

АНДРЮШИН Константин Петрович

**ЭВОЛЮЦИЯ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ И
МАКРООТКЛИКОВ СЕГНЕТОАКТИВНЫХ ТВЕРДЫХ
РАСТВОРОВ n -КОМПОНЕНТНЫХ ($n=2...6$) СИСТЕМ
НА ОСНОВЕ ЦИРКОНАТА - ТИТАНАТА СВИНЦА
И БЕССВИНЦОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ**

Специальность:

1.3.8. Физика конденсированного состояния

Автореферат

*диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук*

Ростов-на-Дону - 2023

Работа выполнена в отделе интеллектуальных материалов и нанотехнологий Научно-исследовательского института физики Южного федерального университета

Научный консультант:

доктор физико-математических наук, профессор
Резниченко Лариса Андреевна
(Южный федеральный университет, НИИ физики, отдел интеллектуальных материалов и нанотехнологий, заведующий)

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук, профессор
Исаев Владислав Андреевич
(Кубанский государственный университет, кафедра «Теоретическая физика и компьютерные технологии», профессор)

доктор физико-математических наук, профессор
Малышкина Ольга Витальевна
(Тверской государственной университет, кафедра «Компьютерная безопасность и математические методы управления», профессор)

доктор химических наук, доцент
Винник Денис Александрович
(Южно-Уральский государственный университет, кафедра «Материаловедение и физико-химия материалов», заведующий)

Защита диссертации состоится **27 сентября 2023** года в **15.00** часов на заседании диссертационного совета **ЮФУ801.01.06** по физико-математическим наукам (специальности **1.3.8.** Физика конденсированного состояния и **1.3.20.** Кристаллография, физика кристаллов) в здании Научно-исследовательского института физики Южного федерального университета по адресу: 344090, г. Ростов-на-Дону, просп. Стачки, 194, ауд. 411.

С диссертацией можно ознакомиться в Зональной научной библиотеке им Ю.А. Жданова Южного федерального университета по адресу: 344090, г. Ростов-на-Дону, ул. Р. Зорге, 21Ж и на официальном сайте Южного федерального университета: <https://hub.sfedu.ru/diss/show/1311698/>.

Отзывы на автореферат (в нем укажите дату, свои фамилию, имя, отчество полностью, ученую степень со специальностью и звание, организацию, подразделение, должность, адрес, телефон, e-mail, свое согласие на обработку персональных данных) с обязательной нумерацией страниц) в двух экземплярах, с заверенной подписью рецензента и печатью организации, просим направлять Гегузиной Г.А., ученому секретарю диссертационного совета ЮФУ801.01.06 при НИИ физики Южного федерального университета, по адресу: 344090, г. Ростов-на-Дону, просп. Стачки, 194, НИИ Физики ЮФУ, а также в формате pdf – на e-mail geguzina@sfedu.ru.

Автореферат разослан

_____июля 2023 года

Ученый секретарь диссертационного совета ЮФУ801.01.06
при НИИ физики ЮФУ

Гегузина Галина Александровна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Стремление к универсальности наукоемкой продукции приводит к необходимости совмещения в одной химической композиции нескольких разнородных опций. Кроме того, становится очевидным, что возможности создания новых функциональных материалов исчерпаны из-за практически полного использования существующих химических основ и способов их получения, а разнообразия опций невозможно достигнуть в рамках монообъектов. Это заставляет переходить к гетерогенным мезоскопически неоднородным средам, прежде всего, к многокомпонентным системам (МС), сочетающим разные макросвойства и обладающим другими достоинствами, ранее не реализуемыми.

С ростом числа компонентов, n , ($n=2\dots 6$), расширяются области составов с оптимальными для различных применений сочетаниями характеристик, возрастает разнообразие опций сегнетоактивных твердых растворов (ТР) – основ промышленно востребованных материалов, улучшаются важнейшие электрофизические показатели. Все это свидетельствует о значительных преимуществах МС перед составляющими их более простыми композициями [1-5], которые, к тому же, могут обладать принципиально отличающимися свойствами. Именно к ним в последнее время приковано внимание исследователей, в том числе, и нас, в связи с возможностью формирования новой совокупности параметров, сочетающей разнородную функциональность макрооткликов базовых композиций

Среди прочих перспективны МС, включающие сегнетоактивные ТР на основе цирконата-титаната свинца (ЦТС), (другие обозначения PZT или $Pb(Zr,Ti)O_3$) и ниобаты щелочных металлов (НЩМ), для которых характерны, соответственно, либо высокие диэлектрическая проницаемость и пьезокоэффициенты (Pb-содержащие ТР), либо низкие диэлектрические проницаемости и высокие скорости звука на фоне более чем в два раза меньшего удельного веса (бессвинцовые ниобатные композиции), что обеспечивает применимость первых в низкочастотных устройствах, а вторых – в СВЧ-технике, а также в устройствах, где весовые характеристики являются решающими. Сочетание этих базовых основ может обеспечить их применимость в комбинированных аппаратных комплексах, работающих в достаточно широких эксплуатационных частотных диапазонах. Однако, несмотря на практическую привлекательность, такие n -компонентные среды не нашли широкого применения ни в реальном секторе отечественной экономики, ни в масштабах промышленных производств других стран. Во многом это связано с их недостаточной изученностью, обусловленной, в том числе, затруднённой изготовлением в различных твердотельных состояниях из-за кристаллофизических особенностей составляющих

элементов, соединений, ТР, а также специфики взаимодействий исходных веществ в процессе технологического передела.

Вышесказанное определяет **актуальность** темы диссертации, посвященной установлению закономерностей эволюции фазовых диаграмм состояния и макрооткликов ТР n - компонентных ($n = 2 \dots 6$) систем на основе ЦТС и бессвинцовых композиций, при их легировании и/или введении новых сегнетоактивных компонентов, что и стало **целью** настоящей работы.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **основные задачи**:

- на основе анализа современного состояния проблемы по выбранной теме, информации об актуальных мировых направлениях и тенденциях, а также основных научных конкурентах разработать и реализовать концепцию достижения поставленной цели;
- опираясь на результаты обзора библиографических и патентных сведений, мотивированно выбрать объекты исследования, перспективные как в научном, так и в практическом плане;
- рассмотреть возможные варианты физических подходов к проблеме приготовления выбранных объектов и определить рациональные условия их формирования с различной твердотельной архитектурой: дисперсно-кристаллические порошки, керамика, монокристаллы, тонкие пленки;
- изготовить экспериментальные образцы выбранных составов необходимых топологии и твердотельных состояний;
- осуществить полную диагностику их кристаллической и доменной структур, зёрненного строения, диэлектрических, пьезоэлектрических, упругих, теплофизических, деформационных, люминесцентных и других свойств в широком диапазоне внешних воздействий;
- построить фазовые диаграммы состояний изученных систем ТР (сегнето/антисегнетоэлектрических, мультиферроидных), выявить в них локализацию фаз, фазовых состояний, областей их сосуществования, морфотропных переходов, элементов кластеризации структуры;
- раскрыть механизмы возникновения структурных неустойчивостей в изученных ТР и дать описание их физических свойств в окрестности особых точек на фазовых диаграммах систем;
- установить закономерности изменения внутренней структуры (кристаллической, доменной, зеренной, дефектной) и макрооткликов объектов при вариациях термодинамической предыстории и на этой основе оптимизировать условия приготовления экспериментальных образцов;

- выявить взаимосвязь макросвойств объектов с параметрами внутренней структуры, мезоскопическими неоднородностями и установить возможность управления электрическими и другими свойствами объектов путем изменения упомянутых выше несовершенств структуры;
- изучить эволюцию фазовых диаграмм состояния и макрооткликов в системах на основе ЦТС и бессвинцовых композиций при их усложнении легированием и/или введением новых сегнетоактивных компонент; сформулировать рекомендации по выбору отвечающего целевым задачам числа компонентов и элементного состава композиций;
- на основе полученных результатов разработать способы получения сегнетопьезоэлектрических материалов (СПМ), включающие, в том числе, технологические регламенты и последовательности операций на каждой стадии технологического процесса, адаптированные к конкретным базовым композициям и обеспечивающие оптимальность их целевых свойств.

Объекты исследования и их твердотельные состояния:

- керамики:

- $(\text{Pb}_{1-\alpha_1-\alpha_2}\text{Sr}_{\alpha_1}\text{Ba}_{\alpha_2})\text{TiO}_3$, с соотношением щелочноземельных элементов (ЩЗЭ) Sr и Ba, удовлетворяющим формуле $\alpha_1 R_{\text{Sr}}^3 + \alpha_2 R_{\text{Ba}}^3 = (\alpha_1 + \alpha_2) R_{\text{Pb}}^3$; $0.02 \leq \alpha_1 \leq 0.36$, $0.0073 \leq \alpha_2 \leq 0.1339$;
- $(1-x)\text{PbZrO}_3-x\text{PbTiO}_3$ ($0.00 \leq x \leq 0.12$, $0.30 \leq x \leq 0.36$, $0.37 \leq x \leq 0.42$, $0.52 \leq x \leq 0.57$ - $\Delta x=0.01$; $0.42 < x < 0.52$ - $\Delta x=0.005$; $0.60 < x < 1.0$ - $\Delta x=0.025$);
- $(1-x)\text{Pb}(\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})\text{O}_3-x/2\text{CdNb}_2\text{O}_6$ с $x=0.025 \dots 0.100$, $\Delta x=0.025$;
- $(1-x-y)\text{NaNbO}_3 - x\text{KNbO}_3 - y/2\text{CdNb}_2\text{O}_6$ ($y = 0.05 \dots 0.30$, $x = 0.05 \dots 0.65$, $\Delta x = 0.05$, $\Delta y = 0.05$; $y = 0.025 \dots 0.150$, $x=0.45$, $\Delta y = 0.025$);
- $(1-x)(\text{Na}_{0.9}\text{K}_{0.05}\text{Cd}_{0.025}\text{Nb})\text{PЗЭ}_x\text{O}_{3-\delta}$ (PЗЭ = La, Pr, Tb, Dy или Ho) с $x = 0.05$, $\delta=0.075$;
- $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-x\text{Pb}(\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})\text{O}_3$ ($0.0 \leq x \leq 0.2$; $\Delta x = 0.1$; $0.25 \leq x \leq 0.85$; $\Delta x = 0.05$);
- $(\text{Pb}_{1-\alpha_1-\alpha_2}\text{Sr}_{\alpha_1}\text{Ba}_{\alpha_2}) [\text{Ti}_x\text{Zr}_y\langle(\text{Nb}_{2/3}\text{Zn}_{1/3})(\text{Nb}_{2/3}\text{Mg}_{1/3})\rangle_{1-x-y}]\text{O}_3$ вида PZT-PZN-PMN, где $\alpha_1=0.02 \dots 0.12$, $\Delta\alpha_1=0.02$, $\alpha_2= 0.0073 \dots 0.045$, $x = 0.395 \dots 0.42$, $y = 0.412 \dots 0.437$;
- $(1-x) (\text{Na}_{0.875}\text{Li}_{0.125})\text{NbO}_3 - x\text{Pb}(\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})\text{O}_3$ ($\Delta x = 0.05$ в интервалах $0.0 < x \leq 0.20$ и $0.9 < x \leq 1.0$; $\Delta x=0.1$ в интервале $0.20 < x \leq 0.70$; $\Delta x = 0.025$ в интервале $0.70 < x \leq 0.90$);
- $(1-x)((\text{Na}_{0.5}, \text{K}_{0.5})\text{NbO}_3- \text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}, \text{Ti}_{0.5})\text{O}_3)-x/2\text{CdNb}_2\text{O}_6$ с $x = 0.0 \dots 0.075$, $\Delta x = 0.025$;

➤ $(1-y-a-z)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3) - y\text{LiNbO}_3 - a/2\text{CdNb}_2\text{O}_6 - z\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ где $y = 0.05 \dots 0.10$, $a = 0.025 \dots 0.05$, $0.15 \leq z < 0.5$;

➤ ряд функциональных материалов на основе системы ЦТС [1]: высокочувствительные ПКР-1 и ПКР-37, а также ПКР-13 и ПКР-80 с высокой стабильностью резонансной частоты;

• **дисперсно- кристаллические порошки:** все вышеперечисленные объекты в виде шихт, синтезированных порошков, измельченных поликристаллов;

• **монокристаллы:** ТР системы $(1-x)\text{PbZrO}_3 - x\text{PbTiO}_3$ с $x = 0.00, 0.09, 0.30, 1.00$;

• **тонкие пленки:** материал типа ПКР-13.

Научная новизна полученных результатов определяется тем, что в ходе выполнения диссертационного исследования *впервые*:

- разработаны оптимальные условия приготовления, то есть методы и технологические регламенты, адаптированные к конкретным композициям, и получены практически беспримесные, трещиностойкие образцы объектов исследования в различных твердотельных состояниях;
- осуществлена диагностика их кристаллической и доменной структур, зёрненного строения, диэлектрических, пьезоэлектрических, упругих, теплофизических, деформационных, люминесцентных и некоторых других макрооткликов в широком диапазоне внешних воздействий с использованием комплекса независимых взаимодополняемых экспериментальных методов и методик исследования физических свойств объектов;
- построены фазовые диаграммы состояний изученных систем ТР, выявлена в них локализация фаз, фазовых состояний, областей их сосуществования, морфотропных переходов, элементов кластеризации структуры; раскрыты механизмы формирования структурных неустойчивостей различной природы и дано описание особенностей физических свойств ТР в окрестности особых точек на фазовых диаграммах систем;
- установлены закономерности трансформации внутренней структуры объектов и их макрооткликов при взаимодействии различных типов пространственных неоднородностей, как имеющих в предшествующих фазах, так и возникающих в процессе усложнения элементного состава ТР; детально изучен генезис дефектной ситуации, связанной с аниондефицитной нестехиометричностью объектов, и установлена возможность целенаправленного её варьирования, в том числе, путем изменения термодинамической предыстории;
- разработаны научно-обоснованные критерии целенаправленного моделирования и управления физическими свойствами выбранных объектов, методология поиска и атомарно-молекулярного дизайна перспективных композиций и способов их конструирования с различной твердотельной архитектурой и созданы физические основы получения функциональных, в том числе, экологически чистых материалов

с заданными свойствами для различных применений в практике и доказано их соответствие требованиям патентоспособности “изобретательский уровень” и “промышленная применимость”, что позволило осуществить патентование разработанных материалов и способов их получения, реализованное в ряде охранных документов.

Практическая значимость основных результатов. На основе установленных в исследуемых объектах корреляционных связей «элементный состав - кристаллическая, доменная, зёрненная, дефектная структуры – диэлектрические, пьезоэлектрические, упругие, механические свойства – области применения в реальном секторе экономики» **созданы** новые высокоэффективные **материалы и способы** их конструирования (технологии), защищенные охранными документами. При этом автор для изучения закономерностей этих взаимосвязей разработал новые компьютерные программы, базы данных и измерительные стенды, зарегистрированные в соответствующих органах.

Созданные материалы, технологии, программные продукты представлены на нескольких Международных и Межрегиональных выставках, конкурсах, в том числе, на Международной выставке научно-технической продукции «Национальная безопасность» (Москва, 2007), где получена Золотая медаль и диплом за разработку серии экологически безопасных, высокотемпературных, бессвинцовых сегнето- и пьезоэлектрических материалов.

Основные научные положения, выносимые на защиту

1. Модифицирование керамического PbTiO_3 одновременно стронцием и барием по формуле $(\text{Pb}_{1-\alpha_1-\alpha_2}\text{Sr}_{\alpha_1}\text{Ba}_{\alpha_2})\text{TiO}_3$ приводит при частотах $f = 20 \dots 10^6$ Гц к формированию трех групп составов с отличающимся характером проявления диэлектрических свойств: при $0.04 \leq \alpha_1 < 0.18$ – с дисперсией диэлектрической проницаемости в диапазоне температур 350...900 К; при $0.18 \leq \alpha_1 < 0.30$ – с постепенным ослаблением дисперсии до температур фазовых переходов 580...630 К вплоть до полного исключения этого явления при $\alpha_1 = 0.26 \dots 0.28$ с последующим возрастанием при температуре Кюри, T_K , и выше; при $0.30 \leq \alpha_1 \leq 0.36$ – с дисперсией ϵ/ϵ_0 только выше T_K .

2. В моно- и поликристаллических твердых растворах бинарной системы $\text{PbZrO}_3\text{--PbTiO}_3$ аномалии на температурных зависимостях их теплофизических параметров в окрестности полиморфных фазовых превращений коррелируют с изменениями диэлектрических макроступенек, которые, в свою очередь, зависят от природы этих структурных превращений и твердотельного состояния объектов.

3. В тройной системе $(1-x-y)\text{NaNbO}_3 - x\text{KNbO}_3 - y/2\text{CdNb}_2\text{O}_6$ с $x = 0.05 \dots 0.65$ и $y = 0.05 \dots 0.30$ локализация морфотропных фазовых границ коррелирует с изменением электрофизических свойств твердых растворов: от типичных для

классических сегнетоэлектриков при $y = 0.05 \dots 0.10$ к свойственным сегнетоэлектрикам- релаксорам – при $y = 0.25$, и затем при $y = 0.30$ - к характерным для сегнетоэлектриков с размытым фазовым переходом.

4. В тройной системе $(1-x)\text{Pb}(\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})\text{O}_3 - x/2\text{CdNb}_2\text{O}_6$ с $x = 0.025 \dots 0.10$ термоциклирование керамических образцов до некоторого критического количества циклов, N , равного 30 в твердых растворах с $x=0.025$ и N , равного 10...15 в твердых растворах с $x=0.05 \dots 0.10$, приводит к монотонному снижению температуры максимума диэлектрической проницаемости и размытию фазового перехода, а при последующем увеличении количества циклов диэлектрические свойства в интервале температур 500...750К не изменяются.

5. Экспериментальные (T, x) – фазовые диаграммы состояния четырехкомпонентных систем твердых растворов вида $(1-x)(\text{Na}_{0.875}\text{Li}_{0.125})\text{NbO}_3 - x\text{Pb}(\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})\text{O}_3$ и $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - x\text{Pb}(\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})\text{O}_3$, исследованных в данной работе с переменным шагом изменения концентрации вплоть до $\Delta x=0.025$, характеризуются последовательностью фазовых превращений различной природы, в том числе, связанных с переходами от твердых растворов с превалирующим влиянием бессвинцовых бинарных составов к Pb-содержащим твердым растворам из окрестности системы $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$.

6. В группе n -компонентных (с $n = 2 \dots 6$) систем твердых растворов на основе $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ с бессвинцовыми композициями различных структурных семейств, исследованных в данной работе, наиболее эффективными по пьезоэлектрическим характеристикам K_P, d_{ij}, g_{ij} являются системы с $n = 3; 4$, в отличие от систем с участием $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$, но с дополнительными родственными Pb-содержащими перовскитовыми компонентами, среди которых оптимальными параметрами обладают системы с $n = 5$.

