and piezoelectric properties of modified lead titanate zirconate ceramics from 4.2 to 300 K. / X. L. Zhang, Z. X. Chen, L. E. Cross, W. A. Schulze // J. Mater. Sci. - 1983. - V.18, No.4. - P. 968 -972.

3. Горев, М.В. Теплоемкость перовскитоподобного соединения  $\text{PbFe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ . /М.В. Горев, И.Н. Флеров, В.С. Бондарев, Ф. Сью, А. Геддо Леманн. //ФТТ. – 2004. - Т. 46, № 3. - С. 505-509.

4. Smirnova, E. Acoustic properties of multiferroic  $\text{PbFe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ . / E. Smirnova, A. Sotnikov, N. Zaitseva, H. Schmidt, M. Weihnacht // Physics Letters A. – 2010. - V. 374. - P. 4256–4259.

5. Eiras, J. A. Anelastic and Dielectric Characterization of  $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.50}\text{Nb}_{0.50})\text{O}_3$  Multiferroic / J. A. Eiras, B. M. Fraygola, M. H. Lente, N. Frizon, D. Garcia // Ferroelectrics. – 2009. – V. 380, Issue 1. – P. 69 - 72.

### Список публикаций автора

A1. Laguta, V.V. Room-temperature paramagnetoelectric effect in magnetoelectric multiferroics  $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$  and its solid solution with  $\text{PbTiO}_3$  /V.V. Laguta, A.N. Morozovska, E.I. Eliseev, I.P. Raevski, S. I. Raevskaya, **E. I. Sitalo**, S.A. Prosandeev, L. Bellaiche.// Journal of Materials Science. – 2016. - V. 51, Issue 11. - P. 5330-5342.

A2. Raevskaya, S.I. Bias field effect on the dielectric and pyroelectric response of  $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$  relaxor multiferroic ceramics. /S.I. Raevskaya, V.V. Titov, I.P. Raevski, A.G. Lutokhin, Yu. N. Zakharov, V.Yu. Shonov, A.V. Blazhevich, **E.I. Sitalo**, H. Chen, C.-C. Chou, S.A. Kovrigina, M.A.Malitskaya // Ferroelectrics. – 2015. -V.475, Issue 1. - P.31-40.

A3. **Sitalo, E.I.** Piezoelectric properties of  $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ – $\text{PbTiO}_3$  ceramics from the morphotropic phase boundary compositional range. /E.I. Sitalo, I.P. Raevski, A.G. Lutokhin, S.P. Kubrin, S.I. Raevskaya, Yu.N. Zakharov, M.A. Malitskaya, A.V. Blazhevich, I.N. Zakharchenko // Ferroelectrics. 2011. - V.419, Issue 1-2. - P. 76-82.

A4. **Sitalo, E.I.** Dielectric and Piezoelectric Properties of  $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ – $\text{PbTiO}_3$  Ceramics From the Morphotropic Phase Boundary Compositional Range. / E.I. Sitalo,

I.P. Raevski, A.G. Lutokhin, A.V. Blazhevich, S.P. Kubrin, S.I. Raevskaya, Yu.N. Zakharov, M.A. Malitskaya, V.V. Titov, I.N. Zakharchenko // IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control. – 2011. - V.58, Issue 9. - P. 1914 – 1919.

A5. Aleshin, V.I. Modelling of Piezoelectric Properties of 0.67PMN-0.33PT Ceramics with Different Degree of Texturing. /V.I. Aleshin, I.P. Raevski, **E.I. Sitalo**.// Ferroelectrics. - 2010. -V. 398. - P. 9-15.

A6. **Sitalo, E.I.** Bias Field Effect on Dielectric and Pyroelectric Properties of  $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ . / **E.I. Sitalo**, Yu.N. Zakharov, A.G. Lutokhin, S.I. Raevskaya, I.P. Raevski, M.S. Panchelyuga, V.V. Titov, L.E. Pustovaya, I.N. Zakharchenko, A.T. Kozakov, A.A. Pavelko. // Ferroelectrics. - 2009. - V. 389. - P. 107-113.

