

На правах рукописи

БЛАЖЕВИЧ Алексей Викторович

**МАГНИТНЫЕ И СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ
ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ НА
ОСНОВЕ ФЕРРОНИОБАТА И ФЕРРОТАНТАЛАТА
СВИНЦА**

Специальность:

01.04.07 – физика конденсированного состояния

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Ростов-на-Дону
2017

Работа выполнена в отделе аналитического приборостроения Научно-исследовательского института физики Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону

*Научный
руководитель:* кандидат технических наук,
Сарычев Дмитрий Алексеевич

*Официальные
оппоненты:* доктор физико-математических наук, профессор
Любутин Игорь Савельевич
(ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, отдел ядерных методов и магнитных структур, 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 университет**

Защита диссертации состоится «**27**» декабря 2017 года в 15⁰⁰ 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/958cea60-13f9-429d-8d34-e9c9e783bbe5/>

Автореферат разослан« » ноября 2017 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

Учёный секретарь диссертационного совета

Д 212.208.05 при ЮФУ _____ Гегузина Галина Александровна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Сегнетомагнетики или мультиферроики – вещества, в которых сосуществует сегнетоэлектрический и магнитный порядок. Они привлекают внимание исследователей и разработчиков аппаратуры с их применением [1 - 5] из-за возможности управления их сегнетоэлектрическими свойствами приложением магнитного поля и, наоборот, их магнитными свойствами – приложением электрического поля.

Область научных исследований в физике конденсированного состояния объектов под названием «мультиферроики» за последние десять лет испытала невероятный рост числа публикаций. Развитие методов синтеза и исследования, открытие новых сложных структур и теоретических моделей [1 - 4] в физике конденсированного состояния обеспечило появление комплексного знания об их природе. Мультиферроики уже нашли применение в фотогальванике, значительно улучшая эффективность солнечных батарей.

Феррониобат свинца, $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ (PFN), и ферротанталат свинца, $\text{PbFe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ (PFT) - тройные железосодержащие оксиды со структурой типа перовскита, которые обладают и сегнетоэлектрическими, и магнитными свойствами. Для тройных оксидов со структурой типа перовскита с общей формулой $AB'_x B''_{1-x} \text{O}_3$ имеется возможность управления температурами их фазовых переходов посредством замещения атомов A и/или B , например, изменением концентрации магнитных атомов Fe^{III} , а также изменением степени упорядочения атомов B^j . Исследования соединений PFN и PFT проводятся свыше полувека, но множество попыток получить их в упорядоченном состоянии, так и остались безрезультатными.

С другой стороны, в соединениях PFN и PFT углы в цепочках «катион B^j – кислород – катион B^j » близки к 180° , и для катионов переходных металлов таких, как Fe^{III} , находящихся в октаэдрических позициях B' , возможно возникновение косвенного обменного взаимодействия, приводящего к появлению в веществе магнитного упорядочения. Отсюда следует, что число эффективных магнитных взаимодействий на один

магнитный атом будет определять температуру фазового перехода антиферромагнетик — парамагнетик, T_N . Число указанных взаимодействий в этих соединениях зависит от степени упорядочения катионов в подрешётке B , которая, в свою очередь, во многом, определяется условиями их синтеза.

Для изучения возможности управления температурой магнитного и диэлектрического фазовых переходов необходимо синтезировать в виде керамики образцы твёрдых растворов состава $(1-x)\text{PbFe}_{0.5}B''_{0.5}\text{O}_3 - x\text{Pb}M^{4+}\text{O}_3$ (B'' – Nb или Ta; M^{4+} – Ti, Zr или их смесь), где при росте x осуществляется замещение комплексных четырехвалентных ионов ($\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}$) или ($\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}$) на немагнитные ионы Ti^{4+} или Zr^{4+} , а также твёрдых растворов состава $(1-x)\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3 - x\text{PbFe}_{0.5}M^{3+}_{0.5}\text{O}_3$ в которых магнитный ион Fe^{3+} в подрешётке B замещается либо на магнитный (M^{3+} - Mn, Cr), либо на немагнитный (M^{3+} - Sc, In) ион. Кроме того, в последние годы появились сообщения о возможности изменять степень упорядочения ионов B' и B'' в тройных перовскитах с помощью механоактивации, однако магнитные свойства тройных железосодержащих перовскитов - мультиферроиков, полученных этим методом, ранее не исследовались.

Таким образом, тема диссертации, посвящённой выявлению возможности композиционного управления температурами магнитного и диэлектрического фазовых переходов в твёрдых растворах на основе PFN и PFT и механизмов упорядочения ионов подрешетки B' и B'' в них, является **актуальной** для физики конденсированного состояния.

Объекты исследования:

- монокристаллы и 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 и порошки твердых растворов $(1-x)\text{PbFe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3 - x\text{PbTiO}_3$ при $0 < x < 0,3$ – PFN- x PT;
- керамика и порошки твердых растворов $(1-x)\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3 - x\text{PbTiO}_3$ при $0 < x < 0,3$ – PFT- x PT;
- керамика и порошки твёрдых растворов $(1-x)\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3 - x\text{PbZrO}_3$ при $0 \geq x \leq 0,3$ – PFN- x PZ;

- керамика и порошки твёрдых растворов $(1-x)\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3-x\text{PbFe}_{0.5}\text{M}^{3+}_{0.5}\text{O}_3$ (M^{3+} - Mn, Cr, Sc, In) при $0 \leq x \leq 0,15$.

Цель: определить особенности сегнетоэлектрических и магнитных фазовых переходов в керамических твёрдых растворах составов $(1-x)\text{PbFe}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{O}_3-x\text{PbM}^{4+}\text{O}_3$ (B – Nb или Ta; M – Ti или Zr), а также $(1-x)\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3-x\text{PbM}^{3+}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ (M^{3+} - Mn, Cr, Sc, In) и выявить возможности управления их температурами.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. приготовить керамические образцы твёрдых растворов $(1-x)\text{PbFe}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{O}_3-x\text{PbMO}_3$ (B – Nb или Ta; M – Ti или Zr) с низкой проводимостью для исследования сегнетоэлектрических и магнитных фазовых переходов и определить их структуру;

2. приготовить керамические образцы $\text{PbFe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ с низкой проводимостью методом механоактивации для исследования сегнетоэлектрических и магнитных фазовых переходов и определить их структуру;

3. приготовить керамические образцы твёрдых растворов $(1-x)\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3-x\text{PbFe}_{0.5}\text{M}^{3+}_{0.5}\text{O}_3$ (M^{3+} - Mn, Cr, Sc, In) для исследования магнитных фазовых переходов и определить их структуру;

4. определить концентрационные зависимости температур сегнетоэлектрических и магнитных фазовых переходов твёрдых растворов систем PFN–PT; PFN–PZ и PFT–PT традиционными диэлектрическими методами, методами намагниченности и мёссбауэровской спектроскопии;

5. определить концентрационные зависимости температуры магнитного фазового перехода твёрдых растворов систем $(1-x)\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3-x\text{PbFe}_{0.5}\text{M}^{3+}_{0.5}\text{O}_3$ (M^{3+} - Mn, Cr, Sc, In) методом мёссбауэровской спектроскопии;

6. выявить возможности управления температурами магнитного и сегнетоэлектрического фазовых переходов в твёрдых растворах систем PFN–

PT; PFN–PZ и PFT-PT за счёт изменения концентрации магнитных атомов в их составе;

7. установить связь магнитных свойств твёрдых растворов PFT-PT с наличием в них пироклорной фазы.

8. выявить возможности управления температурами сегнетоэлектрических и магнитных фазовых переходов.

Научная новизна основных результатов. Впервые:

- получены значения температур магнитных и сегнетоэлектрических фазовых переходов керамических твёрдых растворов систем $(1-x)\text{PbFe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$; $(1-x)\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$, $(1-x)\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3-x\text{PbZrO}_3$, $(1-x)\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3-x\text{PbFe}_{0.5}M^{3+}_{0.5}\text{O}_3$ (M^{3+} - Mn, Cr, Sc, In).

- определены диапазоны концентраций магнитного атома в подрешётке B при которых изменяется тип магнитного взаимодействия для твёрдых растворов $((1-x)\text{PbFe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$; $(1-x)\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$, $(1-x)\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3-x\text{PbZrO}_3$, $(1-x)\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3-x\text{PbFe}_{0.5}M^{3+}_{0.5}\text{O}_3$ (M^{3+} - Mn, Cr, Sc, In);

- установлена возможность изменять температуру магнитного фазового перехода в $\text{PbFe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ с помощью механоактивации.