7. Выявленные закономерности изменения физических свойств n -компонентных твердых растворов при изменении их состава, а также созданные физические основы технологии их приготовления позволили разработать и приготовить новые функциональные сегнетопьезокерамические материалы, в том числе, экологически чистые с целевыми параметрами для:

- высокотемпературных пьезоэлектрических датчиков объектов, испытывающих внешние экстремальные тепловые воздействия, на основе твердых растворов систем с $n = 2$;
- высокочувствительных приемников ультразвуковых колебаний и сенсоров на основе твердых растворов систем с $n = 3$;
- высоковольтных актюаторов и приборов точного позиционирования объектов на основе твердых растворов систем с $n = 4$.

Достоверность и обоснованность полученных результатов обеспечена одновременным использованием комплекса взаимодополняемых экспериментальных методов и теоретических расчетов, метрологически аттестованной технологической и измерительной аппаратуры; проведением исследований на большом числе образцов каждого состава, показавших хорошую воспроизводимость их свойств, а также применением отвечающих современным стандартам методов изготовления объектов исследования и измерения их характеристик, в том числе, разработанных автором представленной работы.

Надёжность полученных сведений и перспективность разработанных материалов подтверждаются беспримесностью изготовленных объектов исследования, высокой относительной плотностью образцов, однородностью их поверхностей и сколов, экстремальностью целевых электрофизических характеристик при выбранных оптимальных режимах изготовления, воспроизводимостью структурных, диэлектрических, пьезоэлектрических, упругих и других параметров от образца к образцу внутри одного состава ТР, соответствием физических свойств ТР логике их изменения в каждой конкретной системе, непротиворечивостью актуализированным представлениям физики конденсированного состояния вещества.

Личный вклад автора в разработку проблемы заключается в том, что им лично определены задачи, решаемые в работе; выбраны объекты исследования и определены оптимальные технологические регламенты их изготовления, получены образцы различных составов, разработаны методики и выполнено аппаратное оформление экспериментальных исследований, проведены измерения диэлектрических, пьезоэлектрических, упругих и теплофизических свойств всех объектов в широком интервале внешних воздействий, дано научное истолкование большинству полученных экспериментальных результатов; произведено компьютерное оформление всего графического и текстового материала диссертации, сформулированы научные положения, выносимые на защиту, новизна, практическая значимость и выводы по работе, осуществлена подготовка публикаций к печати. Совместно с научным консультантом планировались эксперименты и обсуждались результаты.

Изготовление керамических образцов было осуществлено совместно с Разумовской О. Н., Сорокун Т. Н., Тельновой Л. С., Глазуновой Е. В., монокристаллических образцов – со Смотраковым В.Г. и Ерёмкиным В. В., тонкоплёночных сред – с Павленко А. В.. Разработка методик измерения и измерительных комплексов осуществлялись совместно с Дудкиной С. И., Поповым Ю. М., Павелко А. А., Юрасовым Ю. И., Павленко А. В. Рентгенографические – исследования керамических образцов производились совместно с Шилкиной Л. А.,

тонких плёнок - с Павленко А. В., Стрюковым Д.В. Изучение сколов керамики произведено совместно с Нагаенко А. В. Микро-рентгеноспектральный флуоресцентный анализ проведен Мазурицким М. И. Исследование диэлектрических спектров и пьезоэлектрических свойств в различных низкотемпературных диапазонах выполнены совместно с Кубриным С. П., Андриюшиной И. Н., Ситало Е. И., Сарычевым Д. А. Испытания на прочность при сжатии проводились совместно с Черпаковым А. В., Париновым И. А., Поповым А. В. Исследования доменной структуры выполнялись Ильиной М. В. Изучение микротвердости и спектров фотолюминесценции осуществлялось Палатниковым М. Н., Щербиной О. Б.

Обсуждение многих вопросов, затронутых в работе, на разных этапах её выполнения проводилось Туриком А. В., Гуфаном Ю. М., Сахненко В. П., Тер-Оганесяном Н. В., Раевским И. П., Козаковым А. Т., Рыбьянцом А. Н, Рудской А. Г., Вербенко И. А., Юрасовым Ю. И., Тополовым В. Ю., Павленко А. В., Лерером А. М., Паничем А. Е., Власенко В.Г. и Нойкиным Ю. М.

Выражаю глубокую благодарность всем перечисленным ученым, долготелее плодотворное сотрудничество с которыми во многом определило научное мировоззрение автора, а также признательность адресую всем, не упомянутым здесь, соавторам публикаций, без творческого общения с которыми не состоялась бы данная научная работа. Благодарю также коллективы НИИ физики ЮФУ, ЮНЦ РАН, Института высоких технологий и пьезотехники ЮФУ, кафедр физического факультета ЮФУ, Института нанотехнологий, электроники и приборостроения ЮФУ, Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева - обособленного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук», оказавших максимальную поддержку и неоценимую помощь на всех этапах выполнения диссертационного исследования.

Апробация результатов. Основные результаты диссертации докладывались на следующих конференциях, симпозиумах и семинарах: V- IX Международных научно-технических конференциях «Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения» («INTERMATIC – 2007- 2017»). М. МИРЭА. 2007- 2017; VI - VIII Международных научно-технических школах-конференциях «Молодые ученые - науке, технологиям и профессиональному образованию в микроэлектронике» («Молодые ученые- 2008-2011»). М. МИРЭА. 2008 - 2011; XI - XIV Международных междисциплинарных симпозиумах «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» («ODPO – 2007 - 2011»). Ростов-на-Дону – Б. Сочи. 2007 - 2011; XI - XIV Международных междисциплинарных симпозиумах «Упорядочения в металлах и сплавах» («ОМА – 2007- 2011»). Ростов-на-Дону – Б. Сочи. 2007 - 2011; Международной конференции «Фазовые переходы, критические и нелинейные

явления в конденсированных средах» («Makhachkala – 2007, 2009 и 2010»). Республика Дагестан. Махачкала. 2007, 2009, 2010; Международных конференциях «Физика диэлектриков» («Диэлектрики – 2008, 2011»). Санкт-Петербург. 2008, 2011; VI, X Международном семинаре по физике сегнетоэластиков («ISFP-6(11), 10 »). Воронеж. 2009; Международной Российско – Японско - Казахстанской научной конференции «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов». Волгоград. 2009; I Международном, междисциплинарном симпозиуме «Термодинамика неупорядоченных сред и пьезоактивных материалов» («TDM&PM»). Ростов-на-Дону – Пятигорск. 2009; I Международном междисциплинарном симпозиуме “Физика межфазных границ и фазовые переходы” («МФГП-1»). Нальчик- пос. Лоо. 2011; II, III Международных симпозиумах “Среды со структурным и магнитным упорядочением” (Multiferroics-2, 3). Ростов-на-Дону – Б. Сочи, 2009 и 2011; VI Международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Самоорганизация при фазообразовании». Иваново. 2010; XXII Международной конференции «Релаксационные явления в твёрдых телах» («RPS-22»). Воронеж. 2010; XVII Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2010, 2011». Москва. 2010, 2011; X Международном семинаре "Магнитные фазовые переходы". Республика Дагестан. Махачкала. 2010; IX Международной научно-практической конференции “Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности”. Санкт- Петербург, 2010; IV Международной конференции «Кристаллофизика XXI века», посвященной памяти М.П. Шаскольской. М. 2010; I Российско-Украинском Международном симпозиуме “Аномальные свойства твердых растворов из морфотропной области многокомпонентных окислов, содержащих 3d-металлы”. Ростов-на-Дону- Азов. 2011; II, III Международных конгрессах (V Международной научно-техн. конф.) “Экология и безопасность жизнедеятельности промышленно- транспортных комплексов” (ELPIT - 2011), Тольятти - Самара. 2009, 2011; I Международном междисциплинарном симпозиуме “Физика межфазных границ и фазовые переходы” (“МГФП-1”). Нальчик- п. Лоо. 2011; X Международной научно-практической конференции “Фундаментальные и прикладные исследования, разработка и применение высоких технологий в промышленности”. Санкт-Петербург. 2011; Ежегодных Международных междисциплинарных молодежных симпозиумах "Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов. (Анализ современного состояния и перспективы развития)." "Physics of Lead-Free Pizoactive and Relative Maerials (Analysis of Current State and Prospects of Development)" (LFPM-2013-2022). Ростов-на-Дону – п. Южный. 2013-2022; One day Online International Conference on “Zero Dimensional Materials”. Platform: Zoom. Vidyanager, Hubballi, Karnataka, India. 2020; VII Международной конференции "Деформация и разрушение материалов и наноматериалов". Москва ИМЕТ РАН. 2017; Международной научно-

практической конференции «Открытые физические чтения»-2017-2019», Луганск. 2017 - 2019; International Conference on “Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications”, “PHENMA, 2017 – 2022”; Международной онлайн-конференции «Исследование сегнетоэлектрических материалов российскими учеными. Столетие открытия сегнетоэлектричества». (“СЭ-100”). Екатеринбург. 2020; Международной научно-практической конференции «Современные методы исследования и диагностики поверхности», Грозный. 2021; Международной научно-практической конференции «Материаловедение, формообразующие технологии и оборудование 2022» (“ICMSSTE 2022”), Ялта, 2022; Международной научно-технической конференции «Пром-Инжиниринг» (“ICIE”), Сочи, 2022; International University Scientific Forum “Practice Oriented Science: UAE – RUSSIA – INDIA, UAE, 2022; XXII Международной конференции “Оптика и спектроскопия конденсированных сред”, Краснодар, 2022; Международной научно – технической молодежной конференции “Перспективные материалы конструкционного и функционального назначения”, Томск, 2022; VII Международной научной конференции “Донецкие чтения 2022: образование, наука, инновации, культура и вызовы современности”, Донецк, 2022 а также **Национальных и Всероссийских**: XIV Национальной конференции по росту кристаллов (“НКРК-2010”). Москва, 2010; Всероссийской конференции «Физика сегнетоэлектриков» С.-Петербург, Москва, 2008, 2011 и 2017; II Научно-технической конференции «Методы создания, исследования микро-, наносистем и экономические аспекты микро-, наноэлектроники». Пенза, 2009; XV, XVI, XVII, XXIII и XXVI Всероссийских научных конференциях студентов-физиков и молодых учёных (ВНКСФ) Кемерово, Томск, Волгоград, Екатеринбург, Уфа, Башкортостан, 2009 - 2022; VII, VIII Российских ежегодных конференциях молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико- химия и технология неорганических материалов». Москва. 2010, 2011; Всероссийской научно – практической конференции «Студенты, аспиранты и молодые учёные – малому наукоёмкому бизнесу - «Ползуновские гранты»». Алтай, 2010; V Всероссийской молодежной конференции и “Инновационные аспекты фундаментальных исследований по актуальным проблемам”. Москва, 2011; 45-й Школе по физике конденсированного состояния ПИЯФ РАН, Санкт- Петербург – пос. Роцино. 2011; VII, X, XIV Российская ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов ИММ им. А. А. Байкова РАН, 2010, 2013 и 2017; X Всероссийской конференции «Керамика и композиционные материалы», Сыктывкар, 2020; II Российской научной конференции «Радиофизика, фотоника и исследование свойств вещества». Омск, 2022 и на нескольких **региональных**.

Публикации. Всего опубликовано 411 работ, в том числе, по теме диссертации- 3 монографии, 8 глав в зарубежных монографиях, индексируемых в

БД Scopus; 31 статья в рецензируемых журналах, индексируемых в БД Web of Science и Scopus, из них 24 - в журналах квартилей Q1 и Q2; 10 статей, индексируемых в составе базы Russian Science Citations Index (RSCI)-4 региональной на ведущей мировой платформе "Web of Science"; 16 патентов РФ на изобретения; 20 свидетельств о гос. регистрации программ для ЭВМ и баз данных; 5 методик ГСССД, 198 – статей и тезисов докладов в трудах конференций различного уровня. В конце автореферата представлены основные публикации автора с литерой А.

Работа выполнялась в рамках тематических планов НИР НИИ физики ЮФУ (темы №№ 2.01.09, 2.2.09, 2.2.11, №2.9.11), Государственного задания Министерства образования и науки РФ (НИР № 3.6371.2017/БЧ, БЧ0110-11/2017-36, №0852-2020-0032)/(БАЗ0110/20-3-07ИФ)), грантов Российского фонда фундаментальных исследований (10-02-05026(б), 11-02-00484(а). № 11-02-12140 (офи-м), 18-32-00552 (мол_а)), Федеральных целевых программ (гос. контракты №№ 16.513.11.3032, 16.740.11.0142, 16.740.11.0587), Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (контракт № 6361р/8722); грантов и проектов Южного федерального университета (НИР № К-07-Т-40, № К-08-Т-11, №2-К-11-1, НИР № 213.01-24/2013-20), «Ползуновского гранта» - 2010 г.; Стипендий Президента РФ (№1092 от 29.10.2010, СП-4674.2018.1), Главы Администрации (Губернатора) Ростовской области - 2010 г., ООО “Филип Моррис Сэйлз энд Маркетинг”- 2010 г.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти разделов, заключения, списка цитированной литературы из 420 источников, приложений А, Б, В, соответственно, с описанием разработанных материалов и технологий изготовления, списком основных сокращений и условных обозначений, перечнем основных публикаций автора, изложенных на 335 страницах, включая 243 рисунка и 77 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обосновывается актуальность выбранной темы работы, сформулированы ее цель и задачи, определены объекты исследования и их твердотельные состояния, показаны научная новизна и практическая значимость проведенных исследований, представлены основные научные положения, выносимые на защиту.

В **первом** разделе представлен аналитический обзор библиографических сведений о современном состоянии исследований n -компонентных сегнетоактивных объектов. Рассмотрено развитие исследований в данной области; представлены

основные мировые научные конкуренты в области создания, исследования и применения n -компонентных систем на различных основах. Проведен анализ публикационной активности в указанной области с использованием аналитических платформ Scival и Scopus.

Второй раздел методический, в котором подробно описываются объекты, их твердотельные состояния и физико - химическое обоснование выбора, а также методы получения и исследования образцов.

Реализацию целевых макрооткликов в указанных выше объектах затрудняет ряд негативных явлений, обусловленных спецификой их элементного состава, структуры, катион-анионных взаимодействий в условиях влияния внешних факторов. Для их преодоления в каждом конкретном случае были разработаны регламенты изготовления ТР, направленные на оптимизацию их свойств: выбраны реактивы определенной квалификации, адаптированные к объектам температурные, временные и барические режимы обработки, качественный и количественный дизайн модификаторов и способы их введения, условия использования на отдельных стадиях технологического процесса процедуры механоактивации, оптимизированные варианты схем поляризации образцов и пр.

Использованные методы изготовления образцов: керамик – двухстадийный твердофазный синтез с последующим спеканием по обычной керамической технологии (ОКТ) без извне приложенного давления или методом горячего прессования (ГП), то есть с одновременным приложением к заготовке из пресс-порошка температуры и давления; монокристаллов – кристаллизация из раствора – расплава; тонких пленок – высокочастотное (ВЧ) распыление керамических мишеней при давлениях кислорода (0.5...0.6)Торр. Приведены конкретные технологические регламенты для каждого из объектов исследования.

Рентгенографические исследования объемных и измельченных керамических объектов проводили методом порошковой дифракции с использованием дифрактометров ДРОН-3 и АДП ($Fe_{K\alpha}$ -излучение, Mn-фильтра или $Fe_{K\beta}$ -излучение; схема фокусировки по Брэггу – Brentano). Расчет структурных параметров производился по стандартным методикам [3]. Погрешности измерений структурных параметров: линейных $\Delta a = \Delta b = \Delta c = \pm(0.002...0.004) \text{ \AA}$; угловых $\Delta\alpha=3'$; объема $\Delta V = \pm 0.05 \text{ \AA}^3$ ($\Delta V/V*100\% = 0.07\%$). Рентгеновскую плотность, $\rho_{\text{рентг.}}$, находили по формуле: $\rho_{\text{рентг.}} = 1.66*M/V$, где M - вес формульной единицы в граммах, V – объем перовскитной ячейки в \AA^3 . Однородный параметр деформации, δ , рассчитывали по формулам $\delta = \cos\alpha$ для ромбоэдрической, Рэ, - фазы и $\delta=2/3(c/a-1)$ для тетрагональной, Т, -фазы. Определение экспериментальной плотности, $\rho_{\text{эксп.}}$, образцов осуществляли

методом гидростатического взвешивания в октане. Относительную плотность $\rho_{\text{отн.}}$ рассчитывали по формуле $(\rho_{\text{эксп.}}/\rho_{\text{рентг.}})*100\%$.

Доменную структуру исследовали методом силовой микроскопии пьезоотклика (СМП) с использованием зондовой нанолаборатории Ntegra (NT-MDT SI, Russia), где в качестве зонда применялся проводящий кантилевер HA_NC/Pt с коэффициентом жёсткости 12 Н/м и резонансной частотой 235 кГц. Сканирование проводилось на частоте колебаний зонда 5 кГц и напряжении смещения 10 В.

Для определения химического состава образцов СПМ был использован микрорентгеноспектральный флуоресцентный анализ (микро-РСФА), проведенный в режиме “Multi-Point” на рентгеновском микрофлуоресцентном спектрометре M4 TORNADO (Bruker). Для исследования микроструктуры сколов образцов использовали сканирующий электронный микроскоп JSM-6390L (Япония) с системой микроанализаторов фирмы Oxford Instruments (Великобритания).

Для аттестации электрофизических свойств исследуемых ТР проведены измерения их диэлектрических, пьезоэлектрических и электроупругих параметров при комнатной температуре в соответствии с ОСТ 11 0444-87. Низкотемпературные диэлектрические измерения проводили в температурном диапазоне $T = 10...300$ К на частотах $f = 20...5 \cdot 10^6$ Гц с помощью прецизионного анализатора импеданса Wayne Kerr 6500В. Высокотемпературные диэлектрические спектры исследовали с использованием прецизионных LCR-метров Agilent 4980А, WayneKerr 6500 В. Измерения проводили в интервале температур $T = 300...920$ К и в частотном диапазоне $f = 20...10^6$ Гц.

Измерения деформационных (обратных пьезомодулей $d_{33}^{\text{обр}}(E)$, деформаций ξ_3 , индуцированных приложенным к образцу электрическим полем напряженностью E_3), поляризационных (коэрцитивных полей $E_{\text{коэр.}}$; полных, P_c , реориентационных, $P_{\text{реор.}}$, остаточных, $P_{\text{ост.}}$, поляризаций) и реверсивных характеристик были проведены с использованием специально сконструированных стендов. Пьезомодуль d_{33} в квазистатическом режиме в зависимости от температуры определяли тремя методами на образцах в виде дисков.

Исследование линейного теплового расширения, α , и относительного удлинения, $\Delta L/L$, проводили с помощью прибора для проверки концевых мер длины Микрон-02, разработанного автором диссертационной работы. Пределы измерений: $(\pm 20, \pm 200, \pm 2000)$ мкм, дискретность отсчета 0.01 мкм.

Испытания на прочность при сжатии проводились на образцах в форме дисков диаметром 10...12 мм на специальной испытательной машине марки SHIMADZU.