A7. A. V. Blazhevich, I. P. Raevski, S. P. Kubrin, **E. I. Sitalo**, S. I. Raevskaya, V. V. Titov, D. A. Sarychev, M. A. Malitskaya, and I. N. Zakharchenko. Ferroelectric and Magnetic Phase Transitions in Multiferroic  $\text{PbFe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3-\text{PbTiO}_3$  Solid Solutions // Proc. Intl. Symp. Applications of Ferroelectrics held jointly with 2012 European Conference on the Applications of Polar Dielectrics and 2012 International Symp. Piezoresponse Force Microscopy and Nanoscale Phenomena in Polar Materials (ISAF/ECAPD/PFM), 9-13 July 2012 , Aveiro, Portugal. P.1-4

A8. I.P. Raevski, V.V. Titov, S.I. Raevskaya, V.V. Laguta, M. Marysko, S.P. Kubrin, H. Chen, C.-C. Chou, M.A. Malitskaya, A.V. Blazhevich, D.A. Sarychev, L.E. Pustovaya, I.N. Zakharchenko, **E.I. Sitalo**, V.Yu. Shonov. Chapter 31. Effect of Zr and (Ti, Zr) doping on ferroelectric and magnetic phase transitions in  $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ . P. 225-232 // Proceedings of the 2015 International Conference on “Physics, Mechanics of New Materials and Their Applications”, devoted to 100-th Anniversary of the Southern Federal University, Ivan A. Parinov, Shun-Hsyung Chang, Vitaly Yu. Topolov (Eds.). Nova Science Publishers, New York. 2016. - 515 p. ISBN: 978-1-63484-577-9.

A9. I.P. Raevski, S.P. Kubrin, A.V. Blazhevich, M. S. Molokeev, S.V. Misjul, E.V. Eremin, H. Chen, C.-C. Chou, **E.I. Sitalo**, S.I. Raevskaya, V.V. Titov, D.A. Sarychev, M.A. Malitskaya, I.N. Zakharchenko. Studies of ferroelectric and magnetic phase transitions in multiferroic  $\text{PbFe}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{O}_3-\text{PbTiO}_3$  (B - Nb, Ta) solid solution ceramics. P.109-120. Chapter 9 in: Springer Proceedings in Physics. Vol. 152. “Advanced



Materials - Physics, Mechanics and Applications”, Shun Hsyung Chang, Ivan Parinov, Vitaly Topolov (Eds.). Springer International Publishing AG, Cham, Switzerland. - 2014. - 350 p. ISBN:978-3319037486.

A10. Павелко, А.А. Зависимости диэлектрических и пьезоэлектрических свойств сегнетокерамики твёрдых растворов  $(1-x)\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$  от концентрации  $\text{PbTiO}_3$  в интервале  $0 \leq x \leq 0,08$ . / А.А. Павелко, А.Г. Лутохин, С.И.Раевская, Ю.Н.Захаров, М.А. Малицкая, И.П. Раевский, И.Н.Захарченко, **Е.И. Ситало**, Н.А. Корчагина, В.Г. Кузнецов. // Изв. РАН. Сер. физич. - 2010. -Т. 74, № 8. - С. 1154-1156.

A11. Емельянов, А.С. Влияние постоянного электрического поля на величину и температурную зависимость пьезомодуля  $d_{31}$  монокристаллов  $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - x\text{PbTiO}_3$  ( $x=0,06$  и  $0,13$ ). /А.С. Емельянов, С.И. Раевская, Ф.И. Савенко, И.П. Раевский, М.А. Малицкая, **Е.И. Ситало**.// Изв. РАН. Сер. физич. - 2009. - Т.73, № 1. - С.132-133.

A12. Алешин, В.И. Электромеханические свойства текстурированной керамики системы  $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$ : моделирование на основе метода эффективной среды / В.И. Алешин, И.П. Раевский, **Е.И. Ситало** // Физика твердого тела. - 2008. - Т.50, № 11. - С. 2059-2065.

A13. **Ситало, Е.И.** Пьезоэлектрические свойства керамик твердых растворов  $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3-\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3-\text{PbZr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2}\text{O}_3$  и  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-\text{PbTiO}_3$  в области криотемператур. /Е.И. Ситало, И.П. Раевский, Guorong Li, Kunyu Zhao, Jiantao Zeng, С.И. Раевская, В.В. Титов, D. Pandey, А.К. Singh, М.А. Малицкая. // Труды 7 Междунар. молодеж. симп. «Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов (Анализ современного состояния и перспективы развития)», Ростов-на-Дону - Туапсе. - 2018 - Т.2.- С. 314-318.

A14. **Ситало, Е.И.** Фазовая  $x,T$ -диаграмма твердых растворов  $\text{PbFe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3-\text{PbTiO}_3$  по данным пьезоэлектрических, диэлектрических и мессбауэровских исследований. / Е.И. Ситало, И.П. Раевский, С.П. Кубрин, С.И. Раевская, В.В. Титов, М. Savinov, Р. Vednyakov, А.А.Вокон, М.А. Малицкая. // Труды 7 Междунар. молодеж. симп. «Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов (Анализ современного состояния и перспективы развития)», 20-24 сентября 2018 года, Ростов-на-Дону - Туапсе. - 2018 - Т.2. - С. 319-324.