Практическая значимость работы. В мультиферроиках магнитоэлектрический эффект становится максимальным, если значения температур сегнетоэлектрических и магнитных фазовых переходов будут близки друг к другу. Установленные в работе закономерности могут быть использованы при создании новых оксидных мультиферроиков, изменением степени упорядочения катионов подрешётки B и химического состава которых можно управлять температурами их магнитных и сегнетоэлектрических переходов, чтобы достичь максимального магнитоэлектрического эффекта.

Основные научные положения, выносимые на защиту

1. Аномалии концентрационных зависимостей температур магнитного фазового перехода и перехода в состояние спинового стекла в системах $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{B}_{0.5})\text{O}_3 - (x)\text{PbMO}_3$ ($B - \text{Nb}$ или Ta и $M - \text{Ti}$ или Zr) в области $x \approx 0,1$ не связаны с морфотропным переходом в тетрагональную фазу и/или уменьшением параметра элементарной ячейки с ростом x .

2. Существование при комнатной температуре наблюдавшейся ранее ферро- или ферримагнитной фазы в керамических $\text{PbFe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ и твёрдых растворах $(1-x)\text{PbFe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ объясняется наличием небольшого количества ферро- или ферримагнитной примеси, содержание которой ниже порога чувствительности как рентгеноструктурного анализа, так и мёссбауэровской спектроскопии и не связано с наличием пироклорной фазы, как предполагалось ранее.

3. В твёрдых растворах на основе $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$, независимо от того, магнитный или немагнитный ион разбавляет подрешётку атомов Fe в системах $(1-x)\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3-x\text{PbM}^{3+}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$, переход от дальнего антиферромагнитного порядка к ближнему спин-стекольному происходит приблизительно при одной и той же концентрации атомов Fe.

4. У синтезированного механохимическим методом $\text{PbFe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ происходит декластеризация атомов Fe и Ta, из-за чего температура антиферромагнитного перехода повышается до $T_N = 200...220$ К, но отжиг при температурах выше $T = 1023...1073$ К приводит к постепенному восстановлению кластеров и, соответственно, к снижению температуры Нееля до $T_N \approx 150$ К то есть до значений, характерных для $\text{PbFe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$, синтезированного без использования механоактивации.

Обоснованность и достоверность основных результатов обусловлена использованием комплекса взаимодополняющих аттестованных современных экспериментальных методов и теоретических расчётов, согласованностью известных теоретических и полученных экспериментальных данных, достаточно хорошей воспроизводимостью структурных, диэлектрических и магнитных

параметров от образца к образцу одного и того же состава, а также качественным соответствием литературным экспериментальным данным и их непротиворечивостью существующим теоретическим представлениям.

Апробация результатов работы проводилась на двух Всероссийских конференциях по физике сегнетоэлектриков, 2011 и 2014; Conference on the Applications of Polar Dielectrics (ISAF/ECPD). Edinburgh, 2010; Materials Research Society Spring Meeting. San Francisco, California. USA, 2011; Joint 20th 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 11th Intern. Symp. on Ferroic Domains and Micro- to Nanoscopic Structures and the 11th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity (ISFD-11-RCBJSF), Ekaterinburg, Russia, 2012. 7th 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; 23rd 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.

Публикации автора. Основные результаты опубликованы в 25 работах, из которых 22 по теме диссертации: 8 статьях в рецензируемых международных журналах, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ, 14 статьях и тезисах в сборниках трудов всероссийских и международных конференций. Список 15 его основных публикаций, снабженных литерой А, приведён в конце автореферата.

Личный вклад автора состоит в том, что он **совместно** с научным руководителем сформулировал цель исследования и выбрал объекты. Автор лично определил задачи для достижения поставленной цели, сделал аналитический обзор литературных данных о магнитных и сегнетоэлектрических переходах, о влиянии на них степени упорядочения катионов, условий и методов приготовления объектов; провёл измерения и модельную обработку мёссбауэровских спектров, экспериментально определил температуры магнитных и сегнетоэлектрических фазовых переходов в исследуемых объектах, 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; Гусевым А.А., проведшим механоактивацию порошков, Кубриным С.П., Сташенко В.В., Куропаткиной С.А., Ситало Е.И. и Титовым В.В., принимавшими участие в измерениях сегнетоэлектрических и магнитных свойств, и Захарченко И.Н., проводившей структурные исследования. В обсуждении результатов и выводов принимал участие профессор Раевский И.П. и профессор Сахненко В.П.

Работа выполнялась при поддержке грантов РФФИ: 16-52-00072_а и 17-03-01293_а.

Объём и структура работы. Диссертация состоит из введения, 5 разделов, заключения и списка цитируемой литературы из 107 наименований и списка основных публикаций автора из 15 наименований, снабженных литерой А, изложенных на 98 страницах, включая 53 рисунка.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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.

Первый раздел - обзор сведений о мультиферроиках со структурой перовскита. Особое внимание уделено тройным Fe-содержащим оксидам со структурой перовскита – главным объектам исследования: $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ и $\text{PbFe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$, а также твёрдым растворам (ТР) на их основе: $\text{PbFe}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{O}_3$ – PbMO_3 (B – Nb или Ta; M – Ti или Zr). 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 противоречивыми. В частности, не исследовано влияние изменения

катионного упорядочения на температуру магнитного фазового перехода, ранее построенные фазовые диаграммы (x, T) недостаточно полные. Аномалии концентрационных зависимостей температур магнитного фазового перехода в состояние спинового стекла в литературе связывали с морфотропным переходом в тетрагональную фазу и/или с уменьшением параметра элементарной ячейки, а существование пироклороподобной фазы иногда считали причиной появления ферро- или ферромагнитной фазы, показывающей для некоторых составов петли магнитного гистерезиса. Экспериментальные данные о сегнетоэлектрических свойствах ТР на основе PFN противоречивы из-за повышенной проводимости их керамических образцов. Структурный фазовый переход из моноклинной (ромбоэдрической) в тетрагональную фазу в области $T = 360$ К хорошо виден на зависимости $\epsilon(T)$ монокристалла PFN, но в керамических образцах она наблюдается не всегда, а для твёрдых растворов PFN-PT – хорошо наблюдается. Установлено, что PFN является антиферромагнетиком с $T_N = 143$, а PFT – с $T_N = 130...180$ К. Температура T_N при этом определяется в разных диапазонах для PFN $T_N = 143...160$, но есть работы, где T_N находится как гораздо ниже ~ 110 К для легированной атомами Li керамики, так и гораздо выше - ~ 200 К, например, для тонких эпитаксиальных плёнок PFN. Тем не менее, экспериментально определённое значение T_N находится почти посередине между теоретически определёнными T_N для полностью упорядоченного PFN при $T_N = 0$ и полностью разупорядоченного состояния при $T_N = 300$ К, что трактуется обычно как свидетельство частичного упорядочения ионов. Самоорганизация ионов Fe в PFN представляет большой прикладной интерес, если научиться управлять этим процессом.

Важной задачей является увеличение T_N до температуры, близкой к комнатной, увеличивая степень разупорядочения ионов подрешётки B, в чём может помочь механоактивация порошков до спекания керамики, или «стрейн-инженерия». Главной трудностью при изучении антиферромагнитных фазовых переходов в ТР обычными методами является малый размер

аномалии на зависимости намагниченности при антиферромагнитном ФП. Имелись противоречия и в сведениях о наличии петель магнитного гистерезиса и концентрационных зависимостях остаточной намагниченности и магнитного коэрцитивного поля. Напрашивался вывод, что петли магнитного гистерезиса в твёрдых растворах PFN-PT не являются их внутренним свойством, а вызваны какой-то внешней причиной. Для всех изучаемых объектов значения намагниченности очень малы. Предполагалось, что ферро- или ферримагнитные свойства керамики PFT-PT связаны с наличием фазы пирохлора в образцах. Высказывалась возможность наличия небольшого количества ферромагнитной или ферримагнитной примеси в них.