Спектры фотолюминесценции исследуемых керамических образцов регистрировались с помощью спектрографа SOL SL-100M с ПЗС-детектором FLI ML 1107 BlackIlluminated (Hamamatsu) в спектральном диапазоне (380...800) нм. Измерения зависимостей емкости, C , тонких пленок от величины внешнего электрического поля осуществлялись с помощью анализатора TF Analyzer 2000, снабженного модулем «FE». Частота измерительного электрического поля амплитудой 40 мВ составляла 250 кГц, а управляющего (смещающего) поля треугольной формы, амплитуда которого варьировалась в пределах от 1 В до 12 В, – 1 Гц.

Третий раздел посвящен рассмотрению эффектов легирования PbTiO_3 оксидами ЦЗЭ по формуле $(\text{Pb}_{1-\alpha_1-\alpha_2}\text{Sr}_{\alpha_1}\text{Ba}_{\alpha_2})\text{TiO}_3$, а также результатов исследования бинарных и тройных систем ТР – основ МС.

Результаты исследования PbTiO_3 со Sr и Ba показали, что по мере обогащения его ЦЗЭ наблюдаются экстремальность макрооткликов при концентрации $\alpha_1 \sim 0.2$, соответствующей переходу из двухфазного в однофазное состояние (рисунок 1, а и б), сдвиг T_K в область низких температур (рисунок 2), разный характер проявления дисперсионных явлений в трех областях изменений α_1 : от сильной дисперсии $\varepsilon/\varepsilon_0$ во всем температурном диапазоне ($0.04 < \alpha_1 < 0.18$) (рисунок 2, а), через область, где эти явления ярко проявляются при переходе сегнетоэлектрик (СЭ) - параэлектрик (ПЭ) при $0.18 < \alpha_1 < 0.28$ (рисунок 2, б), к значениям при $0.28 < \alpha_1 < 0.36$ (рисунок 2, в), где это явление характерно только для ПЭ-состояния ТР, вдали от T_K [A9].

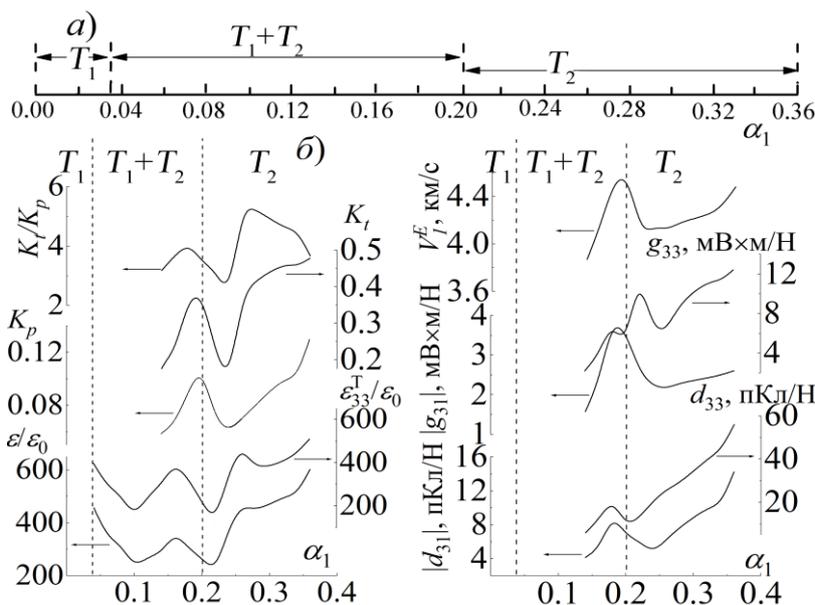


Рисунок 1 – Фазовая диаграмма (а) и зависимости электрофизических характеристик СПМ изученных составов (б) от концентрации Sr (α_1).

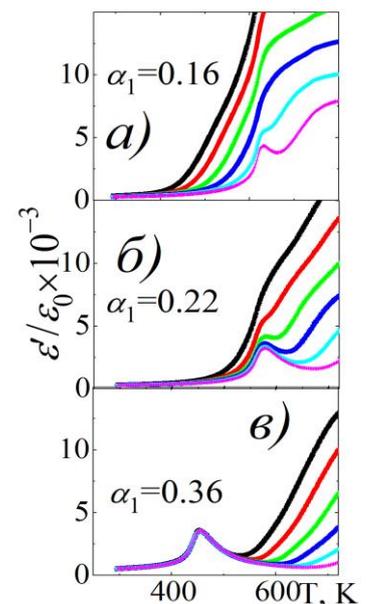


Рисунок 2 – Зависимости $\varepsilon'/\varepsilon_0(T)$ керамик с $\alpha_1=0.16$, 0.22, 0.36

Наблюдаемое объяснено неоднофазностью ТР с малыми α_1 , изменением характера химических связей при фазовом переходе (ФП), переменной валентностью Ti, провоцирующей окислительно-восстановительные процессы и, как следствие, возникновение вакансий, обеспечивающих нестабильность ТР. Также показано, что исследованные ТР обладают значительной диэлектрической стабильностью при высоком содержании ЩЗЭ (практическая независимость T_K от $T_{сп}$). При исследовании старения установлено раздвоение максимумов кривых $\varepsilon'/\varepsilon_0(T)_f$, полученных при исследовании спустя 7 месяцев после первоначальных измерений, что является результатом деградации ТР, близких по составу $PbTiO_3$, за счёт начавшихся процессов саморазрушения керамик.

Результаты исследования диэлектрических свойств ТР соединения $PbTiO_3$, модифицированного щелочноземельными элементами легли, в основу *первого* научного положения.

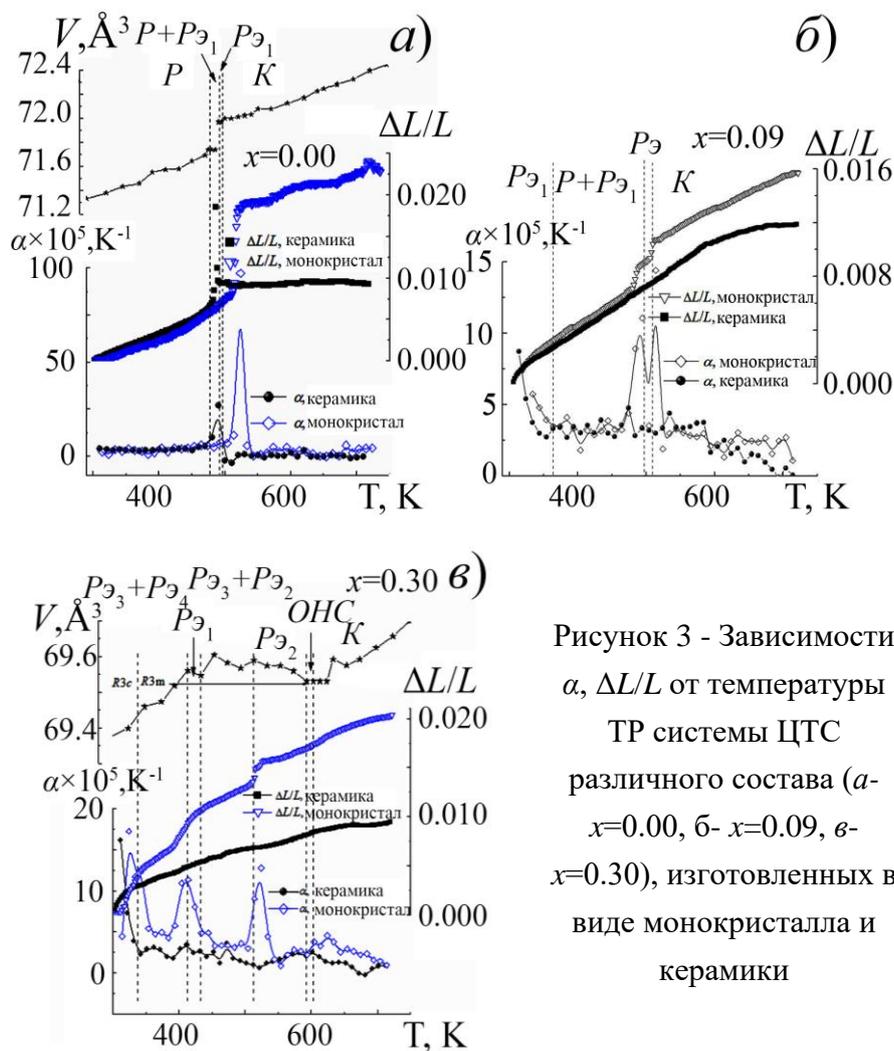


Рисунок 3 - Зависимости α , $\Delta L/L$ от температуры ТР системы ЦТС различного состава (а- $x=0.00$, б- $x=0.09$, в- $x=0.30$), изготовленных в виде монокристалла и керамики

Установлено, что температурные зависимости термического расширения, $\Delta L/L$, и линейного коэффициента теплового расширения, α , монокристаллов и керамических образцов [А31] (рисунок 3) ТР системы ЦТС характеризуются наличием аномалий, которые коррелируют с результатами рентгенографических исследований и связаны с ФП различного рода.

При этом наиболее ярко выражено экстремальное поведение теплофизических характеристик в окрестности переходов СЭ - ПЭ в монокристаллах изученных

объектов, что, очевидно, связано с большим совершенством их кристаллической структуры по сравнению с керамикой. Заметим, что поскольку фазовый переход в кубическую симметрию (К) в ТР состава $\text{PbZr}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_3$ происходит через область нечеткой симметрии (ОНС), мы не наблюдаем экстремума свойств, соответствующего этой температуре, в данном ТР.

Результаты исследования термического расширения ТР системы ЦТС показывают (рисунок 4) хорошую корреляцию с ранее полученными данными диэлектрической спектроскопии в интервале температур $T = 300 \dots 970$ К.

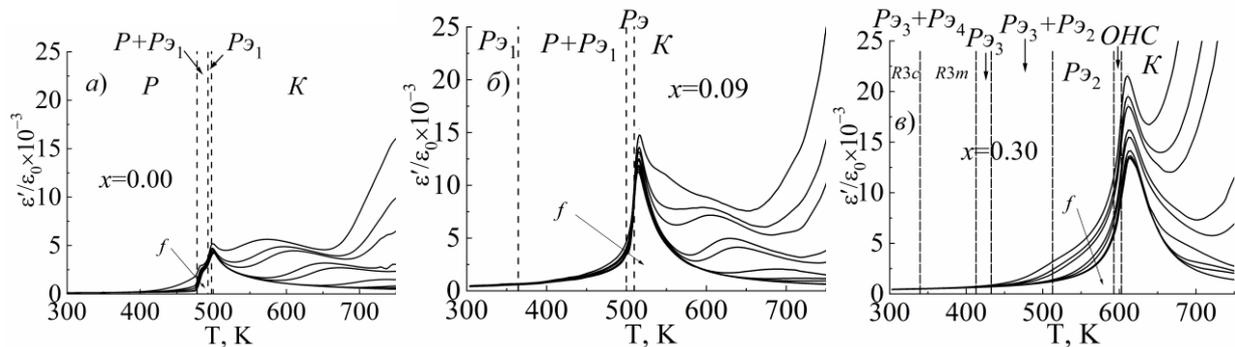
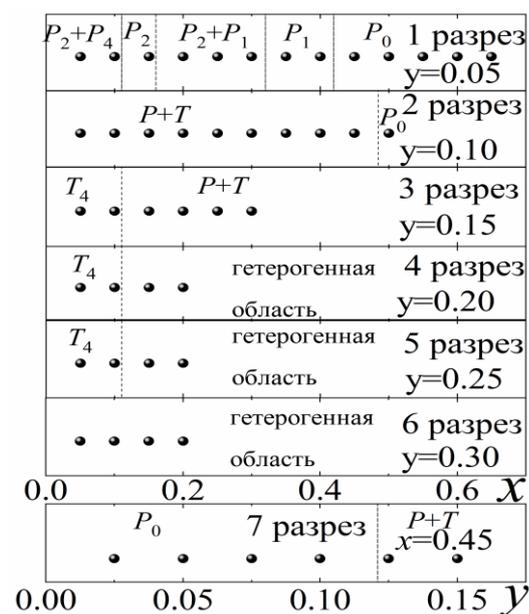


Рисунок 4 - Зависимости $\epsilon'/\epsilon_0(T)$ керамических образцов в интервале температур $T = 300 \dots 750$ К и в диапазоне частот $f = 25 \dots 10^6$ Гц.

Результаты исследования теплофизических свойств ТР бинарной системы ЦТС легли в основу *второго* научного положения.

В системе $(\text{Na}, \text{K})\text{NbO}_3 - \text{CdNb}_2\text{O}_6$ в области беспримесных составов формируются ТР со сложной последовательностью ФП (рисунок 5), при этом установлено, что при введении CdNb_2O_6 более 5 мол. % фазовая картина подобна наблюдаемой в KNN, а при $y > 0.05$ появляется дополнительная Т- фаза.



Микроструктура ТР (рисунок 6) характерна для сред, кристаллизующихся с участием жидких фаз - зерна правильной геометрической формы с четкими гранями [А36], иногда обрамленными двойными границами.

Рисунок 5 - Фазовая диаграмма тройной системы $(1-x-y)\text{NaNbO}_3-x\text{KNbO}_3-y/2\text{CdNb}_2\text{O}_6$ с указанием исследованных разрезов.

Немонотонный ход всех концентрационных зависимостей электрофизических параметров с экстремумами вблизи симметричных ФП отвечает логике их изменений в системах с морфотропной областью

(МО), “изрезанность” всех зависимостей является следствием сложности фазовой диаграммы (ФД) системы с большим количеством разнохарактерных ФП (рисунок 7).

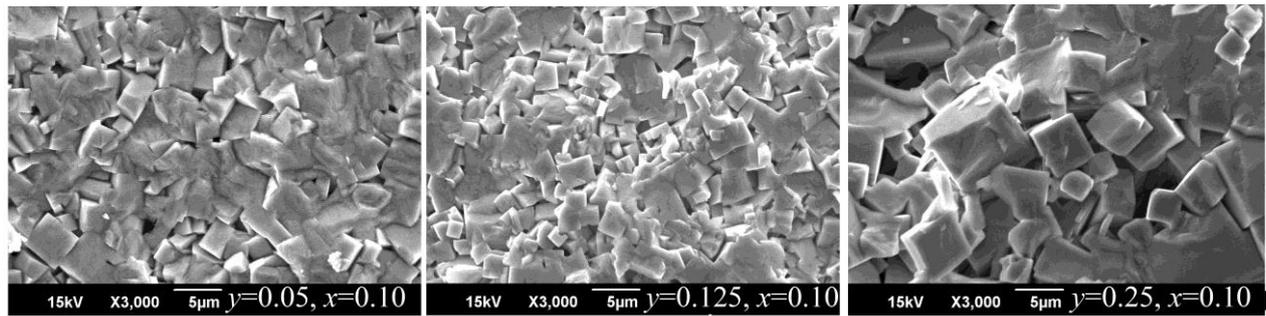


Рисунок 6 - Фрагменты микроструктуры ТР керамик системы $(1-x-y)\text{NaNbO}_3 - x\text{KNbO}_3 - y/2\text{CdNb}_2\text{O}_6$ различного состава.

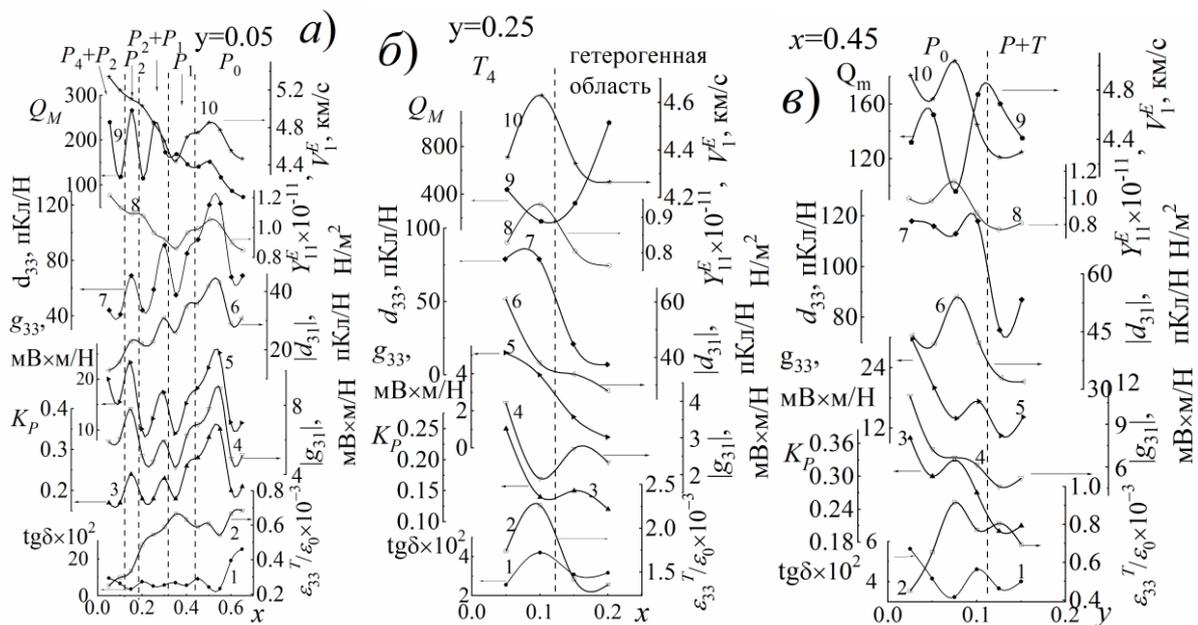


Рисунок 7 - Зависимости электрофизических параметров СПМ изученных составов системы $(1-x-y)\text{NaNbO}_3 - x\text{KNbO}_3 - y/2\text{CdNb}_2\text{O}_6$ от концентрации компонента KNbO_3 (а, б) и CdNb_2O_6 (в). (1- $\text{tg}\delta$, 2- $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$, 3- K_p , 4- g_{33} , 6- d_{33} , 8- Y_{11}^E , 9- Q_m , 10- V_r)

Анализ наиболее типичных диэлектрических спектров показал, что можно выделить три группы ТР: классические СЭ при $y = 0.05$ или 0.10 ; СЭ-релаксоры при $y = 0.15$; 0.20 или 0.25 ; СЭ с размытым ФП с $y = 0.30$ (рисунок 8). Результаты исследования диэлектрических свойств ТР трехкомпонентной системы $(1-x-y)\text{NaNbO}_3 - x\text{KNbO}_3 - y/2\text{CdNb}_2\text{O}_6$ легли в основу **третьего** научного положения.

Введение крупноразмерных РЗЭ обеспечивает усиление люминесцентных явлений за счет эффективного трансфера энергии между матрицей и РЗЭ. Кроме того, модифицирование атомами РЗЭ привело к возможности изготовления прозрачной керамики (рисунок 9).