Второй раздел посвящён методам приготовления и исследования, описанию аппаратуры. Среди них назовём следующие: стандартная технология твёрдофазного синтеза и спекания керамики; мост переменного тока МНИПИ Е7-20, анализатор Novocontrol Alpha-A для измерения диэлектрических характеристик; гелиевый рефрижераторный криостат CCS-850 производства Janis Corporation, США, для нагревания и охлаждения измерительных образцов; стандартный метод резонанса-антирезонанса для измерения пьезоэлектрических коэффициентов; спектрометр MS-1104E для измерения мёссбауэровских спектров, анализ которых проводился по программе Univem MS методами модельной расшифровки сверхтонких параметров парциальных спектров; Температуры магнитных фазовых переходов измеряли по методике, основанной на методе доплеровской модуляции на асимметрично заданных скоростных интервалах; система PPMS-9 Quantum Design для магнитных измерений; подгонка профилей дифрактограмм с использованием программ WTREOR и DDM методом порошковой дифракции на дифрактометрах ДРОН-3 и АДП или D8-ADVANCE с использованием линейного детектора VANTEC и температурной камеры ТТК 450 Fnton Paar для рентгенодифракционных исследований, в частности, для определения параметров элементарных ячеек.

В третьем разделе описаны результаты исследования структуры и сегнетоэлектрических ФП PFN и PFT и TP на их основе. Рентгеноструктурное исследование образцов TP показало, что все их образцы обладают структурой перовскита, однако у TP системы PFT-xPT с ростом x при $x \approx 0,3$ появляется (рис.1, вставка) фаза со структурой пирохлора. Зависимости параметра ячейки a для TP систем PFN-xPT, PFT-xPT и PFT-xPZ (рис. 2) показывают [A1, A11], что параметры ячейки ведут себя по-разному: если второй компонент PZ, параметр TP увеличивается линейно, а когда второй компонент PT – уменьшается.

На полученных зависимостях параметров ячейки PFT (рис. 3) выделяются характерные температурные точки при $T = 270$ и 220 К, в которых параметры кристаллической ячейки испытывают или изломы, или скачки. Несколько необычное поведение угла моноклинной ячейки PFT (см. вставку), который нелинейно зависит от температуры, и с понижением температуры приближается к 90° .

В отличие от общепринятой точки зрения, сегнетоэлектрический фазовый переход в монокристаллах PFN не является размытым, а наблюдаемая в керамических образцах размытость максимума диэлектрической проницаемости ϵ обусловлена дефектами.

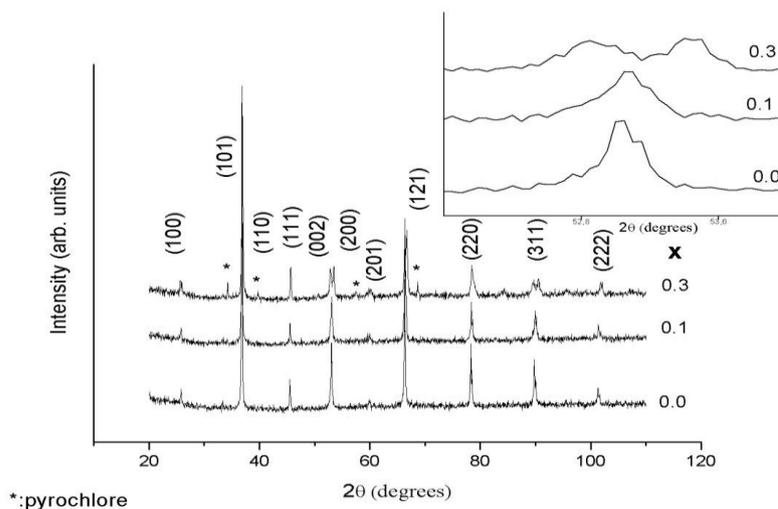


Рисунок 1 - Дифрактограммы твёрдых растворов системы PFT-xPT с $x = 0$; 0,1 и 0,3 (снизу вверх), знак * – линии пирохлора

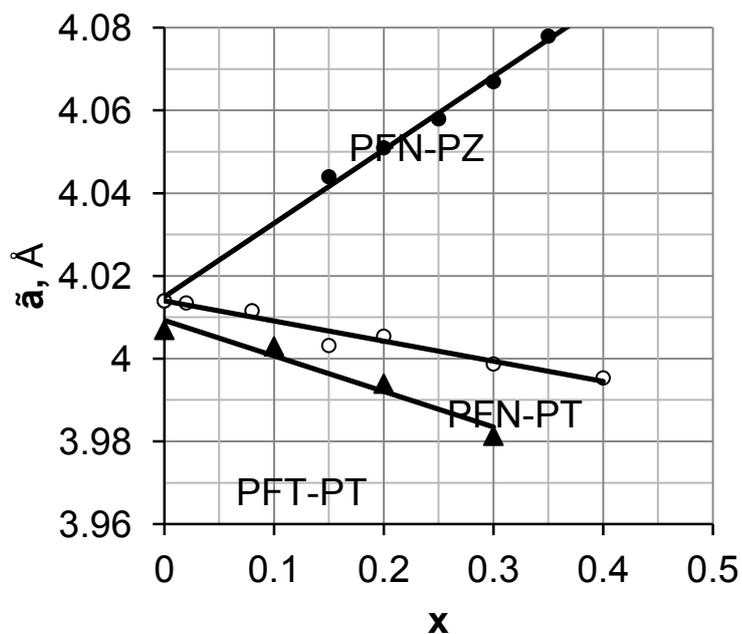


Рисунок 2 – Концентрационные зависимости параметра перовскитовой ячейки \bar{a} при комнатной температуре для ТР систем PFN- x PT; PFN- x PZ и PFT- x PT

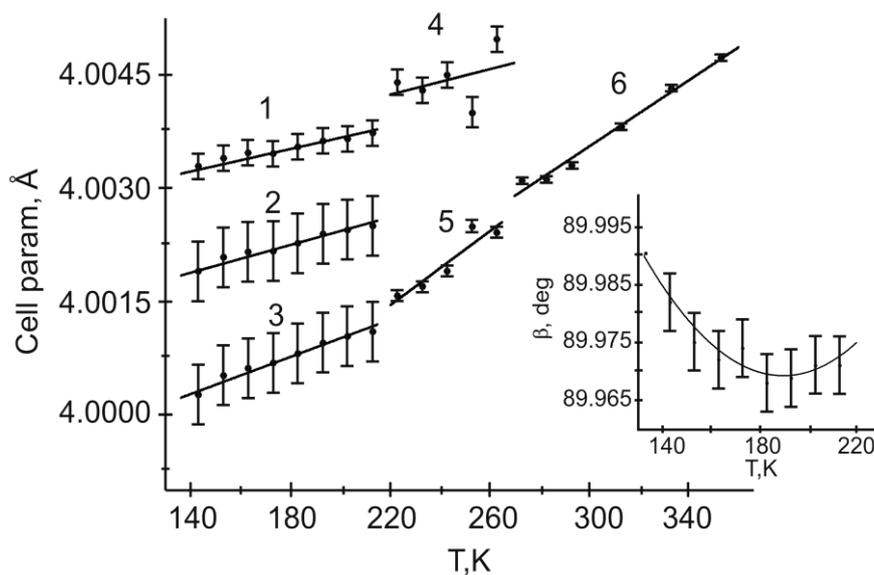


Рисунок 3 - Температурные зависимости параметров ячейки $\text{PbFe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$:
 1 – $c_{\text{МОН}}$; 2 – $a_{\text{МОН}}/\sqrt{2}$; 3 – $b_{\text{МОН}}/\sqrt{2}$; 4 – $c_{\text{тетр}}$; 5 – $a_{\text{тетр}}$; 6 – $a_{\text{куб}}$

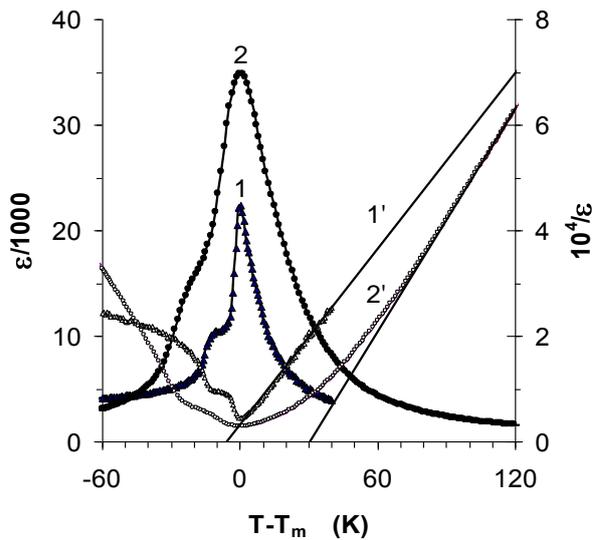


Рисунок 4 - Зависимости диэлектрической проницаемости (кривые 1 и 2) и обратной проницаемости (1' и 2') на приведённой температуре $T - T_m$ для монокристалла PFN (1 и 1') и керамики PFN с добавлением Li (2 и 2')

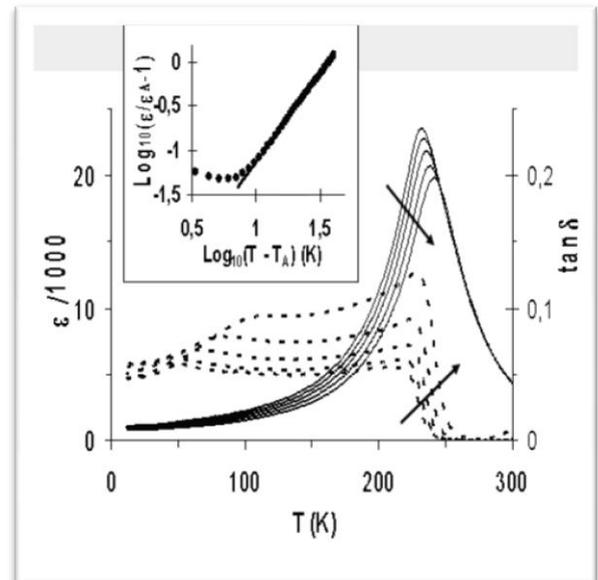


Рисунок 5 - Температурная зависимость диэлектрической проницаемости (сплошные линии) и тангенса угла диэлектрических потерь (прерывистые линии) измеренных на частотах 102, 103, 104, 105 и 106 Гц для керамики с Li. Стрелки указывают увеличение частоты, на вставке - сравнение экспериментальных зависимостей ϵ_{\max} (точки) с расчётными (сплошная линия)

Аномалии на зависимостях $\epsilon(T)$ (рис. 4), соответствующие ФП между тетрагональной и моноклинной (ромбоэдрической) фазами, хорошо видны в монокристаллах PFN и в высокоомной легированной Li керамике PFN, но температура Кюри-Вейсса керамических ТР выше, чем температура T_m максимума $\epsilon(T)$ (см. рис. 4). Такое поведение характерно для сегнетоэлектриков с размытым фазовым переходом. Увеличение T_m с ростом частоты (рис. 5) на зависимостях $\epsilon(T)$ и тангенса угла диэлектрических потерь для керамики PFT с добавлением Li, измеренной на различных частотах, описывается соотношением Фогеля–Фулчера [10], типичным для релаксоров. Температура Фогеля-Фулчера $T_0 = 217$ К близка к температуре ФП из тетрагональной в моноклинную фазу. Другие параметры соотношения Фогеля-Фулчера для керамики PFT - $f^0 = 5 \cdot 10^{11}$ Гц и энергия активации

$E = 0,018$ эВ, очень близки к тем значениям, которые приведены для подобных тройных перовскитов $\text{PbSc}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ [9] и $\text{PbSc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ [11], демонстрирующие спонтанный ФП релаксор - сегнетоэлектрик. При температурах выше T_m , зависимость $\varepsilon(T)$ легированной Li керамики PFT соответствует квадратичному закону [12], типичному для релаксоров и сегнетоэлектриков с размытым фазовым переходом: $\varepsilon_A/\varepsilon = (T - T_A)^2 / 2\delta^2$ с параметрами $T_A = 230$ К, $\varepsilon_A = 2,3 \cdot 10^4$ и $\delta = 26$ К.

Значение $\varepsilon(T)$ и δ для керамики PFT с добавлением Li несколько больше, чем для монокристалла, для которого $\delta = 20$ К. Максимум на $\varepsilon(T)$ для керамики PFT не совпадает с $T_{CT} \approx 270$ К (см. рис. 5), и при $T_{TM} \approx 220$ К не наблюдается аномалия $\varepsilon(T)$. Однако после охлаждения от 250 К до 50 К под полем смещения напряжённостью $E = 5$ кВ появляется ступенька на зависимости $\varepsilon(T)$ при $T \approx 200$ К, и её температура не зависит от частоты (рис. 6). Эта ступенька соответствует температуре ФП из тетрагональной фазы в моноклинную, что подтверждается тем, что температурная зависимость пьезомодуля имеет плато в диапазоне $T = 200 \dots 250$ К (см. рис. 6), что примерно совпадает (см. рис. 3) с диапазоном тетрагональной фазы. Таким образом, ФП PFT из тетрагональной симметрии в моноклинную не является спонтанным ФП релаксор - сегнетоэлектрик, потому что пьезоэлектрический отклик не исчезает выше T_{TM} . Вероятно, что в диапазоне $T = 220 \dots 270$ К обе фазы – тетрагональная и кубическая – сосуществуют, что объясняет наличие размытого максимума $\varepsilon(T)$ между T_{TM} и T_{CT} .

Для систем PFN-хРТ и PFT-хРТ температура T_m увеличивается (рис. 7) с ростом x . Для керамики TP системы PFN-хРТ степень размытия максимума $\varepsilon(T)$ не испытывает значительных изменений с ростом x . Иная ситуация для PFT-хРТ: с ростом x максимум $\varepsilon(T)$ становится острее (рис. 8), а частотный сдвиг ΔT уменьшается (см. рис. 7, б). Для TP PFT-хРТ закон Кюри - Вейсса выполняется при температурах, превышающих T_m на 40...50 К, но экстраполированные температуры Кюри - Вейсса (см. рис. 8), оказываются выше [A4, A10], чем T_m . Подобная картина (см. рис. 4) наблюдается для

керамики PFN с добавлением Li. Добавление PbTiO_3 приводит к уменьшению разности между T_{CW} и T_m . Для керамики TP системы PFN-xPT зависимости $T_{\text{CW}}(x)$ и $T_m(x)$ сходятся [A1-A3] в точке $x \approx 0,1$, а для составов с $x > 0,1$ $T_{\text{CW}} < T_m$ (см. рис. 7, а), как и в сегнетоэлектриках с резким ФП.

Таким образом, допированная атомами Li керамика TP системы PFN-xPT с $x < 0,1$ и все TP системы PFT-xPT, с одной стороны, демонстрируют черты, характерные для обычных сегнетоэлектриков (слегка рассеянный максимум на зависимости $\epsilon(T)$, отсутствие частотного сдвига T_m , структурный ФП вблизи T_m) и, с другой стороны, свойства, характерные для релаксоров и сегнетоэлектриков с размытым ФП (значения ϵ подчиняются квадратичному закону выше T_m , и линейный закон Кюри - Вейсса действует только при температурах, намного выше, чем T_m при $T_{\text{CW}} > T_m$).

Похожее сочетание противоречивых свойств наблюдалось в монокристаллах $0,5\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 - 0,5\text{PbTiO}_3$, где структурный ФП происходит при T_m , нет обычной релаксорной дисперсии и нет частотного сдвига T_m . Тем не менее, релаксорная дисперсия ещё сохраняется в этих кристаллах, и T_m соответствует скорее ФП сегнетоэлектрик-релаксор, а не сегнетоэлектрик-параэлектрик.