Полученные керамики обладают однородной мелкозернистой структурой, повышенными механическими характеристиками: твердостью, модулем Юнга и

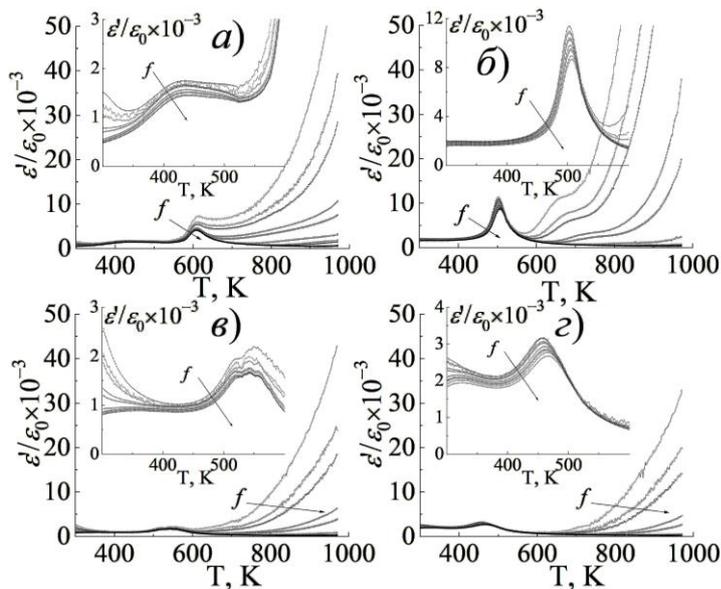


Рисунок 8 - Наиболее типичные зависимости $\epsilon'/\epsilon_0(T)$ для трех групп интервале $f = (25...10^6)$ Гц (режим охлаждения)



Рисунок 9 - Образцы прозрачной керамики состава $[(\text{Na}_{0.90}\text{K}_{0.05}\text{Cd}_{0.05})_{0.95}\text{PZ}_{0.05}]\text{NbO}_3$, полученной методом горячего прессования.

В системе PZT- CdNb_2O_6 , выполненной по принципу квазибинарной, все ТР образуются в перовскитовой структуре, состоящей из серии Т- фаз с близкими параметрами ячейки (рисунок 10).

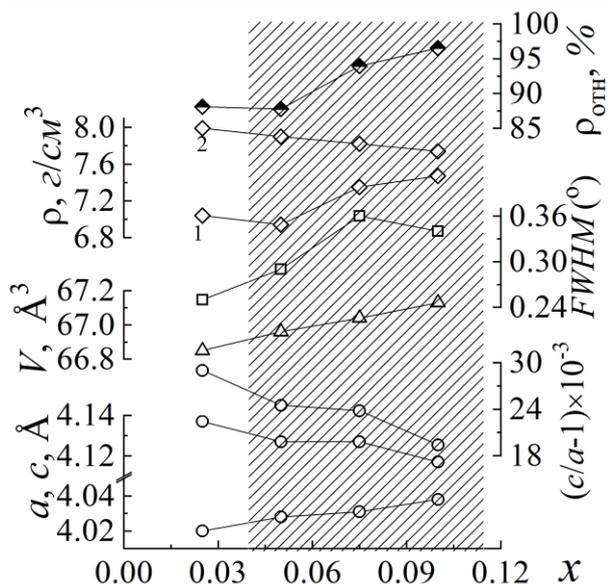


Рисунок 10 - Зависимости параметров a , c , степени искажения c/a , объема, V , тетрагональной ячейки, полуширины, $FWHM$, дифракционного пика (111), экспериментальной (1), рентгеновской (2) и относительных плотностей керамики ТР состава $(1-x)\text{PbTi}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_3 - x/2\text{CdNb}_2\text{O}_6$.

Зеренное строение представлено кристаллитами, размер, форма и характер упаковки которых изменяются в зависимости от количественных соотношений компонентов в системе, а средний размер зерен уменьшается почти втрое при вариации CdNb_2O_6 в интервале $0.025 \leq x \leq 0.100$.

высокой для керамических материалов трещиностойкостью. Исследование диэлектрических и теплофизических свойств в широком интервале температур выявило формирование в исходном ТР пиков диэлектрической проницаемости, соответствующих переходу из ромбоэдрической в ромбическую (Рэ-Р), из ромбической в тетрагональную (Р-Т) и из тетрагональной в кубическую (Т-К) фазу.

Установлено, что “поведение” электрофизических характеристик исследованных ТР при нагревании до перехода в параэлектрическое состояние характеризуется тремя участками $\sim(300\dots480)$ К, $\sim(480\dots580)$ К и $\sim(580\dots660)$ К (в зависимости от x), с различной скоростью их изменения. Исследование теплофизических свойств выявило формирование экстремумов зависимостей $\Delta L/L$, $\alpha(T)$, которые коррелируют с проявлением подобных аномалий электрофизических характеристик; при $x > 0.025$ $\Delta L/L$ снижается вплоть до температуры перехода в параэлектрическую фазу. Показано, что все ТР- классические сегнетоэлектрики, макроотклики которых экстремальны вблизи границ устойчивости фаз.

Анализ термоиндуцированного старения позволил установить, что в ТР с $x = 0.025$ диэлектрические параметры сохраняют стабильность вплоть до 30 циклов. При увеличении содержания CdNb_2O_6 (рисунок 11, $x = 0.10$) ТР характеризуются уменьшением T_K в течение первых (10...15) циклов с её последующей стабилизацией, а параметр размытия $\varepsilon'/\varepsilon_0$ в момент ФП, испытывает аномалии в виде резких скачков с формированием локальных экстремумов.

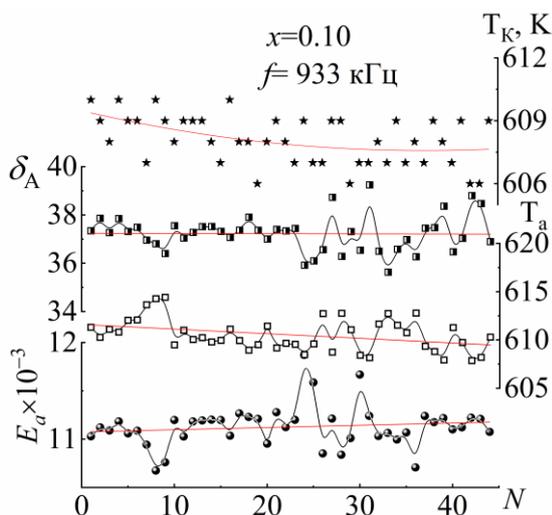


Рисунок 11 - Зависимости температуры Кюри (T_K)(а) и параметров эмпирического закона $\frac{\varepsilon_A}{\varepsilon} = 1 + \frac{(T-T_A)^2}{2\delta_A^2}$ ТР состава $(1-x)\text{Pb}(\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})\text{O}_3 - x/2\text{CdNb}_2\text{O}_6$ с $x=0.10$ от количества циклов N .

Результаты исследования термоциклирования керамических образцов трехкомпонентной системы $(1-x)\text{Pb}(\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})\text{O}_3 - x/2\text{CdNb}_2\text{O}_6$ легли в основу **четвертого** научного положения.

В **четвертом** разделе обсуждаются результаты комплексного исследования систем ТР с $n=4\dots6$ и эволюция физических свойств сегнетоактивных сред, базирующихся на бинарных системах с принципиально различающимися макрооткликами, по мере усложнения их состава путем введения новых компонент.

На рис. 12, 13 в качестве иллюстраций приведены зависимости диэлектрических, пьезоэлектрических, упругих параметров ТР систем $(1-x)(\text{Na}, \text{Li})\text{NbO}_3 - x\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ и $(1-x)(\text{Na}, \text{K})\text{NbO}_3 - x\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$, от концентрации ЦТС с наложением на них ФД систем.

Установлено, что в формировании макросвойств ТР, принадлежащих различным областям фазовой диаграммы системы вида $(1-x)(\text{Na}, \text{Li})\text{NbO}_3 - x\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$, важную роль играют соотношения между степенью доменных переориентаций,

совершенных в процессе поляризации керамики, и спонтанной деформацией перовскитной ячейки.

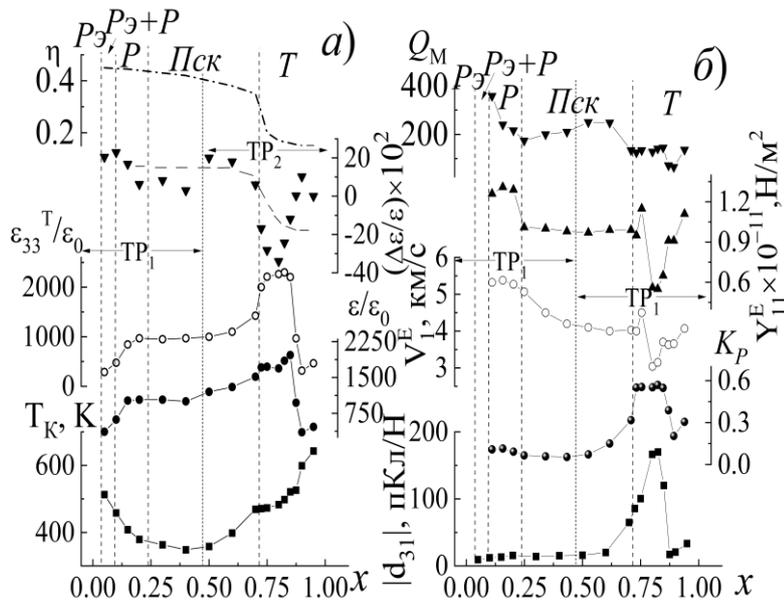


Рисунок 12 - Зависимости диэлектрических, пьезоэлектрических, упругих параметров ТР системы $(1-x)(\text{Na, Li})\text{NbO}_3 - x\text{Pb}(\text{Ti, Zr})\text{O}_3$ от концентрации ЦТС.

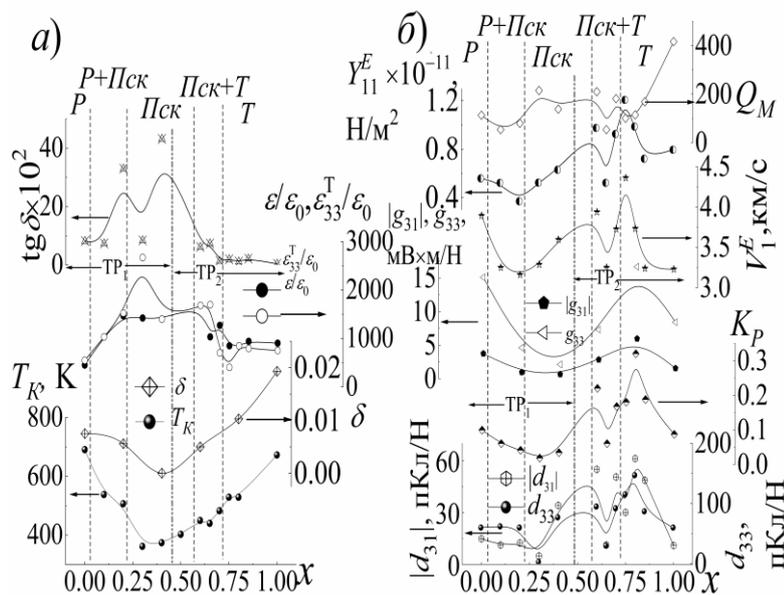


Рисунок 13 - Зависимости диэлектрических, пьезоэлектрических, упругих параметров ТР системы $(1-x)(\text{Na, K})\text{NbO}_3 - x\text{Pb}(\text{Ti, Zr})\text{O}_3$ от концентрации ЦТС.

Исследование ТР системы $(1-x)(\text{Na, K})\text{NbO}_3 - x\text{Pb}(\text{Ti, Zr})\text{O}_3$ показало, что средний размер зерен (\bar{D}) и однородный параметр деформации (δ) экстремально зависят от $T_{\text{спек}}$, с максимумом \bar{D} и минимумом δ при $x \sim 0.4 \dots 0.6$, то есть в окрестности перехода от ТР₁ к ТР₂. Электрофизические характеристики экстремальны вблизи (и на границах) устойчивости фаз, в основном, в окрестности Пск→Т – перехода, что соответствует логике их изменения в системах с МО. Статистический анализ макроткликов одно- и двухфазных ТР показал их большой разброс в гетерофазных областях. Также обнаружено, что характер “поведения” поляризационных свойств при вариации температуры обусловлен наличием структурных аномалий в односимметричных областях ФД и в окрестности симметричных ФП в исследованных объектах

Анализ зависимостей электрофизических параметров исследованных объектов показал перспективность применимости ТР вблизи ЦТС с высокими K_P , $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$, низкими V_1^E в низкочастотных,

НЧ,- устройствах; ТР вблизи КNN с низкими $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$, высокими V_1^E - в высокочастотных, ВЧ,- приборах, с промежуточными значениями характеристик – в комбинированных аппаратных комплексах.

На основе построенных фазовых диаграмм четырехкомпонентных систем сформулировано **пятое** научное положение.

На рис. 14 приведены зависимости пьезоэлектрических характеристик ТР исследованных систем от числа, n , составляющих их компонентов (а) и аналогичные зависимости, реализуемые в ТР n - компонентных систем на основе ЦТС (б). Хорошо видны общие тенденции эволюции структурных и электрофизических параметров обеих групп ТР при переходе от n -компонентных систем с $n = 2; 3$ к более сложным - с $n = 4...6$ (рисунок 14).

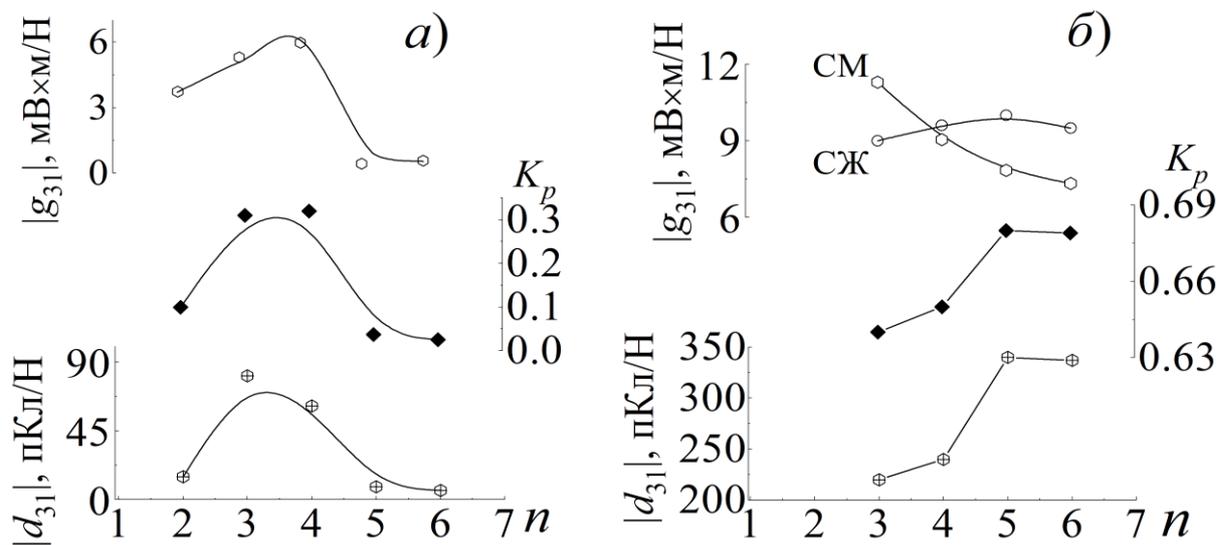


Рисунок 14 - Зависимости пьезоэлектрических характеристик ТР исследованных систем от числа, n , составляющих их компонентов (а) и аналогичные зависимости, реализуемые в ТР n - компонентных систем на основе ЦТС (б) [5].

Но есть и ряд особенностей. Так, с ростом числа компонентов в системах обеих групп спонтанная деформация, характеризующаяся однородным параметром деформации, δ , уменьшается, что влечет за собой, в силу существующих корреляционных связей, снижение T_K ($T_K \sim \delta$) и повышение $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ ($\varepsilon \sim 1/\delta$). “Поведение” $|d_{31}|$, $|g_{31}|$, K_p ТР систем не так однозначно, что является следствием их зависимости от двух величин: ε и P_r (P_r - остаточная поляризация) ($d \sim \varepsilon \cdot P_r$, $g \sim d/\varepsilon$, $K \sim \sqrt{\varepsilon} \cdot P_r$). Последние изменяются в обратных направлениях с ростом n , то есть с уменьшением δ ($\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ - возрастает, а P_r - уменьшается). Поэтому после начального возрастания $|d_{31}|$, $|g_{31}|$, K_p , вызванного преобладающим влиянием повышения $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$, происходит последующее уменьшение этих характеристик, особенно ярко выраженное в ТР второй группы.

Кроме того, на эволюцию макрооткликов ТР этой группы оказывает, безусловно, влияние и их сложное фазовое наполнение со сменой фаз при усложнении систем [A2, A10, A11, A45].

Что касается причины уменьшения δ с ростом числа компонентов, то это связано с разупорядочением структуры при введении в кристаллическую решётку инородных ионов, то есть с развитием кристаллохимического беспорядка, и, как следствие, неоднородности материалов на всех масштабах их иерархического строения [6]. Особенно это заметно в исследуемых в данной работе ТР с принципиально отличающимися составом и структурой. Относительно более высоких значений $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ в разупорядоченных структурах типа $A(B'B'')O_3$ можно сказать следующее. В указанных средах при приложении электрического поля мелкие ионы, локализующиеся в B -позициях и окруженные более крупными ионами, значительно легче перемещаются без разрушения кислородного октаэдра в разупорядоченных композициях, чем в упорядоченных. Следствием этого является большая поляризация на единицу электрического поля и, следовательно, большая величина $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$. Исследование макрооткликов (рисунок 14) показало снижение пьезоэлектрических характеристик при $n > 4$ в исследованных в данной работе композициях.

Анализ полученных данных позволил сделать вывод о том, что в ТР с принципиально различающимися свойствами наиболее эффективными являются 3-х- и 4-х-компонентные системы, в отличие от ТР, базирующихся на ЦТС- системе с дополнительными Рb- содержащими перовскитовыми компонентами, в которых максимум свойств достигается в ТР с $n = 5$. Концентрационная неоднородность ТР с $n = 5; 6$ в нашем случае подтверждается и бимодальностью зеренного строения в шестикомпонентной системе (рисунок 15), а также особенностями доменной структуры ТР (рисунок 16): её блочным строением в 6-ти компонентной системе ТР. Кроме того, неоднородность таких ТР подтверждается и микрофлуоресцентным анализом.

В последнем случае оценка степени гомогенности проведена на основе экспериментально полученных распределений интенсивностей характеристического излучения микрообластей поверхности образцов. Для каждого из них сравнение выполнено на двух половинах (Left-Right), внутри которых с заданным шагом картирования (10 мкм) проводились измерения выхода рентгеновской флуоресценции. Построены частотные диаграммы - зависимости количества точек, имеющих одинаковые значения интенсивности флуоресцентного излучения (графики характеризуют частоту встречаемости на поверхности точек с одинаковыми концентрациями химических элементов).