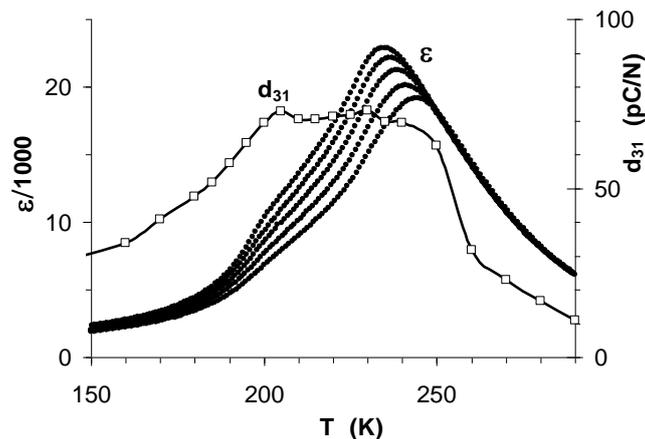


Рисунок 6 - Температурные зависимости пьезомодуля d_{31} и ϵ , измеренные при нагреве без поля после охлаждения под полем напряжённостью $E = 5$ кВ / см на частотах 10^2 , 10^3 , 10^4 , 10^5 и 10^6 Гц для керамики PFT с добавлением Li

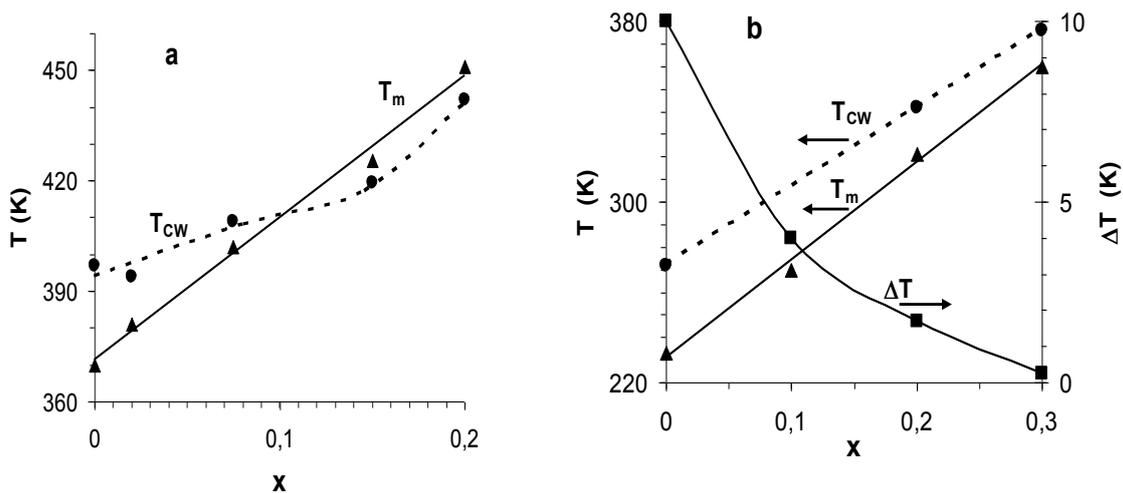


Рисунок 7 - Зависимости от значения x температуры T_m максимума диэлектрической проницаемости, наложенные на зависимость температуры T_{cw} и частотного сдвига ΔT для керамики TP систем PFN- x PT (a) и PFT- x PT (b)

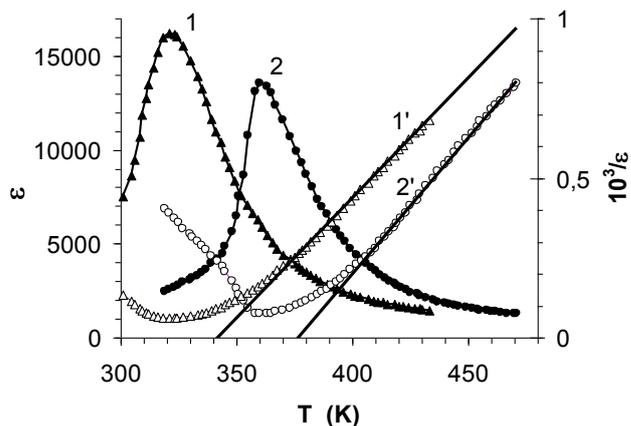
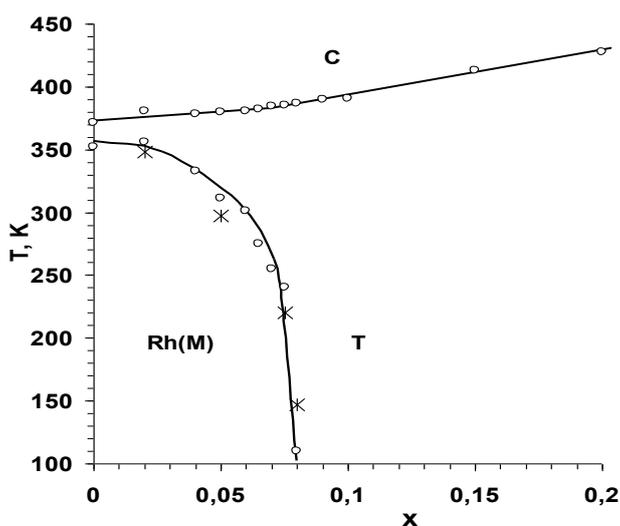


Рисунок 8 - Температурная зависимость диэлектрической проницаемости (кривые 1 и 2) и обратной проницаемости (кривые 1' и 2') измеренные на частоте 1 кГц для образцов керамики PFT - 0,2PT (кривые 1 и 1') и PFT-0.3PT (2 и 2'), допированной Li



Rh(M) - ромбоэдрическая (моноклинная),
T - тетрагональная и
C - кубическая фаза

Рисунок 9 - Фазовая диаграмма x - T системы $(1-x)\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$ по диэлектрическим (кружки) и пьезоэлектрическим (крестики) исследованиям

В области малых концентраций PbTiO_3 при $x < 0,05$ на фазовой диаграмме (x - T) TP системы PFN- x PT (рис. 9), построенной нами в работе [A1] по данным диэлектрических и пьезоэлектрических исследований, зависимость от x температуры ФП сегнетоэлектрик - сегнетоэлектрик сравнительно слабая. В области более высоких значений x скорость уменьшения температуры этого ФП нарастает с увеличением x . Для состава с $x = 0,09$ аномалий температурных зависимостей ϵ и электроупругих свойств, соответствующих этому ФП не наблюдалось до 10 К. В области составов $x = 0,07 \dots 0,08$ наблюдается изменение наклона концентрационной зависимости ФП из тетрагональной фазы в кубическую.

В **четвертом** разделе описываются результаты исследования магнитных ФП и фазовых диаграмм (x , T) TP систем PFN- x PT, PFN- x PZ и PFT- x PT. При комнатной температуре ^{57}Fe спектры Мёссбауэра всех исследованных составов [A3, A4, A8, A11], представляют собой дублеты с квадрупольным расщеплением ~ 0.4 мм/с и с изомерным сдвигом ~ 0.4 мм/с относительно металлического железа, что соответствует ионам Fe^{3+} , находящимся внутри октаэдра в перовскитовой решётке. Этот результат находится в хорошем согласии с данными рентгеновских фотоэлектронных исследований, показывающих для монокристалла и керамики PFN в работе [13] присутствие только трёхвалентного железа в пределах чувствительности метода. При охлаждении ниже T_N , мёссбауэровский спектр превращается из дублета в секстет, как в работе [14], что сопровождается значительным уменьшением величины η интенсивности дублета (рис. 10), нормированного на его значения при 300 К.

Область резкого падения температурной зависимости η позволяет получить T_N из мёссбауэровского эксперимента. Этот метод успешно использовали для определения значения T_N мультиферроиков и в TP на их основе, а полученные результаты находятся в хорошем согласии с результатами измерений традиционными методами, такими как метод измерения намагниченности или магнитной восприимчивости.

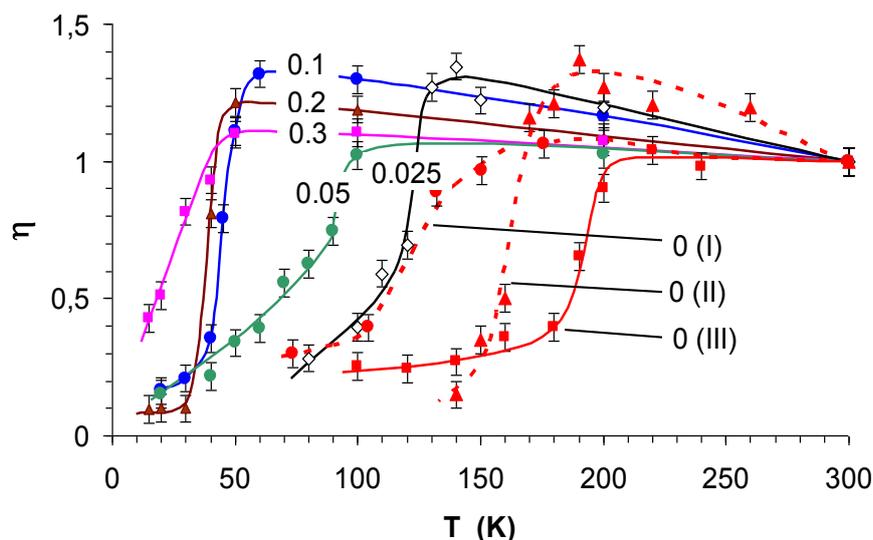


Рисунок 10 - Температурные зависимости η мёссбауэровских спектров, для керамики TP системы PFT-xPT. Числа у кривых - значения x : 0 (I), и 0 (II) - керамика PFT, спечённая при различных T_s ; 0 (III) - порошок PFT

Легирование Li тройных перовскитов $PbB^{3+}_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ [15] стимулирует композиционное упорядочение в них, что может значительно уменьшить значения T_N за счёт уменьшения количества соседних атомов Fe^{3+} вокруг магнитных атомов Fe^{3+} в октаэдрах, а также способствует разбросу значений T_N керамики PFT (см. рис. 10) от температуры спекания, который обусловлен изменением степени кластеризации Fe в решётке. Наибольшая $T_N = 180...190$ К наблюдается для порошка PFT (см. рис. 10, кривая 0(III)). Стоит отметить, что это значение T_N совпадает с температурой, при которой наблюдается минимум $\beta(T)$ для этого же порошка PFT (см. рис. 6, вставка) и небольшие аномалии на температурной зависимости параметров моноклинной ячейки (см. рис. 3, кривые 1 - 3), однако они находятся в пределах погрешности эксперимента. Возможно, что минимум $\beta(T)$ и аномалии параметров ячейки связаны с магнитоупругим взаимодействием, которое, как полагают в работе [16], максимально вблизи T_N . Отметим, что аномалии температурной зависимости параметров ячейки вблизи T_N уже наблюдались в керамике PFN.

В нашей работе [A4] получены зависимости $M(T)$ для керамических TP PFT-xPT с добавлением Li (см. рис. 11), которые оказались похожи на те, что наблюдались [16] для PFN-PT. При нагревании в магнитном поле напряжённостью 1 кЭ, после охлаждения в нулевом поле имеется (см. рис. 11, а) максимум при 16 К, кроме которого есть также «бугорок» при 130 К, соответствующий переходу антиферромагнетик - парамагнетик.

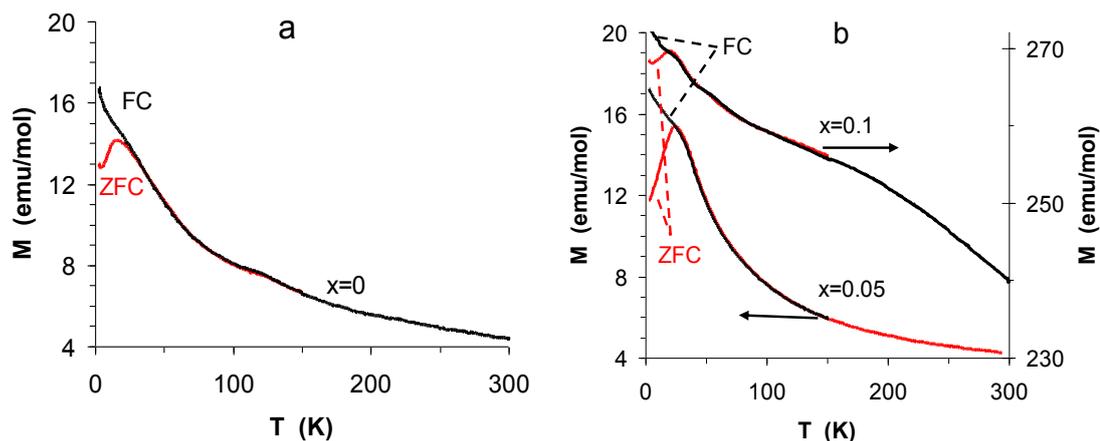


Рисунок 11 - Температурные зависимости намагниченности M , измеренной в магнитном поле 1 кЭ в режимах ZFC и FC для керамики PFT- x PT с добавлением Li с $x = 0$ (а); $x = 0,05$ и $x = 0,1$ (б)

Значения $M(T)$, полученные в режиме охлаждения под полем FC, хорошо совпадает со значениями, измеренными без поля ZFC, за исключением области низких температур, где кривая FC не показывает максимума. Такая разница между кривыми $M(T)$, измеренными в режимах ZFC и FC, характерна для состояния спинового стекла. Для составов с $x \geq 0,05$ наблюдается только низкотемпературный максимум $M(T)$, измеренной нами в работе [A4] в режиме без поля (см. рис. 11, б). Это типично для ТР мультиферроиков, где маленький бугорок, соответствующий T_N , расплывается и, наконец, исчезает при увеличении концентрации немагнитного компонента. Например, в керамике PFN- x PT такой бугорок, соответствующий T_N , наблюдается в работе [16] только для составов с $x \leq 0,04$. Однако аномалии $\eta(T)$ хорошо видны [A3, A11] для всех исследованных ТР PFN- x PT и PFT- x PT. Состав с $x = 0,1$ демонстрирует необычно высокие значения M , которые более, чем на порядок выше (рис. других ТР, и его кривые $M(T)$ были гораздо более размыты (рис.12), чем у других ТР.

Кроме того, ТР состава PFT-0,1PT демонстрирует петли магнитного гистерезиса $M(H)$ даже при комнатной температуре, хотя примеси пироклорной фазы в нём нет (см. рис. 1). Мы полагаем, что такое необычное поведение обусловлено наличием в образце PFT- x PT с $x = 0,1$ небольшого количества ферро- или ферромагнитной примеси, предположительно

$\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$. В то же время магнитные свойства у состава с $x = 0,2$, где содержание пирохлора велико, магнитные петли при комнатной температуре отсутствуют. Это позволило сформулировать *второе* научное положение.

В составах PFT- x PT температурные максимумы T_g на зависимостях магнитной восприимчивости $M(T)$ сначала возрастают с ростом x (рис. 12), но при больших значениях x – уменьшаются. Аналогичное повышение T_g наблюдалось ранее в керамике в TP PFN- x PT со значениями $x < 0,1$, что было связано с незначительным снижением параметра решётки a (см. рис. 2) и последующим увеличением степени магнитного взаимодействия. Однако подобный характер зависимости T_g от x наблюдалось в системе TP системы PFN- x PZ, где параметр решётки увеличивается ростом x . Поэтому мы сформулировали *первое* научное положение, выносимое на защиту. В работах [A4, A11] мы полагаем, что наблюдаемое увеличение T_g в обеих системах твёрдых растворов систем PFN- x PT и PFT- x PT является результатом увеличения среднего размера участвующих в перколяционном процессе магнитного взаимодействия кластеров с ростом x .

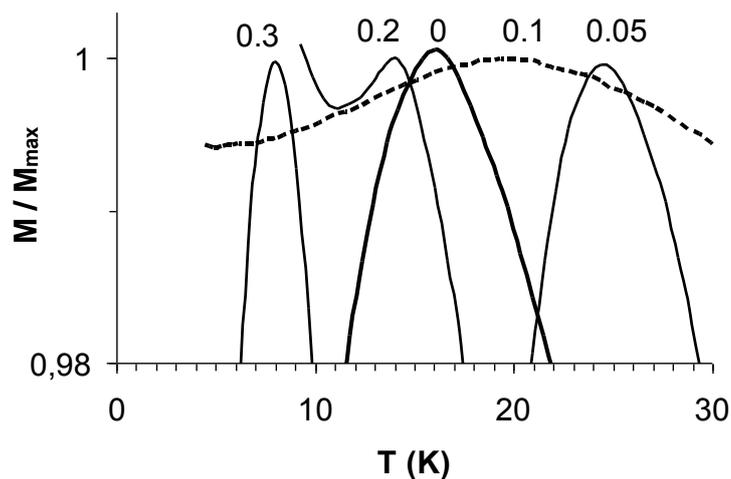


Рисунок 12 - Температурные зависимости намагниченности M , нормированной на максимальное значение M_{\max} для керамики TP с добавлением Li системы PFT- x PT. Измерения проводились в магнитном поле 1 кЭ в режиме ZFC. Числа у кривых соответствуют значениям x