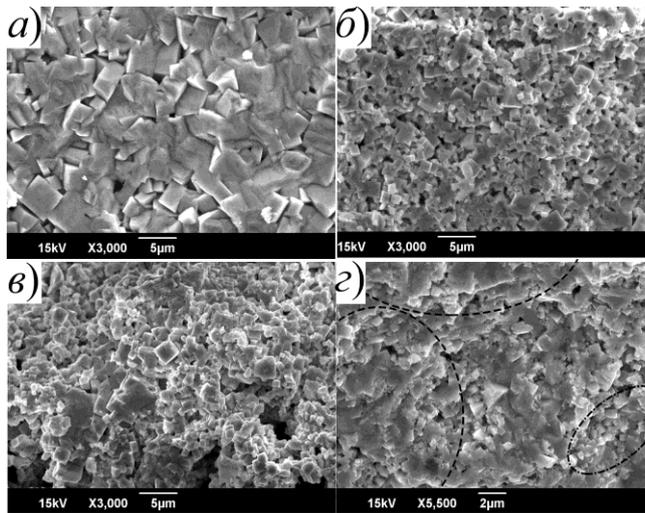


Рисунок 15 - Фрагменты микроструктуры керамических ТР при различном содержании компонентов, n : а) $n = 3$; б) $n = 4$; в) $n = 5$; г) $n = 6$.

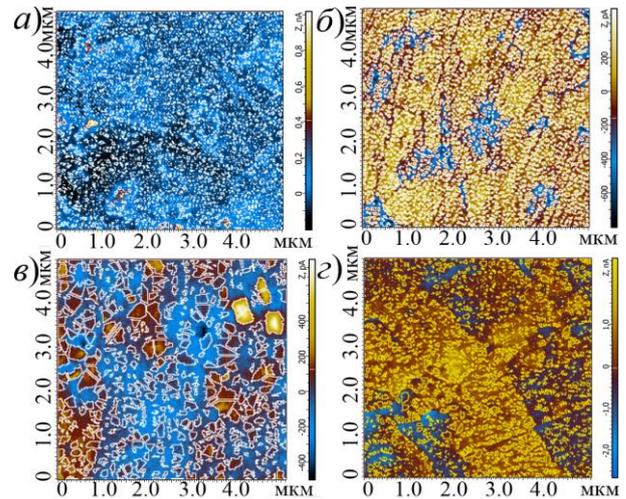


Рисунок 16 - АСМ-изображения с отмеченными границами доменов керамических ТР при различном содержании компонентов, n : а) $n = 3$; б) $n = 4$; в) $n = 5$; г) $n = 6$.

Рисунок 17 демонстрирует унимодальные (одногорбые) и бимодальные (двугорбые) частотные диаграммы. На уровне доверительной вероятности $P = 95\%$ проведено статистическое сравнение равенства дисперсий выборок (согласно F -критерию Фишера) (рисунок 18), а также выборочных средних значений на основе t -критерия Стьюдента.

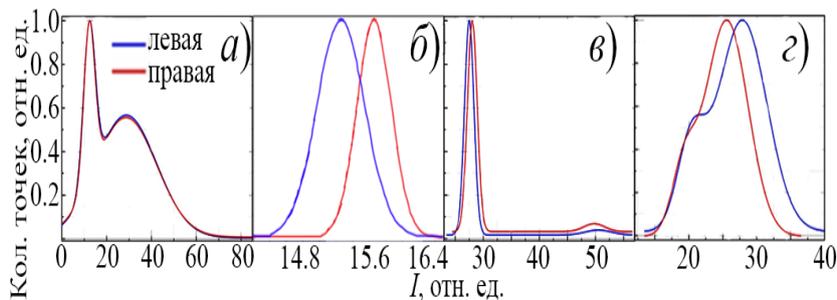


Рисунок 17 - Для двух половин образца (Left-Right) частотные диаграммы количества точек с одинаковой интенсивностью выхода флуоресценции: а) $n = 3$; б) $n = 4$; в) $n = 5$ и г) $n = 6$.

Результаты свидетельствуют о гомогенности (однородности) или гетерогенности образцов на основе значений интенсивности характеристического излучения, испускаемого разными точками поверхности. Дополнительной характеристикой степени гомогенности являлось значение коэффициента линейной корреляции (R) Пирсона. Величина, существенно меньшая единицы, может подчеркивать значимое

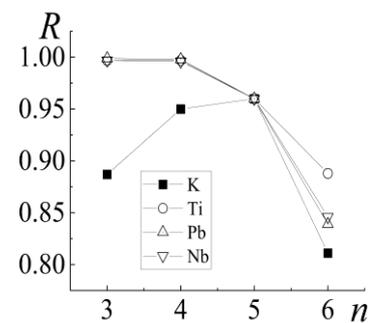


Рисунок 18 - Зависимости коэффициента линейной корреляции Пирсона от числа компонентов, n , в исследуемых системах

различие двух половин исследованной поверхности, что указывает на гетерогенность образца.

На основе представленных выше результатов сформулировано *шестое* научное положение.

В **пятом** разделе приведены новые данные о физических эффектах в ранее разработанных в НИИ физики функциональных материалах, базирующихся на *n*-компонентных системах ТР различного состава. Рассмотрены процессы формирования стабильного состояния в материалах типа ПКР различной степени сегнетожесткости, в том числе, фильтровых (ПКР13, ПКР80) и высокочувствительных (ПКР1, ПКР37). В ходе выполнения диссертационного исследования на основе выявленных закономерностей изменения физических свойств ТР *n*-компонентных систем разработаны новые сегнетоактивные материалы и способы их получения в различных твердотельных состояниях с востребованными свойствами, представленные в Приложении А [А51-А66]. Основные диэлектрические и пьезоэлектрические характеристики ряда разработанных материалов приведены в таблице.

Таблица - Основные диэлектрические и пьезоэлектрические характеристики ряда разработанных материалов

Материалы	$\varepsilon_{33}^f/\varepsilon_0$	$K_p; K_t$	$ d_{31} $, пКл/ Н	d_{33} , пКл/ Н	$ g_{31} ; g_{33}$, мВ×м/Н	Q_M	V_1^E , км/с	$K_p^2 \times Q_M$
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Материалы для высоковольтных актюаторов лазерных адаптивных систем	2700	0.70; -	235	540	9.9; 22.6	-	-	-
Экологически чистые материалы для низкочастотных приёмных устройств	2020	-;-	-	-	-	1060	4.74	17.1
Экологически чистые материалы для высокочувствительных приемников ультразвуковых колебаний	430	0.37; -	-	125	-; 32.8	125	4.91	-
Материалы с низкой диэлектрической проницаемостью для ультразвуковых преобразователей	449	0.09; 0.49	-	50	-; 12;5	670	-	5.4
Материалы для акустоэлектронных устройств	227	0.07; 0.38	19	65... 70	9.4; 32.3...3 4.8	1539	-	7.5

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Материалы с высокой диэлектрической проницаемостью для низкочастотных приемных устройств	9020	0.62; -	335	-	4.1; -	29	3.163	11.1
Экологически чистые материалы для высокочастотных электромеханических преобразователей	121	0.19; -	9	45	8.4; 42.0	516	5.827	18.6
Материалы на основе ниобата натрия для ультразвуковой дефектоскопии	1253	0.32; -	-	167	15.1	27	4.11	2.7
Бессвинцовые материалы для высокочувствительных приёмников ультразвуковых колебаний	642	0.35; -	121	-	21.2; -	160	-	19.6
Материалы для высокочувствительных устройств, работающих в высокочастотном диапазоне рабочих частот (4.0...7.0) МГц	490	0.26; -	51	185	11.81; 42.68	241	2.67	16.2

На основе полученных сведений сформулировано *седьмое* научное положение.

В Заключении представлены **основные научные результаты и выводы**

1. Разработаны оптимальные условия приготовления и получены (преимущественно впервые) практически беспримесные образцы объектов исследования в различных твердотельных состояниях (керамики, дисперсно-кристаллические порошки).

2. Для PbTiO_3 , модифицированного Sr и Ba по формуле $(\text{Pb}_{1-\alpha_1-\alpha_2}\text{Sr}_{\alpha_1}\text{Ba}_{\alpha_2})\text{TiO}_3$,

- определены оптимальные концентрации Sr и Ba, при которых достигаются максимальные значения анизотропии коэффициентов электромеханической связи;
- выделены три концентрационные области с резко отличающимся характером проявления дисперсионных явлений;
- установлена стабилизация его структуры с постепенным снижением температуры фазового перехода при обогащении композиций модификаторами;
- показано, что термодинамическая предыстория оказывает существенное влияние на физические свойства ТР.

3. В ТР системы ЦТС с различной твердотельной архитектурой (керамика, монокристаллы), наблюдаются явления, связанные с аномалиями зависимостей от температуры теплофизических характеристик, обусловленные структурными фазовыми переходами.

4. В ТР тройной системы $(1-x-y)\text{NaNbO}_3 - x\text{KNbO}_3 - y/2\text{CdNb}_2\text{O}_6$:

- рентгеноструктурная идентификация образующихся фаз позволила установить, что область беспримесных ТР простирается до $x = 0.70$ при $y = 0.05$, а с увеличением содержания CdNb_2O_6 до 25 мол.% сужается вплоть до $x \leq 0.10$. Выход за пределы указанных концентраций приводит к формированию гетерогенной области;

- анализ эволюции диэлектрических спектров позволил выделить три группы ТР: классические сегнетоэлектрики ($y=0.05\dots 0.10$), сегнетоэлектрики с размытым фазовым переходом ($y=0.30$), сегнетоэлектрики- релаксоры (СЭР) ($y=0.15\dots 0.25$).

5. В ТР состава $\text{Na}_{0.90}\text{K}_{0.05}\text{Cd}_{0.05}\text{NbO}_3$, модифицированном РЗЭ:

- установлены вхождение крупноразмерных РЗЭ (La, Pr) в кристаллическую решетку исходного ТР и неполная растворимость среднеразмерных РЗЭ (Tb, Dy и Ho) с образованием примесных соединений LnNbO_4 типа моноклинного фергусонита. При этом введение крупноразмерных РЗЭ привело к сдвигу температур переходов Р-Т и Т-К в низкотемпературную область, а гетеровалентное замещение среднеразмерными катионами способствовало образованию квазиплатообразного участка, обусловленного близостью $\text{P} \rightarrow \text{T}$ и $\text{T} \rightarrow \text{K}$ переходов, присутствующих в базовых соединениях;

- в исходном керамическом ТР наблюдается очень слабая интенсивность люминесценции от электронно-дырочной пары Nb^{4+} -О- в «зелёной» области спектра с максимумом при ~ 500 нм. При этом, в ТР с Ho и Tb, за счёт рассеяния энергии на колебаниях кристаллической решетки и влияния катионов РЗЭ на процессы переноса заряда между различными NbO-группами, наблюдается слабоинтенсивное свечение матрицы керамики по сравнению с интенсивностью люминесценции матрицы в образцах исходного состава, модифицированных La, Dy. Следовательно, модифицирование Tb и Ho не приводит к усилению люминесценции керамики исходного ТР в видимой области спектра, в отличие от модифицирования Dy^{3+} , где интенсивность свечения в этой области спектра увеличивается в 5 раз. Повышение симметрии ТР с La, Pr приводит к более эффективной излучательной рекомбинации между Nb-O в ТР. Это, по-видимому, обусловлено эффективным трансфером энергии между матрицей и РЗЭ, что, в частности, приводит к очень интенсивной

люминесценции за счет излучательного $^1D_2-^3H_4$ перехода иона Pr^{3+} в керамике $[(Na_{0.90}K_{0.05}Cd_{0.05})_{0.95}Pr^{3+}_{0.05}]NbO_3$ вблизи ~ 610 нм.

6. В ТР тройной системы $(1-x)Pb(Ti_{0.5}Zr_{0.5})O_3-x/2CdNb_2O_6$ ($x=0.025\dots 0.10$, $\Delta x=0.025$):

- образцы с $x=0.025$ имеют структуру типа перовскита с тетрагональной (Т) элементарной ячейкой. При $x>0.025$ ТР являются неоднородными и состоят из серии Т- фаз с близкими параметрами ячейки;

- зависимости $\varepsilon'/\varepsilon_0(T)$ имеют λ - образный вид с четкими максимумами, не размывающимися и не меняющими своего положения при увеличении частоты переменного электрического поля (f), а в параэлектрической фазе подчиняются эмпирическому закону Кюри-Вейсса. Это свидетельствует о том, что все исследованные ТР являются классическими сегнетоэлектриками;

- анализ термоиндуцированного старения позволил установить, что в ТР с $x = 0.025$ диэлектрические параметры сохраняют стабильность вплоть до 30 циклов. При увеличении содержания $CdNb_2O_6$ ТР характеризуются уменьшением T_K в течение первых 10...15 циклов с её последующей стабилизацией, а параметр размытия $\varepsilon'/\varepsilon_0$ в момент фазового перехода испытывает аномалии в виде резких скачков с формированием локальных экстремумов. Наименьший разброс параметров характерен для ТР с $x = 0.10$, что, вероятно, обусловлено присутствием жидкой фазы, обеспечивающей стабилизирующий эффект.

7. В 4-х- компонентных системах на основе НЦМ и ЦТС:

- **$(1-x)(Na_{0.875}Li_{0.125})NbO_3 - xPZT$**

- установлено, что в интервале $0.0 \leq x \leq 1.0$ образуется непрерывный ряд ТР, кристаллизующихся в Р-, Рэ- и Т- фазах. В интервале $0.25 < x < 0.70$ тип симметрии ТР четко не выявлен из-за малой величины деформации ячейки. Высказано предположение о том, что в этом случае образуется серия Р-фаз с близкими структурными параметрами, эта область определена как Пск;

- **$(1-x)(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3-xPZT$:**

- установлено, что после двукратного синтеза окончательного формирования фазового состава и структуры ТР не происходит. Формирование структуры стехиометрических ТР продолжается и при спекании, а повышение $T_{спек}$ изменяет их фазовый состав, параметры ячейки и не всегда приводит к увеличению плотности;

- построенная фазовая диаграмма системы характеризуется существованием двух морфотропных областей с Р+Пск ($0.0 < x < 0.25$) и Пск+Т ($0.55 < x < 0.75$) фазами и трех однофазных полей: Р, Пск, Т. На основе исследования кристаллической структуры в широком температурном диапазоне построена

панорамная фазовая x - T диаграмма системы. Установлено, что в ТР дальний порядок не реализуется, а имеет место сегрегация атомов. С ростом температуры сегрегация атомов преобразуется в кластерную структуру, которая модулируется волной плотности дефектов;

➤ на основе исследования реверсивной нелинейности ТР выявлено формирование асимметричных петель диэлектрической проницаемости, сохраняющих свой вид при увеличении N (количества циклов изменения постоянного электрического поля). Обнаруженные аномалии при $x \geq 0.8$ и $E \approx 1.5 \cdot 10^4$ В/см связаны со структурным сегнетоэлектрическим $T \rightarrow T+P$ ФП, индуцированным электрическим полем;

• **PZT- PZN- PMN (с Ва, Sr) состава $(Pb_{1-\alpha_1-\alpha_2}Sr_{\alpha_1}Ba_{\alpha_2}) [Ti_xZr_y\{(Nb_{2/3}Zn_{1/3})(Nb_{2/3}Mg_{1/3})\}_{1-x-y}]O_3$:**

➤ определено, что увеличение концентрации замещающего свинец стронция приводит к усложнению x ($PbTiO_3$)- диаграммы состояния системы за счет образования новой фазы (предположительно $SrPb_xTi_{1-x}O_3$) и формирования сначала ($\alpha_1=0.10$) одной МО ($T+P_{ск}$) и, далее, двух МО ($\alpha_1=0.12$) по схеме T ($\alpha_1=0.02$) $\rightarrow T \rightarrow T+P_{ск} \rightarrow T$ ($\alpha_1=0.10$) $\rightarrow T+P_{ск} \rightarrow T \rightarrow T+P_{ск}$ ($\alpha_1=0.12$). При этом изменяется характер проявления сегнетоэлектрических свойств: классические сегнетоэлектрики трансформируются в сегнетоэлектрики- релаксоры;

➤ стремительный рост ϵ/ϵ_0 при высоких температурах в параэлектрической области связан с вкладом в эту характеристику сквозной электропроводности, появление которой обусловлено возникновением вакансий из-за окислительно-восстановительных процессов в керамиках за счет присутствия в их составах ионов переменной валентности (Ti, Nb). Дополнительный вклад в проводимость может давать вторая фаза – метаплюмбат- титанат стронция, поскольку $SrPbO_3$ является полупроводником n -типа;

8. Результаты микрофлуоресцентного исследования **3-х- и 4-х-компонентных систем** свидетельствуют о том, что для всех образцов разброс величин концентраций является статистически незначимым, то есть имеет место достаточно высокая степень гомогенности химического состава.

9. **ТР пяти- и шестикомпонентных систем** характеризуются многоволновой модуляцией, при этом суммарные и разностные сателлитные пики с волновыми векторами, равными сумме и разности волновых векторов q_1 и q_2 , не обнаружены. Это означает, что ТР состоят из чередующихся областей с различными векторами модуляции, вероятно, отличающихся химическим составом и типом реальной структуры. Концентрационная неоднородность указанных ТР подтверждается и микроструктурно развитием в шестикомпонентной системе

бимодальности зеренного строения и микрофлуоресцентным анализом, выявившем гетерогенность химических композиций, и исследованиями доменной структуры ТР, в результате которых установлено её блочное строение в 6-ти- компонентной системе ТР.

10. В композициях, изученных в данной работе, базирующихся на ТР с **принципиально различающимися свойствами**, наиболее эффективными являются 3-х- 4-х- компонентные системы, в отличие от ТР, основанных на ЦТС- системе с дополнительными родственными Рb- содержащими перовскитовыми компонентами, в которых оптимальными параметрами обладают ТР 5-ти- компонентных систем. Такой эффект связан с разупорядочением структуры ТР при введении в решетку инородных ионов, то есть с развитием кристаллохимического беспорядка и, как следствие, неоднородности ТР на всех масштабах их иерархического строения и ухудшения электрофизических свойств.

11. Методика определения экстремальных значений T_{Kmin} и x_{min} может быть использована при разработке n -компонентных систем сегнетоэлектрических ТР для предварительной оценки характера поведения T_K в них, в частности, в наиболее интересных, с точки зрения практического использования, частях фазовых диаграмм – морфотропных областях.

12. Показана возможность приготовления ряда исследованных материалов в других, отличных от керамического, твердотельных состояниях. Так, ВЧ-катодным распылением в атмосфере кислорода получены однофазные поликристаллические текстурированные тонкие пленки материала ПКР-13, базирующегося на многоэлементной композиции, в которых при анализе вольт-фарадных характеристик ярко проявились эффекты переключения поляризации. Показано, что варьированием технологических регламентов возможно изменять деформацию в плёнках, степень их структурированности и, как следствие, диэлектрические и пьезоэлектрические свойства.

13. Разработаны программы для ЭВМ и базы данных, позволяющие автоматизировать и ускорять процесс исследования электрофизических характеристик материалов в различных твердотельных состояниях и обеспечивать надежное хранение информации.

14. Разработаны способы получения функциональных материалов, включающие, в том числе, технологические регламенты, последовательности операций на каждой стадии технологического процесса, адаптированные к конкретным базовым композициям и обеспечивающие оптимальность их целевых свойств.

В приложении А приведено описание разработанных материалов и технологий их изготовления.

В приложении Б приведен перечень сокращений, условных обозначений.

В приложении В представлен список всех публикаций автора по теме диссертации.

Цитированная литература

1. Многокомпонентные системы сегнетоэлектрических сложных оксидов: физика, кристаллохимия, технология. Аспекты дизайна сегнетопьезоэлектрических материалов / А.Я. Данцигер, О.Н. Разумовская, Л.А. Резниченко, В.П. Сахненко, А.Н. Клевцов, С.И. Дудкина, Л.А. Шилкина, Н.В. Дергунова, А.Н. Рыбьянец // Ростов-на-Дону: Изд-во МП “Книга”. – 2001. – Т. I. – 408с. – 2002. – Т. II. – 365с.
2. Стратегия научно-технологического развития РФ. Утв. Указом президента РФ 01.12.2016 г. № 642.
3. Фесенко, Е.Г. Новые пьезокерамические материалы / Е.Г. Фесенко, А.Я. Данцигер, О.Н. Разумовская // Ростов на-Дону. Изд-во РГУ. –1983. – 156с.
4. A review on giant piezoelectric coefficient, materials and applications / S. Ramesh, D. Ravinder, K.C.V. Naidu, N.S. Kumar, K. Srinivas, D. Baba Basha, V. Chandra Sekhar // *Biointerface Res. Appl. Chem.* 9 (2019) 4205–4216. <https://doi.org/10.33263/BRIAC95.205216>.
5. Progress in high-strain perovskite piezoelectric ceramics / J. Hao, W. Li, J. Zhai, H. Chen // *Mater. Sci. Eng. R Reports.* - 2019. - V. 135. - P. 1-57. doi: 10.1016/j.mser.2018. 08.001.
6. Сахненко, В.П. Энергетическая кристаллохимия твердых растворов соединений кислородно-октаэдрического типа и моделирование пьезокерамических материалов. Серия. Фундаментальное материаловедение. / В.П. Сахненко, Н.В. Дергунова, Л.А. Резниченко // Ростов-на-Дону. Изд-во Ростовского государственного педагогического университета. –1999. – 321 с.

Основные результаты работы представлены в следующих публикациях автора

1. Главы в зарубежных совместных монографиях

- A1. The Changes in the Structure of PZT-Ceramics at nano-, mezo- and microscopic Levels under Morphotropic Phase Transitions / S. Titov, I. Andryushina, L. Shilkina, V. Titov, **K. Andryushin**, L. Reznichenko // *Advanced Materials. Proceedings of the International Conference on "Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications"*, PHENMA 2018. Springer Proceedings in Physics. – Cham : Springer, 2019. – Vol. 224. – Ch. 19. – P. 251-266.– Режим доступа: https://doi.org/10.1007/978-3-030-19894-7_19 (дата обращения 03.08.2022). – ISBN 978-3-030-19893-0.

A2. Physical Effects in Niobates of Sodium and Lithium, Due to Their Crystal-Chemical Peculiar Properties / L.A. Reznichenko, A.V. Turik, V.A. Chernyshkov, L.A. Shilkina, S.I. Dudkina, I.N. Andryushina, **K.P. Andryushin**, A.G. Abubakarov, T.N. Sorokun and V.A. Gritskikh // Proceedings of the 2017 International Conference on "Physics, Mechanics of New Materials and Their Applications". – New York : Nova Science Publishers, 2018. – Ch. 32. – P. 233-238. – ISBN 978-1-5361-4083-5.

A3. Effects of the Heterovalent Modification of the Solid Solutions Based on Sodium Niobate / L.A. Reznichenko, L.A. Shilkina, S.I. Dudkina, I.N. Andryushina, **K.P. Andryushin**, O.N. Razumovskaya, V.A. Chernyshkov, A.G. Abubakarov, T.N. Sorokun and S.A. Mitchenko. // Proceedings of the 2017 International Conference on "Physics, Mechanics of New Materials and Their Applications". – New York : Nova Science Publishers, 2018. – Ch. 8. – P. 61-66. – ISBN 978-1-5361-4083-5.

A4. Phase Transition Fatigue in Industrial Materials PCR-13 and PCR-80 / I.N. Andryushina, **K.P. Andryushin**, Yu.I. Yurasov, A.V. Nagaenko and L.A. Reznichenko // Proceedings of the 2017 International Conference on "Physics, Mechanics of New Materials and Their Applications". – New York : Nova Science Publishers, 2018. – Ch. 24. – P. 177-182. – ISBN 978-1-5361-4083-5.

A5. On the Formation of Phase States: The Isomorphism and Macro Responses of Niobates Alkali Metals / L.A. Reznichenko, L.A. Shilkina, S.I. Dudkina, O.N. Razumovskaya, G.A. Gegusina, N.V. Dergunova, I.N. Andryushina, **K.P. Andryushin**, A.G. Abubakarov, T.N. Sorokun and S.A. Mitchenko // Proceedings of the 2017 International Conference on "Physics, Mechanics of New Materials and Their Applications". – New York : Nova Science Publishers, 2018. – Ch. 5. – P. 37-42. – ISBN 978-1-5361-4083-5.

A6. Production, Structure, Electrophysical and Thermofrequency Properties in Multicomponent Heterostructures Based on a PZT System / I.N. Andryushina, **K.P. Andryushin**, A.V. Nagaenko, L.A. Shilkina and L.A. Reznichenko // Proceedings of the 2016 International Conference on "Physics, Mechanics of New Materials and Their Applications". – New York : Nova Science Publishers, 2017. – Ch. 3. – P. 15-22. – ISBN 978-1-53611-033-3.

A7. State Diagram and the Microstructure of a Solid Solution System (Pb, Sr, Ba) (Ti, Zr, Nb, Zn, Mg)O₃ / **K.P. Andryushin**, I.N. Andryushina, L.A. Shilkina, A.V. Nagaenko, and L.A. Reznichenko. // Proceedings of the 2016 International Conference on "Physics, Mechanics of New Materials and Their Applications". – New York : Nova Science Publishers, 2017. – Ch. 2. – P. 9-14. – ISBN 978-1-53611-033-3.

A8. Phase-Transition Fatigue in a Four Component System: Modified Alkaline Earth Elements / I.N. Andryushina, **K.P. Andryushin**, L.A. Reznichenko, O.N. Razumovskaya // Proceedings of the 2016 International Conference on "Physics, Mechanics of New Materials and Their Applications". Series: Physics Research and

Technology. Computer Science, Technology and Applications. – New York : Nova Science Publishers, 2017. – Ch. 42. – P. 295-300. – ISBN 978-1-53611-033-3.

2. Статьи в журналах, индексируемых в БД " Scopus, Web of Science"

A9. The influence of thermodynamic background on the phase picture, macroresponses and the effects of the temporary aging of lead titanium doped with alkaline earth metal oxides / A.V. Nagaenko, I.N. Andryushina, **К.П. Andryushin**, L.A. Shilkina, A.G. Rudskaya, L.A. Reznichenko // *Ceramics International*. – 2021. – Vol. 47. – № 4. – P. 5639-5647. – Режим доступа: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.10.149> (дата обращения 03.08.2022). – Q1 (SJR).

A10. Multi-element ferroactive materials based on KNN-PZT compositions with fundamentally different physical properties / A.V. Nagaenko, S.-H. Chang, **К.П. Andryushin**, L.A. Shilkina, M.I. Mazuritskiy, I.N. Andryushina, E.V. Glazunova, A.A. Pavelko, Y.A. Trusov, I.A. Verbenko, L.A. Reznichenko, I.A. Parinov // *Heliyon*. – 2020. – Vol. 6. – № 2. – Art. № e03497 (14 p). – Режим доступа: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e03497> (дата обращения 03.08.2022). – Q1 (SJR).

A11. Crystal structure, polarization properties and reverse nonlinearity of solid solutions of the KNN-PZT system in a wide range of external influences / **К.П. Andryushin**, L.A. Shilkina, I.N. Andryushina, M.O. Moysa, D.I. Rudskiy, L.A. Reznichenko // *Ceramics International*. – 2020. – Vol. 47. – № 1. – P. 138-148. – Режим доступа: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.08.117> (дата обращения 03.08.2022). – Q1 (SJR).

A12. Multicomponent ferroactive materials for low-frequency applications: Features of the crystal and grain structure, macro-responses / **К.П. Andryushin**, L.A. Shilkina, I.N. Andryushina, A.V. Pavlenko, A.V. Nagaenko, I.A. Verbenko, L.A. Reznichenko // *Ceramics International*. – 2019. – Vol. 45. – № 14. – P. 16855-16863. – Режим доступа: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.05.228> (дата обращения 03.08.2022). – Q1 (SJR).

A13. Features of the structure and macro responses in hard ferro piezoceramics based on the PZT system / **К.П. Andryushin**, I.N. Andryushina, L.A. Shilkina, A.V. Nagaenko, S.I. Dudkina, A.A. Pavelko, I.A. Verbenko, L.A. Reznichenko // *Ceramics International*. – 2018. – Vol. 44. – № 15. – P. 18303-18310. – Режим доступа: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.07.042> (дата обращения 03.08.2022). – Q1 (SJR).

A14. The PZT system ($\text{PbTi}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_3$, $0 \leq x \leq 1.0$): The Dependencies of electrophysical properties of solid solutions on the electric field strength and component concentration (Part 5) / I.N. Andryushina, L.A. Reznichenko, L.A. Shilkina, **К.П. Andryushin**, Yu.I. Yurasov, S.I. Dudkina // *Ceramics International*. – 2013. – Vol. 39. – № 7. – P. 7635-7640. – Режим доступа: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.02.100> (дата обращения 03.08.2022). – Q1 (SJR).

A15. The PZT system ($\text{PbTi}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_3$, $0 \leq x \leq 1.0$): Dielectric response of solid solutions in broad temperature ($10 \leq T \leq 1000\text{K}$) and frequency ($10^{-2} \leq f \leq 10^7$ Hz) ranges (Part 4) / I.N. Andrushina, L.A. Reznichenko, I.M. Shmitko, L.A. Shilkina, **K.P. Andrushin**, Yu.I. Yurasov, S.I. Dudkina // *Ceramics International*. – 2013. – Vol. 39. – № 4. – P. 3979–3986. – Режим доступа: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.10.246> (дата обращения 03.08.2022). – Q1 (SJR).

A16. The PZT system ($\text{PbTi}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_3$, $0 \leq x \leq 1.0$): High temperature X-ray diffraction studies. Complete x-T phase diagram of real solid solutions (Part 3) / I.N. Andryushina, L.A. Reznichenko, L.A. Shilkina, **K.P. Andryushin**, S.I. Dudkina // *Ceramics International*. – 2013. – Vol. 39. – № 3. – P. 2889–2901. – Режим доступа: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.09.063> (дата обращения 03.08.2022). – Q1 (SJR).

A17. The PZT system ($\text{PbTi}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_3$, $0 \leq x \leq 1.0$): The real phase diagram of solid solutions (Room temperature) (Part 2) / I.N. Andryushina, L.A. Reznichenko, L.A. Shilkina, **K.P. Andryushin**, S.I. Dudkina // *Ceramics International*. – 2013. – Vol. 39. – № 2. – P. 1285–1292. – Режим доступа: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.07.060> (дата обращения 03.08.2022). – Q1 (SJR).

A18. The PZT system ($\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$, $0.0 \leq x \leq 1.0$): Specific features of recrystallization sintering and microstructures of solid solutions (Part 1) / I.N. Andryushina, L.A. Reznichenko, V.A. Alyoshin, L.A. Shilkina, **K.P. Andryushin** // *Ceramics International*. – 2013. – Vol. 39. – № 1. – P. 753–761. – Режим доступа: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.06.088> (дата обращения 03.08.2022). – Q1 (SJR).

A19. The Influence of the Elemental Composition, Crystal Structure, and Grain Structure of the Ferro-Piezoceramics of Various Degrees of the Ferro-Hardness on the Stability of the Polarized State / **K. Andryushin**, S. Dudkina, S. Sahoo, L. Shilkina, V. Alyoshin, E. Triger, I. Andryushina, I. Verbenko, D. Rudskiy, A. Rudskaya, L. Reznichenko // *Materials*. – 2022. – Vol. 15. – № 6. – Art. № 2118 (20 p.). – Режим доступа: <https://doi.org/10.3390/ma15062118> (дата обращения 03.08.2022). – Q2 (SJR).

A20. Optimization of obtaining of translucent luminescent ceramics YNbO_4 by uniaxial hot pressing from crystal powders synthesized by sol-gel / M.N. Palatnikov, O.B. Shcherbina, M.V. Smirnov, **K.P. Andryushin**, L.A. Shilkina, L.A. Reznichenko, V.V. Efremov, S.M. Masloboeva // *Optical Materials*. – 2022. – Vol. 129. – Art. № 112541 (6 p.). – Режим доступа: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112541> (дата обращения 03.08.2022). – Q2 (SJR).

A21. Crystal structure, microstructure and electrophysical properties of highly sensitive ferroactive materials based / I.N. Andryushina, **K.P. Andryushin**, L.A. Shilkina, A.V. Nagaenko, A.A. Pavelko, M.O. Moysa, A.V. Cherpakov, I.A. Parinov, A.V. Popov, D.I. Rudskiy, L.A. Reznichenko // *Materials Science and Engineering B: Solid-State*

Materials for Advanced Technology. – 2022. – Vol. 283. – Art. № 115804 (9 p.). – Режим доступа: <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2022.115804> (дата обращения 03.08.2022). – Q2 (SJR).

A22. Structure and properties of luminescent ceramics $GdNbO_4$ obtained by usual technology and by hot pressing / O.B. Shcherbina, M.V. Smirnov, S.M. Masloboeva, **К.П. Andryushin**, V.V. Efremov, M.N. Palatnikov // Optik. – 2021. – Vol. 245. – Art. № 167683 (6 p.). – Режим доступа: <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2021.167683> (дата обращения 03.08.2022). – Q2 (SJR).

A23. Thermodynamic Prehistory In The Formation Of The Internal Structure Of Highly Stable Ferroelectric Materials / **К.П. Andryushin**, I.N. Andryushina, L.A. Shilkina, S.I. Dudkina, I.A. Verbenko, L.A. Reznichenko, M.I. Mazuritskiy, A.V. Nagaenko, I.A. Parinov, Shun-Hsyung Chang, Hung-Yu Wang // Applied sciences. – 2018. – Vol. 8. – № 10. – Art. № 1897 (11 p.). – Режим доступа: <https://doi.org/10.3390/app8101897> (дата обращения 03.08.2022). – Q2 (SJR).

A24. Features of the electrophysical and mechanical properties of n-component ferroactive solid solutions of composition PZT-PZN-PMN / **К.П. Andryushin**, I.N. Andryushina, I.A. Parinov, Cherpakov A.V., A.V. Popov, I.A. Verbenko, L.A. Reznichenko // Journal of advanced dielectrics. – 2021. – Vol. 11. – № 5 – Art. № 2160001 (5 p.). – Режим доступа: <https://doi.org/10.1142/S2010135X21600018> (дата обращения 03.08.2022). – Q3 (SJR).

A25. Effect of Critical External Influences on the Electrophysical Properties of a Ferro-Piezo-Electric Ceramic Material Based on the PZT-PMN-PZN + SiO_2 System / **К.П. Andryushin**, I.N. Andryushina, K.A. Sadykov, A.V. Nagaenko, L.A. Reznichenko // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2020. – Vol. 84. – № 9. – P. 1169–1171. – Режим доступа: <https://doi.org/10.3103/S106287382009004X> (дата обращения 03.08.2022). – Q3 (SJR).

A26. The influence of thermodynamic history and external influences on the electrophysical properties of ferropiezoceramic materials based on a multicomponent system PZT-PMN-PZN+ SiO_2 / **К.П. Andryushin**, I.N. Andryushina, Kh.A. Sadykov, A.V. Nagaenko, L.A. Reznichenko // Journal of Advanced Dielectrics. – 2020. – Vol. 10. – № 1-2. – Art. 2060012 (6 p.) – Режим доступа: <https://doi.org/10.1142/S2010135X20600127> (дата обращения 03.08.2022). – Q3 (SJR).

A27. Obtaining, structure, microstructure and dielectric characteristics of ceramics and thin films of ferro-piezoelectric materials based on the PZT system / I. Andryushina, A. Pavlenko, S. Zinchenko, **К. Andryushin**, L. Shilkina, E. Glazunova, A. Nagaenko, D. Stryukov, H. Sadykov, L. Reznichenko // Journal of Advanced Dielectrics. – 2020. – Vol. 10 – № 2. – Art. № 2060003 (7 p.). – Режим доступа: <https://doi.org/10.1142/S2010135X20600036> (дата обращения 03.08.2022). – Q3 (SJR).

A28. "Internal Structure–Macroresponses" Correlations in Multicomponent (Na, K)NbO₃–Pb(Ti, Zr)O₃ ferroceramics / **K.P. Andryushin**, I.N. Andryushina, L.A. Shilkina, E.V. Glazunova, A.V. Nagaenko, I.A. Verbenko, L.A. Reznichenko // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2019. – Vol. 83. – № 6. – P. 709-712. – Режим доступа: <https://doi.org/10.3103/S1062873819060066> (дата обращения 03.08.2022). – Q3 (SJR).

A29. Effect of specific features of the phase formation on structural transformations and the formation of properties of solid solutions of the PbZr_{1-x}Ti_xO₃ (0 < x < 1.00) system / L.A. Shilkina, S.I. Dudkina, I.N. Andryushina, L.A. Reznichenko, **K.P. Andryushin**, S.V. Titov, V.M. Shabanov, O.N. Razumovskaya // Physics of the Solid State. – 2015. – Vol. 57. – № 4. – P. 731-745. – Режим доступа: <https://doi.org/10.1134/S1063783415040277> (дата обращения 03.08.2022). – Q3 (SJR).

A30. Dielectric spectroscopy of PbZr_{1-x}Ti_xO₃ solid solutions (0.495 ≤ x ≤ 0.51) in a temperature range of 100-300 K at frequencies from 1 × 10⁻² to 2 × 10⁷ Hz / I.N. Andryushina, **K.P. Andryushin**, O.N. Razumovskaya, L.A. Shilkina, L.A. Reznichenko, Y.I. Yurasov // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2010. – Vol. 74. – № 8. – P. 1127-1129. – Режим доступа: <https://doi.org/10.3103/S1062873810080265> (дата обращения 03.08.2022). – Q3 (SJR).