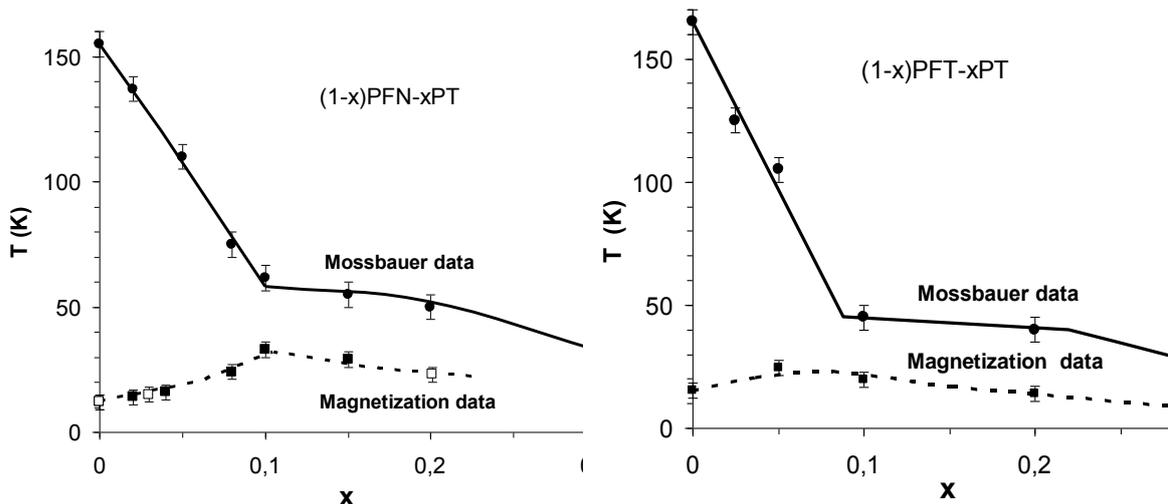


Рисунок 13 - Концентрационные зависимости температур аномалии $\eta(T)$ (закрашенные кружки, сплошные линии) и максимума зависимости $M(T)$ в режиме ZFC (квадратики, штриховые линии) для керамики PFN-xPT и PFT-xPT. Данные по $M(T)$ для керамики (закрашенные квадратики) и монокристаллов (незакрашенные квадратики) PFN-xPT взяты из литературы

Совершенно аналогичные зависимости температуры магнитного перехода от концентрации были получены [A14, A15] и для TP систем $(1-x)\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3-x\text{Pb}_5M^{3+}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ (M^{3+} - Mn, Cr, Sc, In), в которых магнитные и немагнитные трёхвалентные ионы непосредственно замещают ионы Fe^{3+} . Сходный характер изменения температур магнитного фазового перехода при введении как магнитных так и немагнитных ионов позволил сформулировать *третье* научное положение, выносимое на защиту.

В **пятом** разделе описана механоактивация исходной смеси оксидов перед спеканием керамики PFT предпринятая нами [A8, A9] для того, чтобы попытаться изменить температуру его магнитного перехода. И это удалось: температуру повысили после обжига при температуре 973 К более, чем на 70 град. Тем не менее, при повышении температуры обжига кластеры восстанавливались и температура Нееля понижалась. Таким образом, был сформулировано *четвёртое* научное положение, выносимое на защиту.

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

1. Определены температуры магнитных фазовых переходов составов твёрдых растворов PFN-PT и PFT-PT методом Мёссбауэра в сильно

разбавленных РТ магнитных подрешётках при концентрациях магнитного иона, не позволяющих использовать метод намагниченности.

2. При разбавлении титаном подрешётки B в PFN температура Кюри твердых растворов PFN-РТ повышается, но падает температура фазового перехода сегнетоэлектрик - сегнетоэлектрик, а при концентрации $x \sim 9\%$ РТ этот переход перестаёт существовать. Наблюдается снижение температуры магнитного перехода до концентрации РТ 10% что соответствует расчётному порогу перколяции по вторым магнитным соседям для данных составов, после чего температура магнитного перехода остаётся практически неизменной.

3. У составов как PFN, так и PFT наблюдается по два магнитных перехода (антиферромагнитный и спин-стекольный), при частичном замещении атомов Fe и Nb или Fe и Ta атомами Ti наблюдается увеличение температуры спин - стекольного перехода до концентрации $x \sim 10\%$, после чего его температура изменяется сравнительно слабо при дальнейшем увеличении x .

4. Магнитные петли гистерезиса и магнитная фаза, обнаруженные ранее в соединениях PFN и PFT при комнатной температуре, объясняются наличием в них магнитной примеси. На рентгеновских и мёссбауэровских спектрах объёмного образца этой примеси не видно, по-видимому, из-за её малости, однако она даёт значительный вклад в магнитную восприимчивость. Тем не менее, в дифрактограммах поверхностного слоя нешлифованных образцов PFN такая примесь обнаруживается.

5. Тетрагональные составы системы $PbFeNbO_3 - PbTiO_3$, близкие к морфотропной фазовой границе обладают более высокими значениями пьезоэлектрических характеристик при криотемпературах.

6. У составов PFN и PFT нет дальнего порядка, но есть ближний, в следствие чего температура Нееля T_N находится посередине расчётного диапазона между полным упорядочением при $T = 300$ К и полным

беспорядком $T = 0$ К – по-видимому, в них образуются микроскопические области упорядочения Fe и Ta или Fe и Nb, происходит кластеризация.

7. Для твёрдых растворов систем $(1-x)\text{PbFe}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$; $(1-x)\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$; $(1-x)\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3-x\text{PbZrO}_3$ и $(1-x)\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3-x\text{PbSc}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$ с малыми концентрациями магнитного атома Fe^{III} , когда слабая аномалия намагниченности, соответствующая температуре антиферромагнитного фазового перехода, не наблюдается, температуру Нееля можно определить методом мёссбауэровской спектроскопии.

8. Температуру Нееля керамики $\text{PbFe}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_3$ можно значительно, на 50...70 К увеличить, используя для её приготовления высокоэнергетическую механоактивацию.

9. Скорость понижения температуры Нееля в PFN при разбавлении подрешётки Fe практически не зависит от того, магнитный или немагнитный катион разбавляет эту подрешётку.

10. Появление ферро- или ферримагнитных свойств у керамики соединения PFT и твёрдых растворов PFT-хРТ не связано с наличием примеси пирохлорной фазы, как предполагали ранее.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cheong, S.W. /S.W. Cheong, M. Mostovoy //Nat. Mater.- 2007 – V. 6. – P. 13.
2. Ramesh, R. / R. Ramesh, N.A..Spaldin //Nat. Mater. – 2007 – V. 6 – P. 21.
3. Eerenstein, W. / W. Eerenstein, N.D. Mathur, J.F. Scott //Nature. - 2006. – V. 442. – P. 759.
4. Hill, N.A. / N.A. Hill // J. Phys. Chem. B – 2000. – V. 104. – P. 6694.
5. Scott, J. F. Data Storage: Multiferroic memories/J.F. Scott// Nature Materials. - 2007. - V.6. -P. 256-257.
6. Chen I.W. /Chen I.W. //J. Phys. Chem. Solids. - 2000. – V. 61 – P. 197.
7. Gilleo, M.A. Superexchange interaction in ferrimagnetic garnets and spinels which contain randomly incomplete linkages/ M.A. Gilleo// J. Phys. Chem. Solids. - 1960.- V.13. -P. 33-39.
8. Lampis, N. /N. Lampis, C. Franchini, G. Satta, A. Geddo-Lehmann, S. Massidda // Phys. Rev. B. - 2004. – V. 69. –P. 064412.
9. Chu, F.//F. Chu, N. Setter, A.K. Tagantsev. //J. Appl. Phys. – 1993.- V. 74.- P. 5129 – 51....
10. Sitalo, E.I. /E.I. Sitalo, E.I. I.P. Raevski, A.G. Lutokhin, **A.V. Blazhevich**, S.P. Kubrin, S.I. Raevskaya, Y.N. Zakharov, M.A. Malitskaya, V.V. Titov, I.N. Zakharchenko, //IEEE Trans. Ultrason.Ferroelect. Freq. Contr. -2011. – V. 58. – P. 1914- 1919.