A31. Thermophysical properties of solid solutions of lead zirconate titanate obtained in various solid state states / **K.P. Andryushin**, S. Sahoo, V.G. Smotrakov, V.V. Eremkin, L.A. Shilkina, I.N. Andryushina, S.I. Dudkina, L.A. Reznichenko // Ferroelectrics. – 2022. – Vol. 591. – № 1. – P. 7–15 – Режим доступа: <https://doi.org/10.1080/00150193.2022.2041917> (дата обращения 03.08.2022). – Q4 (SJR).

A32. Evolution of mechanical strength of the niobate ferro-piezoelectric ceramics with their modifying with various elements / S.I. Dudkina, V.A. Alyoshin, **K.P. Andryushin**, M.I. Kovalenko, I.N. Andryushina, I.A. Verbenko, L.A. Reznichenko // Ferroelectrics. – 2022. – Vol. 591. – № 1. – P. 33–42. – Режим доступа: <https://doi.org/10.1080/00150193.2022.2041920> (дата обращения 03.08.2022). – Q4 (SJR).

A33. Thermal expansion of solid solutions of the Pb(Zr, Ti)O₃ system near lead zirconate / **K.P. Andryushin**, I.N. Andryushina, L.A. Shilkina, L.A. Reznichenko // Journal of Physics: Conference Series. – 2021. – Vol. 2057 – Art. № 012060 (5 p.) – Режим доступа: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2057/1/012060> (дата обращения 03.08.2022). – Q4 (SJR).

A34. Multicomponent complex oxide media - The basics of the functional materials for electronic engineering- The selection of the promising compositions for assessing the ferrohardness / **K.P. Andryushin**, S.I. Dudkina, L.A. Shilkina, I.N. Andryushina, D.I. Rudskiy, I.A. Verbenko, L.A. Reznichenko // Journal of Physics:

Conference Series. – 2021. – Vol. 1942. – № 1. – Art. 012016 (7 p.). – Режим доступа: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1942/1/012016> (дата обращения 03.08.2022). – Q4 (SJR).

A35. Dielectric spectroscopy, piezoelectric and ferroelastic properties of solid solutions of the three-component system $(1-x-y) \text{NaNbO}_3 - x\text{KNbO}_3 - y\text{CdNb}_2\text{O}_6$ in the temperature range (10-330) K / М.О. Moysa, **К.П. Andryushin**, S.P. Kubrin, I.N. Andryushina, L.A. Reznichenko // Journal of Physics: Conference Series. – 2021. – Vol. 1942. – № 1. – Art. № 012027 (5 p.). – Режим доступа: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1942/1/012027> (дата обращения 03.08.2022). – Q4 (SJR).

A36. Features of the Structure and Electrophysical Properties of Solid Solutions of the System $(1-x-y) \text{NaNbO}_3-x\text{KNbO}_3-y\text{Cd}_{0.5}\text{NbO}_3$ / **К. Andryushin**, L. Shilkina, I. Andryushina, A. Nagaenko, M. Moysa, Svetlana Dudkina, Larisa Reznichenko // Materials. – 2021. – Vol. 14. – № 14. – Art. № 4009 (15 p.). – Режим доступа: <https://doi.org/10.3390/ma14144009> (дата обращения 03.08.2022). – Q2 (SJR).

A37. The influence of the internal structure on the polarization properties of the solid solutions of the three-component system of the sodium–potassium–cadmium niobates / М.О. Moysa, A.V. Nagaenko, L.A. Shilkina, К.П. Andryushin, I.N. Andryushina, L.A. Reznichenko, D.I. Rudskiy, A.G. Rudskaya // Ferroelectrics. – 2021. – Vol. 575. – № 1. – P. 64–74. – Режим доступа: <https://doi.org/10.1080/00150193.2021.1888228> (дата обращения 03.08.2022). – Q4 (SJR).

A38. Temperature stability of $\text{Na}_{0.1}\text{K}_{0.1}\text{Pb}_{0.8}\text{Nb}_{0.2}\text{Ti}_{0.4}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_3$ solid solution / **К.П. Andryushin**, L.A. Shilkina, I.N. Andryushina, S. I. Dudkina, D. I. Rudskiy, L. A. Reznichenko // Ferroelectrics. – 2021. – Vol. 574. – № 1. – P. 23-28. – Режим доступа: <https://doi.org/10.1080/00150193.2021.1888045> (дата обращения 03.08.2022). – Q4 (SJR).

A39. Reversible nonlinearity, opposite piezoeffect, electromechanical and dielectric hysteresis in "ferroelectric-soft" multielement compounds / I.N. Andryushina, **К.П. Andryushin**, L.A. Reznichenko, L.A. Shilkina, A.G. Abubakarov, O.N. Razumovskaya, A.A. Pavelko // Global Journal of Pure and Applied Mathematics. – 2016. – Vol. 12. – № 1. – P. 525-532.

A40. Phase picture and macroresponse in "ferroelectric-soft" multicomponent system $(\text{Pb}, \text{Sr}, \text{Ba}) (\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Nb}, \text{Zn}, \text{Mg})\text{O}_3$ / I.N. Andryushina, **К.П. Andryushin**, L.A. Reznichenko, L.A. Shilkina, A.G. Abubakarov, O.N. Razumovskaya, M.B. Manuilov, Y.M. Noykin // Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences. – 2016. – Vol. 6. – № 1. – P. 1742-1747.

3. Статьи в журналах, индексируемых в составе базы Russian Science Citations Index (RSCI)

A41. Материалы на основе многокомпонентных систем сложных оксидов для устройств пьезотехники / С.И. Дудкина, **К.П. Андрюшин**, И.Н. Андрюшина, Е.В.

Глазунова, И.А. Вербенко, Л.А. Резниченко // Конструкции из композиционных материалов. – 2021. – № 3 (163). – С. 26-32.

А42. Поверхности температур Кюри в многокомпонентных системах сегнетоэлектрических твёрдых растворов – основ композиционных материалов / **К.П. Андрюшин**, И.Н. Андрюшина, Л.А. Шилкина, Е.В. Глазунова, И.А. Вербенко, Л.А. Резниченко // Конструкции из композиционных материалов. – 2020. – № 3 (159). – С. 40-44.

А43. Материалы с высокой механической добротностью на основе четырехкомпонентных систем для устройств, работающих в силовых режимах / С.И. Дудкина, Л.А. Шилкина, **К.П. Андрюшин**, И.Н. Андрюшина, А.А. Павелко, И.А. Вербенко, Л.А. Резниченко // Конструкции из композиционных материалов. – 2020. – № 3 (159). – С. 20-24.

А44. Влияние термодинамической предыстории на микроструктуру сегнетоактивных ниобатных материалов / А.Г. Абубакаров, Л.А. Шилкина, И.Н. Андрюшина, **К.П. Андрюшин**, И.А. Вербенко, Л.А. Резниченко, А.В. Нагаенко, С.А. Зейлингер, Х.А. Садыков // Конструкции из композиционных материалов. – 2017. – № 3 (147). – С. 53-69.

А45. Композиционные материалы на основе четырехкомпонентной системы $(\text{Na}, \text{Li})\text{NbO}_3 - \text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ / С.И. Дудкина, Н.А. Болдырев, И.Н. Андрюшина, Л.А. Шилкина; **К.П. Андрюшин**, И.А. Вербенко, Л.А. Резниченко, Э.Ф. Вайнштейн // Конструкции из композиционных материалов. – 2016. – № 2 (142). – С. 42-47.

А46. Влияние постоянного электрического поля на электрофизические свойства функциональных композиционных материалов / **К.П. Андрюшин**, И.Н. Андрюшина, А.А. Павелко, Л.А. Шилкина, Л.А. Резниченко // Конструкции из композиционных материалов. – 2016. – №4 (144). – С. 63-66.

А47. Особенности структуры и макроотклики композиционных материалов на основе твердых растворов системы цирконата-титаната свинца / Л.А. Резниченко, И.Н. Андрюшина, Л.А. Шилкина, **К.П. Андрюшин**, С.И. Дудкина, О.Н. Разумовская // Конструкции из композиционных материалов. – 2015. – № 2 (138). – С. 59-66.

А48. Разработка концепции, методологии и технологии создания экологически безопасных сегнетопьезоматериалов с высокими предельными рабочими температурами / Л.А. Резниченко, В.А. Чернышков, И.А. Вербенко, **К.П. Андрюшин**, И.Н. Андрюшина // Экология промышленного производства. – 2013. – № 1. – С. 46-48.

А49. Получение, свойства и применение композиционных метаматериалов на основе трехкомпонентной системы ниобатов Na-K-Cd / **К.П. Андрюшин**, И.Н. Андрюшина, Л.А. Шилкина, С.И. Дудкина, Л.А. Резниченко // Конструкции из композиционных материалов. – 2012. – № 1. – С. 31-35.

A50. Бесвинцовые сегнетоэлектрические материалы с широким спектром показателей механической добротности, диэлектрической и пьезоэлектрической активности / **К.П. Андриюшин**, А.В. Павленко, И.А. Вербенко, А.В. Турик, С.И. Дудкина, Л.А. Резниченко // Конструкции из композиционных материалов. – 2011. – № 2. – С. 53-59.

4. Результаты интеллектуальной деятельности (РИД)

4.1. Патенты на изобретения

A51. Патент № 2767817 С1 Российская Федерация, МПК С04В 35/495, С04В 35/645, С04В 35/111. Состав засыпки для спекания сегнетопьезоэлектрического керамического материала на основе ниобата натрия : № 2021128074 : заявл. 24.09.2021 : опубл. 22.03.2022, Бюл. №9 / Л. А. Резниченко, **К. П. Андриюшин**, Е. В. Глазунова, С. И. Дудкина, М. О. Мойса, И. Н. Андриюшина, И. А. Вербенко ; правообладатель федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет» (Южный федеральный университет). – Режим доступа: <https://fips.ru/ofpstorage/Doc/IZPM/RUNWC1/000/000/002/767/817/%D0%98%D0%97-02767817-00001/document.pdf> (дата обращения 04.08.2022).

A52. Патент № 2764404 С1 Российская Федерация, МПК С04В 35/491, Н01L 41/187. Высокочастотный пьезоэлектрический керамический материал на основе титаната-цирконата свинца : № 2021120469 : заявл. 12.07.2021 : опубл. 17.01.2022, Бюл. № 2 / **К. П. Андриюшин**, И. Н. Андриюшина, Е. В. Глазунова, С. И. Дудкина, М. О. Мойса, И. А. Вербенко, Л. А. Резниченко ; правообладатель федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет» (Южный федеральный университет). – Режим доступа: <https://fips.ru/ofpstorage/Doc/IZPM/RUNWC1/000/000/002/764/404/ИЗ-02764404-00001/ document.pdf> (дата обращения 04.08.2022).

A53. Патент № 2751527 С1 Российская Федерация, МПК С04В 35/468, С04В 35/47. Сегнетоэлектрический керамический материал на основе титаната бария-стронция : № 2020134749 : заявл. 22.10.2020 : опубл. 14.07.2021, Бюл. № 20 / Л. А. Резниченко, С. В. Хасбулатов, Х. А. Садыков, **К. П. Андриюшин**, И. Н. Андриюшина, Е. В. Глазунова, С. И. Дудкина, Н. А. Болдырев, И. А. Вербенко ; правообладатель федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет» (Южный федеральный университет). – Режим доступа: <https://fips.ru/ofpstorage/Doc/IZPM/RUNWC1/000/000/002/751 /527/%D0%98%D0%97-02751527-00001/document.pdf> (дата обращения 04.08.2022).

A54. Патент № 2751324 С1 Российская Федерация, МПК С04В 35/495, Н01L 41/187. Высокочастотный пьезоэлектрический керамический материал на основе ниобата натрия : № 2020134587 : заявл. 21.10.2020 : опубл. 13.07.2021, Бюл. № 20 /

Л. А. Резниченко, **К. П. Андриюшин**, Е. В. Глазунова, И. Н. Андриюшина, С. И. Дудкина, И. А. Вербенко ; правообладатель федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет» (Южный федеральный университет). – Режим доступа: <https://fips.ru/ofpstorage/Doc/IZPM/RUNWC1/000/000/002/751/324/%D0%98%D0%97-02751324-00001/document.pdf> (дата обращения 04.08.2022).

А55. Патент № 2751323 С1 Российская Федерация, МПК С04В 35/495. Низкочастотный пьезоэлектрический керамический материал на основе ниобата натрия : № 2020134604 : заявл. 21.10.2020 : опубл. 13.07.2021, Бюл. № 20 / Л. А. Резниченко, **К. П. Андриюшин**, Е. В. Глазунова, И. Н. Андриюшина, С. И. Дудкина, И. А. Вербенко ; правообладатель федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет» (Южный федеральный университет). – Режим доступа: <https://fips.ru/ofpstorage/Doc/IZPM/RUNWC1/000/000/002/751/323/%D0%98%D0%97-02751323-00001/document.pdf> (дата обращения 04.08.2022).

А56. Патент № 2728056 С1 Российская Федерация, МПК С04В 35/495. Бесвинцовый пьезоэлектрический керамический материал : № 2019124149 : заявл. 24.07.2019 : опубл. 28.07.2020, Бюл. № 22 / Л. А. Резниченко, С. И. Дудкина, О. Н. Разумовская, **К. П. Андриюшин**, И. Н. Андриюшина, И. А. Вербенко ; правообладатель федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет» (Южный федеральный университет). – Режим доступа: <https://fips.ru/ofpstorage/Doc/IZPM/RUNWC1/000/000/002/728/056/%D0%98%D0%97-02728056-00001/document.pdf> (дата обращения 04.08.2022).

А57. Патент № 2725358 С1 Российская Федерация, МПК С04В 35/645, С04В 35/495, С04В 35/45. Способ получения керамических материалов на основе сложных оксидов АВО₃ : № 2019128263 : заявл. 09.09.2019 : опубл. 02.07.2020, Бюл. № 19 / Л. А. Резниченко, **К. П. Андриюшин**, И. Н. Андриюшина, С. И. Дудкина, Е. В. Глазунова, И. А. Вербенко ; правообладатель федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет» (Южный федеральный университет). – Режим доступа: <https://fips.ru/ofpstorage/Doc/IZPM/RUNWC1/000/000/002/725/358/%D0%98%D0%97-02725358-00001/document.pdf> (дата обращения 04.08.2022).

А58. Патент № 2712083 С1 Российская Федерация, МПК С04В 35/495, С04В 35/46, Н01L 41/187. Пьезоэлектрический керамический материал на основе метаниобата лития : № 2019124151 : заявл. 24.07.2019 : опубл. 24.01.2020, Бюл. № 3 / Л. А. Резниченко, С. И. Дудкина, О. Н. Разумовская, **К. П. Андриюшин**, И. Н. Андриюшина, И. А. Вербенко ; правообладатель федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный

федеральный университет» (Южный федеральный университет). – Режим доступа: <https://fips.ru/ofpstorage/Doc/IZPM/RUNWC1/000/000/002/712/083/%D0%98%D0%97-02712083-00001/document.pdf> (дата обращения 04.08.2022).

А59. Патент № 2712081 С1 Российская Федерация, МПК С04В 35/495, С04В 35/00. Высокотемпературный пьезоэлектрический керамический материал на основе метаниобата лития : № 2019124147 : заявл. 24.07.2019 : опубл. 24.01.2020, Бюл. № 3 / Л. А. Резниченко, С. И. Дудкина, О. Н. Разумовская, **К. П. Андриюшин**, И. Н. Андриюшина, И. А. Вербенко ; правообладатель федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет» (Южный федеральный университет). – Режим доступа: <https://fips.ru/ofpstorage/Doc/IZPM/RUNWC1/000/000/002/712/081/%D0%98%D0%97-02712081-00001/document.pdf> (дата обращения 04.08.2022).

А60. Патент № 2597352 С1 Российская Федерация, МПК С04В 35/472, Н01L 41/187. Пьезоэлектрический керамический материал : № 2015132966/03 : заявл. 06.08.2015 : опубл. 10.09.2016, Бюл. № 25 / Л. А. Резниченко, **К. П. Андриюшин**, И. А. Вербенко, И. Н. Андриюшина, Л. А. Шилкина, А. Г. Абубакаров, О. Н. Разумовская, Ю. И. Юрасов ; правообладатель федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет» (Южный федеральный университет). – Режим доступа: <https://new.fips.ru/Archive4/PAT/2016FULL/2016.09.10/DOC/RUNWC1/000/000/002/597/352/DOCUMENT.PDF> (дата обращения 04.08.2022).

А61. Патент № 2596837 С1 Российская Федерация, МПК С04В 35/472, Н01L 41/187. Пьезоэлектрический керамический материал : № 2015132967/03 : заявл. 06.08.2015 : опубл. 10.09.2016, Бюл. № 25 / Л. А. Резниченко, С. И. Дудкина, И. А. Вербенко, И. Н. Андриюшина, А. В. Павленко, А. Г. Абубакаров, О. Н. Разумовская, **К. П. Андриюшин** ; правообладатель федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет» (Южный федеральный университет). – Режим доступа: <https://new.fips.ru/Archive4/PAT/2016FULL/2016.09.10/DOC/RUNWC1/000/000/002/596/837/DOCUMENT.PDF> (дата обращения 04.08.2022).

А62. Патент № 2542012 С1 Российская Федерация, МПК С04В 35/495, Н01L 41/187. Пьезоэлектрический керамический материал : № 2013159072/03 : заявл. 30.12.2013 : опубл. 20.02.2015, Бюл. № 5 / Л. А. Резниченко, О. Н. Разумовская, **К. П. Андриюшин**, И. А. Вербенко, А. В. Павленко, И. Н. Андриюшина, С. И. Дудкина ; правообладатель федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет» (Южный федеральный университет). – Режим доступа: <https://new.fips.ru/Archive/PAT/>

[2013FULL/2013.11.20/DOC/RUNWC1/000/000/002/542/012/DOCUMENT.PDF](https://new.fips.ru/Archive/PAT/2013FULL/2013.11.20/DOC/RUNWC1/000/000/002/542/012/DOCUMENT.PDF) (дата обращения 04.08.2022).

А63. Патент № 2498960 С2 Российская Федерация, МПК С04В 35/495. Пьезоэлектрический керамический материал : № 2011145121/03 : заявл. 09.11.2011 : опубл. 20.11.2013, Бюл. № 32 / Л. А. Резниченко, О. Н. Разумовская, **К. П. Андриюшин**, С. И. Дудкина, И. А. Вербенко, И. Н. Андриюшина, А. А. Павелко ; правообладатель федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет» (Южный федеральный университет). – Режим доступа: <https://new.fips.ru/Archive/PAT/2013FULL/2013.11.20/DOC/RUNWC2/000/000/002/498/960/DOCUMENT.PDF> (дата обращения 04.08.2022).

А64. Патент № 2498959 С2 Российская Федерация, МПК С04В 35/495. Пьезоэлектрический керамический материал : № 2011145119/03 : заявл. 09.11.2011 : опубл. 20.11.2013, Бюл. № 32 / Л. А. Резниченко, И. А. Вербенко, Х. А. Садыков, С. И. Дудкина, А. В. Павленко, **К. П. Андриюшин** ; правообладатель федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет» (Южный федеральный университет). – Режим доступа: <https://new.fips.ru/Archive/PAT/2013FULL/2013.11.20/DOC/RUNWC2/000/000/002/498/959/DOCUMENT.PDF> (дата обращения 04.08.2022).