11. Bokov, A.A./A.A. Bokov, Y.-H. Bing, W. Chen, Z.-G. Ye, S.A. Bogatina, I.P. Raevski, S.I. Raevskaya, E.V. Sahkar //Phys. Rev. B – 2003 – V. 68. - P. 052102.
12. Cho, S.Y. Dielectric, ferroelectric and ferromagnetic properties of $0,8\text{PbFe}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_3-0,2\text{PbTiO}_3$./S.Y. Cho, J.S. Kim, M.S. Jang //J. Electroceram. 2006 –V. 16. - P. 369- 375.
13. Kozakov, A.T. X-ray photoelectron study of the valence state of iron in iron-containing single-crystal (BiFeO_3 , $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$) and ceramic ($\text{Ba Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$) multiferroics. / A.T. Kozakov, A.G. Kochur, K.A. Googlev, A.V. Nikolsky, I.P. Raevski, V.G. Smotrakov, V.V. Yeremkin//J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena. - 2011.- V. 184. - P. 16-23.
14. Raevski, I.P..... / I.P. Raevski, S.P. Kubrin, S.I. Raevskaya, V.V. Titov, D.A. Sarychev, M.A. Malitskaya, I.N. Zakharchenko I.N., and S.A. Prosandeev //Phys. Rev. B. - 2009. - V. 80, P. 024108(1-9).
15. Bokov, A.A. Composition ordering and phase transitions in $\text{PbYb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ /Bokov A.A., Shonov V.Yu., Rayevsky I.P., Gagarina E.S., Kupriyanov M.F.// J. Phys. Condens. Matter. 1993. – V. 5, P. 5491- 5504.
16. Singh, S.P. Evidence for monoclinic crystal structure and negative thermal expansion below magnetic transition temperature in $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3)$./ S.P. Singh, D. Pandey S. Yoon, S. Baik, N. Shin //Appl. Phys. Lett. -2007. – V. 90. – P. 242915().
17. Campbell, I.A. Spin glasses and reentrant alloys. / I.A. Campbell //Hyperfine Interactions. 1986. – V. 27. – P. 15- 22.
18. Albanese, G.... / G. Albanese, B.E. Watts, F. Leccabue, S. Diaz Castanon //J. Magn. Magn. Mater. – 1998. – V. 184. – P. 337-.347.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА

- A1. Sitalo, E.I. Dielectric and piezoelectric properties of $\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3-\text{PbTiO}_3$ 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 Trans. on Ultrason., Ferroelect. and Freq. Control. – 2011. - V.58, Issue 9. - P. 1914 – 1919.
- A2. Sitalo, E.I. Piezoelectric properties of $\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3-\text{PbTiO}_3$ 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.
- A3. I.P. Raevski, Dielectric and Mossbauer studies of ferroelectric and magnetic phase transitions in *A*-site and *B*-site substituted sultiferroic $\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$. /I.P. Raevski, S.P. Kubrin, S.I. Raevskaya, S.A. Prosandeev, M.A. Malitskaya, V.V. Titov, D.A. Sarychev, **A.V. Blazhevich**, and I.N. Zakharchenko // IEEE Trans. Ultrason. Ferroelect. Freq. Contr. - 2012. - V.59, Issue 9. - P. 1872-1878.
- A4. Raevski, I.P. Studies of ferroelectric and magnetic phase transitions in multiferroic $\text{PbFe}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$ solid solution ceramics./I.P. Raevski, V.V. Titov, M.A.Malitskaya, E.V. Eremin, S.P. Kubrin, **A.V. Blazhevich**, H. Chen, C.-C. Chou, S.I.Raevskaya, I.N. Zakharchenko, D.A. Sarychev, S.I. Shevtsova.// J. Materials Science. - 2014. - V. 49, Issue 18. - P. 6459 - 6466. (DOI:10.1007/s10853-014-8376-z (IF=2,305).

A5. **Блажевич, А.В.** Электрофизические свойства и спектры комбинационного рассеяния света сегнетокерамики $(1-x)\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ /Блажевич, А.В., Н.С.Дружинина, Ю.И. Юзюк, И.П. Раевский, Е.И. Ситало, И.Н.Захарченко, С.И.Раевская, С.П. Кубрин, М.А.Малицкая, В.В. Титов. // Труды Междунар. Российско-Украинского сем. «Аномальные свойства твёрдых растворов из морфотропной области многокомпонентных оксидов, содержащих 3d-металлы». Ростов н/Д: Изд-во СКНЦ ВШ ЮФУ АПСН, 2011. - С.145-148.

A6. **Блажевич, А.В.** Пьезоэлектрические и диэлектрические свойства сегнетокерамики $(1-x)\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$, модифицированной литием./ А.В. Блажевич, Е.И. Ситало, И.П. Раевский, Ю.Н.Захаров, А.Г. Лутохин, С.И.Раевская, М.А.Малицкая, И.Н.Захарченко, С.П. Кубрин // Мат. X Междунар. науч.– техн. конф. «Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения.- 2011, Москва / Под ред. чл.-корр. РАН А.С. Сигова. – М.: МГТУ МИРЭА – ИРЭ РАН, 2011, часть 2. - С.92-95.

A7. **Blazhevich, A. V.** Ferroelectric and Magnetic Phase Transitions in Multiferroic $\text{PbFe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ Solid Solutions. /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. //Proc. Internat. Symp. “Applications of Ferroelectrics held jointly with 2012 Europ. Conf. on the Applications of Polar Dielectrics and 2012 Intern. Symp. Piezoresponse Force Microscopy and Nanoscale Phenomena in Polar Materials 2012 , Aveiro, Portugal. - P.1-4. DOI: 10.1109/ISAF.2012.6297783.

A8. Raevski, I.P. 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. /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 - 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.-350p. (ISBN:978-3319037486. DOI10.1007/978-3-319-03749-3_9).P.109-120.

A9. Gusev, AA Dielectric and Mossbauer Studies of $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$ Multiferroic Ceramics Sintered from Mechanoactivated Powders. / Gusev, AA, SI Raevskaya, VV Titov, EG Avvakumov, VP Isupov, IP Raevski, H Chen, C-C Chou, SP Kubrin, SV Titov, M.A. Malitskaya, **A.V. Blazhevich**, D.A. Sarychev, V.V. Stashenko, SI Shevtsova., Ferroelectrics. - 2015. – V. 475. Issue 1. – P. 41 – 51.

A10. Raevskaya, SI 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. /SI Raevskaya, VV Titov, IP Raevski, AG Lutokhin, Yu N Zakharov, V Yu Shonov, **AV Blazhevich**, EI Sitalo, H Chen, C-C Chou, SA Kovrigina, MA Malitskaya //Ferroelectrics. 2015. – V. 475. - Issue 1, 31 - 40

A11. Raevski, IP Comparative Studies of ferroelectric and magnetic phase transitions in $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3\text{-PbMO}_3$ (M - Ti, Zr) multiferroic solid solutions. /IP Raevski, VV Titov, VV Laguta, M Marysko, SP Kubrin, H Chen, C-C Chou, **AV Blazhevich**, SI Raevskaya, DA Sarychev, TA Minasyan, LA Pustovaya, IN Zakharchenko, MA Malitskaya //Ferroelectrics. – 2015. – V. 475, Issue 1, P. 20 - 30.

A12. Raevski, I.P. Studies of ferroelectric and magnetic phase transitions in multiferroic $\text{PbFe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$. /IP Raevski, MS Molokeev, SV Misyul, EV Eremin, **AV Blazhevich**, SP Kubrin, DA Sarychev, VV Titov, H Chen, C-C Chou, SI Raevskaya, MA Malitskaya.//Ferroelectrics. 2015. – V. 475, Issue 1. – P. 52 - 60.

A13. 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 $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$. In: 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. - P. 225 - 232

A14. S.I. Raevskaya, S.P. Kubrin, V.V. Titov, H. Chen, C.-C. Chou, M.A. Malitskaya, I. P. Raevski, **A.V. Blazhevich**, D.A. Sarychev, I.N. Zakharchenko. Effect of Mn- and Cr - Doping on Ferroelectric and Magnetic Phase Transitions in Multiferroic $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$. // Abstracts of the International Conference "Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications" (PHENMA 2016), July 19-22, 2016. Surabaya, Indonesia. P. 210.

A15. I.P. Raevski, S.P. Kubrin, A.V. Pushkarev, N.M. Olekhovich, C.-C. Chou, Yu.V. Radyush, S.I. Raevskaya, H. Chen, V.V. Titov, M.A. Malitskaya, S.A. Prosandeev, **A.V. Blazhevich**, D.A. Sarychev, I.N. Zakharchenko. The effect of magnetic and non-magnetic trivalent ions substitutions for Fe in $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ on its magnetic phase transition temperature // Abstracts of the Second International Workshop “Modern nanotechnologies -2016” (IWMN-2016). August 27–29, 2016. Ekaterinburg, Russia. P. 12.