А65. Патент № 2440955 С2 Российская Федерация, МПК С04В 35/499, H01L 41/187. Пьезоэлектрический керамический материал : № 2010108373/03 : заявл. 10.03.2010 : опубл. 27.01.2012, Бюл. №3 / Л. А. Резниченко, О. Н. Разумовская, И. А. Вербенко, **К. П. Андриюшин**, А. А. Павелко, А. П. Павленко, М. В. Таланов ; правообладатель Общество с ограниченной ответственностью "Норма" (ООО "Норма"). – Режим доступа: <https://new.fips.ru/Archive/PAT/2012FULL/2012.01.27/DOC/RUNWC2/000/000/002/440/955/DOCUMENT.PDF> (дата обращения 04.08.2022).

А66. Патент № 2440954 С2 Российская Федерация, МПК С04В 35/493, H01L 41/187. Пьезоэлектрический керамический материал : № 2010108374/03 : заявл. 10.03.2010 : опубл. 27.01.2012, Бюл. №3 / Л. А. Резниченко, О. Н. Разумовская, **К. П. Андриюшин**, И. А. Вербенко, И. Н. Андриюшина, А. И. Миллер ; правообладатель Общество с ограниченной ответственностью "Пьезооксид" (ООО "Пьезооксид"). – Режим доступа: <https://new.fips.ru/Archive/PAT/2012FULL/2012.01.27/DOC/RUNWC2/000/000/002/440/954/DOCUMENT.PDF> (дата обращения 04.08.2022).

4.2. Свидетельства о государственной регистрации программ для ЭВМ

А67. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2019611938 Российская Федерация. Программа для исследования диэлектрических и

деформационных характеристик сегнетоэлектриков под воздействием внешних постоянных смещающих полей : № 2019610752 : заявл. 22.01.2019 : опубл. 07.02.2019, Бюл. №2 / **К. П. Андрюшин**, А. В. Павленко, И. Н. Андрюшина, Х. А. Садыков ; правообладатель федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет» (Южный федеральный университет). – Режим доступа: <https://fips.ru/ofpstorage/Doc/PrEVM/RUNWPR/000/002/019/611/938/2019611938-00001/document.pdf> (дата обращения 04.08.2022).

А68. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2018665957 Российская Федерация. Программа для исследования диэлектрических свойств сегнетопъезоматериалов с помощью прецизионного LCR-метра WayneKerr4300 : № 2018662417 : заявл. 07.11.2018 : опубл. 11.12.2018, Бюл. №12 / **К. П. Андрюшин**, И. Н. Андрюшина, Х. А. Садыков, А. В. Нагаенко ; правообладатель федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет» (Южный федеральный университет). – Режим доступа: <https://fips.ru/ofpstorage/Doc/PrEVM/RUNWPR/000/002/018/665/957/2018665957-00001/document.pdf> (дата обращения 04.08.2022).

А69. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2018664431 Российская Федерация. Программа для расчета $C(U)$ зависимостей конденсаторных структур с использованием LCR-метра Agilent E4980A : № 2018662160 : заявл. 02.11.2018 : опубл. 16.11.2018, Бюл. №11 / **К. П. Андрюшин**, И. Н. Андрюшина, А. В. Павленко, Х. А. Садыков ; правообладатель федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет» (Южный федеральный университет). – Режим доступа: <https://fips.ru/ofpstorage/Doc/PrEVM/RUNWPR/000/002/018/664/431/2018664431-00001/document.pdf> (дата обращения 04.08.2022).

А70. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2016662072 Российская Федерация. Программа для расчета вольт-фарадных характеристик сегнетоэлектрических материалов в заданном интервале с использованием прецизионного LCR-метра Agilent E4980A : № 2016619445 : заявл. 06.09.2016 : опубл. 31.10.2016 / **К. П. Андрюшин**, А. В. Павленко, И. Н. Андрюшина ; правообладатель федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет» (Южный федеральный университет). – Режим доступа: <https://fips.ru/Archive//EVM/2016/2016.11.20/DOC/RUNW/000/002/016/662/072/document.pdf> (дата обращения 04.08.2022).

А71. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2015618307 Российская Федерация. Программа для исследования влияния постоянного магнитного поля на диэлектрические свойства мультиферроиков при криогенных температурах : № 2015614984 : заявл. 10.06.2015 : опубл. 20.09.2015 / **К. П. Андрюшин**, А. В. Павленко, И. Н. Андрюшина ; правообладатель федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет» (Южный федеральный университет). – Режим доступа:

<https://fips.ru/Archive//EVM/2015/2015.09.20/DOC/RUNW/000/002/015/618/307/document.pdf> (дата обращения 04.08.2022).

А72. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2015618306 Российская Федерация. Программа для исследования диэлектрических спектров различных керамических наноматериалов при температурной стабилизации $\sim 0,1\text{K}$: № 2015614982 : заявл. 10.06.2015 : опубл. 20.09.2015 / **К. П. Андрюшин**, И. Н. Андрюшина ; правообладатель федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет» (Южный федеральный университет). – Режим доступа:

<https://fips.ru/Archive//EVM/2015/2015.09.20/DOC/RUNW/000/002/015/618/306/document.pdf> (дата обращения 04.08.2022).

А73. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2015611355 Российская Федерация. Программа для расчета навесок исходных компонентов для синтеза стехиометрических твердых растворов, включающих оксиды, гидроксиды, карбонаты и гидрокарбонаты основ разрабатываемых наноматериалов : № 2014662863 : заявл. 11.12.2014 : опубл. 20.02.2015 / **К. П. Андрюшин**, И. А. Вербенко, И. Н. Андрюшина ; правообладатель федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет» (Южный федеральный университет). – Режим доступа:

<https://fips.ru/Archive//EVM/2015/2015.02.20/DOC/RUNW/000/002/015/611/355/document.pdf> (дата обращения 04.08.2022).

А74. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2013610459 Российская Федерация. Автоматический расчет коэффициентов влияния постоянного магнитного поля на электрические и диэлектрические параметры сегнетопьезоэлектрических материалов: действительную и мнимую части комплексных диэлектрической проницаемости, проводимости и электрического модуля, тангенс угла диэлектрических потерь с помощью прецизионного LCR-метра Agilent 4980A (Kalipso v.4.0.1.17) : № 2012619447 : заявл. 01.11.2012 : опубл. 09.01.2013 / **К. П. Андрюшин**, И. Н. Андрюшина ; правообладатель федеральное

государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет» (Южный федеральный университет).

А75. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2012619125 Российская Федерация. Исследование реверсивных характеристик пьезокерамических материалов в широком интервале температур и частот 100Гц...100кГц измерительного поля с помощью прецизионного LCR-метра Agilent 4263B (Kalipso v.3.0.0.7) : № 2012616790 : заявл. 09.08.2012 : опубл. 08.10.2012 / **К. П. Андрюшин**, И. Н. Андрюшина ; правообладатель федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет» (Южный федеральный университет).

А76. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2012616776 Российская Федерация. Исследование диэлектрической проницаемости различных метаматериалов в диапазоне частот 75 кГц ÷ 30 МГц с помощью прецизионного LCR-метра Agilent 4285A : № 2012614533 : заявл. 04.06.2012 : опубл. 27.07.2012 / **К. П. Андрюшин**, И. Н. Андрюшина ; правообладатель федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет» (Южный федеральный университет).

А77. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2012611758 Российская Федерация. Расчет диэлектрических параметров различных пьезоэлектрических материалов с помощью прецизионного LCR-метра Agilent 4980A : № 2011616830 : заявл. 21.12.2011 : опубл. 16.02.2012 / **К. П. Андрюшин**, И. Н. Андрюшина ; правообладатель федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет» (Южный федеральный университет).

А78. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2010610883 Российская Федерация. Расчет электрофизических, поляризационных, деформационных и реверсивных характеристик пьезокерамических материалов : № 2009617202 : заявл. 14.12.2009 : опубл. 28.02.2010 / **К. П. Андрюшин** ; правообладатель К.П. Андрюшин.

А79. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2010610882 Российская Федерация. Расчет диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь для различных пьезокерамических материалов с помощью Wayne Kerr 6500B : № 200961688 : заявл. 05.10.2009 : опубл. 28.02.2010 / **К. П. Андрюшин** ; правообладатель К.П. Андрюшин.

4.3. Свидетельства о государственной регистрации баз данных

А80. Свидетельство о государственной регистрации базы данных № 2018620207 Российская Федерация. Диэлектрические свойства мультиферроика феррита висмута, допированного неодимом : № 2017621107 : заявл. 10.10.2017 :

опубл. 05.02.2018, Бюл. № 2 / И. Н. Андриюшина, С. В. Хасбулатов, **К. П. Андриюшин**, Л. А. Резниченко ; правообладатель федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет» (Южный федеральный университет). – Режим доступа: <https://fips.ru/ofpstorage/Doc/PrEVM/RUNWDB/000/002/018/620/207/2018620207-00001/document.pdf> (дата обращения 04.08.2022).

А81. Свидетельство о государственной регистрации базы данных № 2017620107 Российская Федерация. СВЧ-поглощающие характеристики композиционных материалов на основе BSN : № 2016621582 : заявл. 30.11.2016 : опубл. 24.01.2017 / **К. П. Андриюшин**, А. Г. Абубакаров, И. Н. Андриюшина, Л. А. Резниченко ; правообладатель федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет» (Южный федеральный университет). – Режим доступа: <https://fips.ru/ofpstorage/Doc/PrEVM/RUNWDB/000/002/017/620/107/2017620107-00001/document.pdf> (дата обращения 04.08.2022).

А82. Свидетельство о государственной регистрации базы данных № 2017621195 Российская Федерация. Диэлектрические свойства высокостабильного сегнетоматериала ПКР-80 : № 2017620998 : заявл. 18.09.2017 : опубл. 16.10.2017 / И. Н. Андриюшина, **К. П. Андриюшин**, Л. А. Резниченко ; правообладатель федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет» (Южный федеральный университет). – Режим доступа: <https://fips.ru/ofpstorage/Doc/PrEVM/RUNWDB/000/002/017/621/195/2017621195-00001/document.pdf> (дата обращения 04.08.2022).

А83. Свидетельство о государственной регистрации базы данных № 2017621273 Российская Федерация. Диэлектрические свойства высокостабильного сегнетоматериала ПКР-13 : № 2017621001 : заявл. 18.09.2017 : опубл. 07.11.2017 / Андриюшина И. Н., **К. П. Андриюшин**, Л. А. Резниченко ; правообладатель федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет» (Южный федеральный университет). – Режим доступа: <https://fips.ru/ofpstorage/Doc/PrEVM/RUNWDB/000/002/017/621/273/2017621273-00001/document.pdf> (дата обращения 04.08.2022).

А84. Свидетельство о государственной регистрации базы данных № 2018620223 Российская Федерация. Диэлектрические свойства мультиферроика феррита висмута, допированного лантаном : № 2017621103 : заявл. 10.10.2017 : опубл. 07.02.2018, Бюл. № 2 / И. Н. Андриюшина, С. В. Хасбулатов, **К. П. Андриюшин**, Л. А. Резниченко ; правообладатель федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет» (Южный федеральный университет). – Режим доступа:

<https://fips.ru/ofpstorage/Doc/PrEVM/RUNWDB/000/002/018/620/223/2018620223-00001/document.pdf> (дата обращения 04.08.2022).

А85. Свидетельство о государственной регистрации базы данных № 2019622105 Российская Федерация. Диэлектрические свойства мультикомпонентных сегнетомягких керамик на основе PZT-PZN-PMN при $T=(300-973)K$: № 2019621961 : заявл. 30.10.2019 : опубл. 18.11.2019, Бюл. № 11 / И. Н. Андриюшина, **К. П. Андриюшин**, А. В. Павленко, Д. В. Стрюков, А. В. Нагаенко, Х. А. Садыков, Л. А. Резниченко ; правообладатель федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет» (Южный федеральный университет). – Режим доступа: <https://fips.ru/ofpstorage/Doc/PrEVM/RUNWDB/000/002/019/622/105/2019622105-00001/document.pdf> (дата обращения 04.08.2022).

А86. Свидетельство о государственной регистрации базы данных № 2016621686 Российская Федерация. Диэлектрические свойства бессвинцовых материалов на основе ниобатов Na-K-Cd : № 2016621470 : заявл. 03.11.2016 : опубл. 19.12.2016 / **К. П. Андриюшин**, И. Н. Андриюшина, Л. А. Резниченко, О. Н. Разумовская ; правообладатель федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет» (Южный федеральный университет). – Режим доступа: <https://fips.ru/ofpstorage/Doc/PrEVM/RUNWDB/000/002/016/621/686/2016621686-00001/document.pdf> (дата обращения 05.08.2022).

5. Аттестаты на методики экспериментальной характеристики свойств материалов

А87. Методика экспериментального определения магнитодиэлектрического эффекта мультиферроидных керамических материалов при температуре жидкого азота, частотах $(20 \div 2 \cdot 10^6)$ Гц переменного электрического поля и индукции $(0.00 \div 0.85)$ Тл постоянного магнитного поля : аттестат ГСССД МЭ 211-2013 : депонирована в ГНМЦ «ССД» 15.05. 2013 г., № 904а–2013 кк / А. В. Павленко, Л. А. Резниченко, **К. П. Андриюшин**, Ю. М. Попов, Х. А. Садыков // Всероссийский научно-исследовательский институт метрологической службы (ВНИИМС) : [официальный сайт]. – Раздел сайта "Отдел ведения и развития ГСССД", подраздел "Проекты". – Москва, 2021. – URL: <https://www.vniims.ru/upload/docs/%D0%A0%D0%B5%D0%B5%D1%81%D1%82%D1%80%20%D0%BC%D0%B5%D1%82%D0%BE%D0%B4%D0%B8%D0%BA%20%D0%93%D0%A1%D0%A1%D0%A1%D0%94.pdf> (дата обращения: 19.08.2022).

А88. Методика экспериментального определения магнитодиэлектрического эффекта различных многофункциональных мультиферроидных материалов в широком интервале температур $(300 \div 750)$ К и частот $(1 \div 2 \cdot 10^6)$ Гц : аттестат ГСССД МЭ 200–2012 : депонирована в ГНМЦ «ССД» 16.05 2012 г., № 894а–2012 кк / Л. А.

Резниченко, **К. П. Андрюшин**, А. В. Павленко, А. А. Павелко, И. Н. Андрюшина, И. А. Вербенко, Х. А. Садыков, Ю. И. Юрасов // Всероссийский научно-исследовательский институт метрологической службы (ВНИИМС) : [официальный сайт]. – Раздел сайта "Отдел ведения и развития ГСССД", подраздел "Проекты". – Москва, 2021. – URL: <https://www.vniims.ru/upload/docs/%D0%A0%D0%B5%D0%B5%D1%81%D1%82%D1%80%20%D0%BC%D0%B5%D1%82%D0%BE%D0%B4%D0%B8%D0%BA%20%D0%93%D0%A1%D0%A1%D0%A1%D0%94.pdf> (дата обращения: 19.08.2022).

А89. Методика экспериментального определения реверсивной нелинейности относительной диэлектрической проницаемости различных многофункциональных материалов в широком интервале температур (300÷450) К, частот переменного электрического поля ($10^2\div 10^5$) Гц и напряженностей постоянного смещающего электрического поля (0÷30) кВ/см : аттестат ГСССД МЭ 199–2012 : депонирована в ГНМЦ «ССД» 16.05 2012 г., № 893а–2012 кк / Л. А. Резниченко, **К. П. Андрюшин**, А. В. Павленко, А. А. Павелко, И. Н. Андрюшина, И. А. Вербенко, Х. А. Садыков // Всероссийский научно-исследовательский институт метрологической службы (ВНИИМС) : [официальный сайт]. – Раздел сайта "Отдел ведения и развития ГСССД", подраздел "Проекты". – Москва, 2021. – URL: <https://www.vniims.ru/upload/docs/%D0%A0%D0%B5%D0%B5%D1%81%D1%82%D1%80%20%D0%BC%D0%B5%D1%82%D0%BE%D0%B4%D0%B8%D0%BA%20%D0%93%D0%A1%D0%A1%D0%A1%D0%94.pdf> (дата обращения: 19.08.2022).

А90. Методика экспериментального определения комплексной диэлектрической проницаемости, тангенса угла диэлектрических потерь, температуры Кюри диэлектрических материалов в диапазоне температур (10÷1000) К, частот ($10^{-3}\div 15\cdot 10^{-6}$) Гц электрического измерительного поля : аттестат ГСССД МЭ 184-2011 : депонирована в ГНМЦ «ССД» 03.05 2011 г., № 876а–2011 кк / Л. А. Резниченко, **К. П. Андрюшин**, И. Н. Андрюшина, И. А. Вербенко, С. П. Кубрин, А. А. Павелко, А. В. Павленко, Ю. И. Юрасов // Всероссийский научно-исследовательский институт метрологической службы (ВНИИМС) : [официальный сайт]. – Раздел сайта "Отдел ведения и развития ГСССД", подраздел "Проекты". – Москва, 2021. – URL: <https://www.vniims.ru/upload/docs/%D0%A0%D0%B5%D0%B5%D1%81%D1%82%D1%80%20%D0%BC%D0%B5%D1%82%D0%BE%D0%B4%D0%B8%D0%BA%20%D0%93%D0%A1%D0%A1%D0%A1%D0%94.pdf> (дата обращения: 19.08.2022).

А91. Методика экспериментального определения пьезоэлектрических и упругих характеристик сегнетопьезоэлектрических материалов в диапазоне температур (10÷1000) К: пьезомодулей, коэффициентов электромеханической связи, механической добротности, модуля Юнга, скорости звука, пьезоэлектрического коэффициента (пьезочувствительности) : аттестат ГСССД МЭ 183-2011 :

депонирована в ГНМЦ «ССД» 03.05 2011 г., № 875а–2011 кк / Л. А. Резниченко, **К. П. Андрюшин**, А. В. Павленко, С. И. Дудкина, И. А. Вербенко, А. А. Павелко, И. Н. Андрюшина, С. П. Кубрин, Ю. И. Юрасов // Всероссийский научно-исследовательский институт метрологической службы (ВНИИМС) : [официальный сайт]. – Раздел сайта "Отдел ведения и развития ГСССД", подраздел "Проекты". – Москва, 2021. – URL: <https://www.vniims.ru/upload/docs/%D0%A0%D0%B5%D0%B5%D1%81%D1%82%D1%80%20%D0%BC%D0%B5%D1%82%D0%BE%D0%B4%D0%B8%D0%BA%20%D0%93%D0%A1%D0%A1%D0%A1%D0%94.pdf>
(дата обращения: 19.08.2022)