

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ
*Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования*
"ЮЖНЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ"

На правах рукописи

ПАВЕЛКО Алексей Александрович

**ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ, ПЬЕЗОРЕЗОНАНСНЫЕ
И РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ В
СЕГНЕТОАКТИВНЫХ СРЕДАХ
СО СТРУКТУРОЙ ТИПА ПЕРОВСКИТА**

Специальность

1.3.8. Физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

доктора физико-математических наук

Научный консультант:

доктор физико-математических наук,
профессор **Резниченко** Лариса Андреевна

Ростов-на-Дону

2023

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	6
1 Проблемы и методы исследования фазовых превращений в сегнетоактивных средах со структурой типа перовскита (литературный обзор).....	15
1.1 Сегнетоэлектрики с размытыми фазовыми переходами	15
1.1.1 Гигантская пьезо-, пирочувствительность в магнониобате титанате свинца	19
1.1.2 Пьезорезонансные методы исследования.....	20
1.1.3 Подходы к описанию размытия фазового перехода в сегнетоэлектрических материалах	21
1.2 Кристаллическая структура и электрофизические параметры твердых растворов системы $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$	25
1.3 Материалы, сочетающие сегнетоэлектрические, магнитные и сегнетоэластические свойства	28
1.3.1 Высокотемпературные мультиферроики на основе феррита висмута..	29
1.3.2 Проблемы создания и исследования сегнетомагнетиков на основе феррониобата свинца	42
2 Объекты. Методы их изготовления и исследования	44
2.1 Объекты исследования и методы их изготовления	44
2.2 Методы исследования.....	45
2.2.1 Рентгенографические исследования	45
2.2.2 Определение плотности образцов	46
2.2.3 Поликристаллическое (зёрненное) строение.....	46
2.2.4 Электрические, диэлектрические и пьезоэлектрические измерения.....	46
2.2.5 Пироэлектрическая активность	48
2.2.6 Теплофизические свойства	49
2.2.7 Резонансная пьезоэлектрическая импеданс-спектроскопия.....	49
3 Индуцированные электрические отклики и переключение поляризации в керамических твердых растворах системы $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$ в области слабых и сильных электрических полей	53

3.1 Индуцированный пьезорезонансный отклик в керамике PMN в области слабых электрических полей.....	53
3.2 Экспериментально определенные границы концентрационного перехода из релаксорного в классическое сегнетоэлектрическое состояние в системе (1-x)PMN-xPT по данным диэлектрической спектроскопии и РПИС	63
3.3 Реверсивная нелинейность индуцированного пьезорезонансного отклика и переключение поляризации в керамике (1-x)PMN-xPT в области слабых электрических полей.....	81
3.4 Пироэлектрические и диэлектрические свойства твердых растворов системы (1-x)PMN-xPT ($0.18 \leq x \leq 0.42$) при воздействии сильного постоянного смещающего электрического поля.....	90
4 Фазы, фазовые состояния, пьезо-диэлектрические и пироэлектрические свойства твердых растворов системы $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.36$)	96
4.1 Границы фазовых состояний и линии фазового перехода $R3c \rightarrow R3m$ твердых растворов ромбоэдрической области системы $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$	96
4.1.1 Особенности рентгенограмм твердых растворов ромбоэдрической области системы $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ в интервале $0.07 < x \leq 0.36$	96
4.1.2 Высокотемпературные пьезорезонансные исследования поляризованных керамических образцов твердых растворов системы $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$	98
4.1.3 Корреляция между особенностями фазовой диаграммы системы $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ и поведением диэлектрических свойств её твердых растворов.....	107
4.2 Необратимое смещение температуры антисегнетоэлектрического фазового перехода керамических твердых растворов системы $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ ($0.02 \leq x \leq 0.05$)	110
4.3 Пироэффект и дисперсионное поведение диэлектрической проницаемости твердых растворов системы $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ в её морфотропной области.....	115
5 Фазовые состояния и электрофизические свойства твердых растворов многокомпонентной системы $\text{PbTiO}_3\text{--PbZrO}_3\text{--PbNb}_{2/3}\text{Mg}_{1/3}\text{O}_3\text{--PbGeO}_3$	123
5.1 Фазовые состояния и электрофизические свойства твердых растворов многокомпонентной системы $\text{PbTiO}_3\text{--PbZrO}_3\text{--PbNb}_{2/3}\text{Mg}_{1/3}\text{O}_3\text{--PbGeO}_3$ при комнатной температуре	123

5.2 Пьезодиэлектрические свойства керамических образцов твердых растворов системы PMN-PZT при воздействии высоких температур.....	135
6 Релаксационные явления в сегнетомагнетиках на основе феррониобата свинца и феррита висмута.....	141
6.1 Диэлектрическая релаксация в сегнетомагнетиках на основе феррониобата свинца	141
6.1.1 Особенности формирования диэлектрической релаксации в мультиферроике $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ под влиянием модифицирования Li_2CO_3	141
6.1.2 Диэлектрические и пьезоэлектрические свойства керамики $(1-x)\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ в интервале $0 \leq x \leq 0,08$	155
6.2 Фазовый состав, диэлектрическая релаксация и теплофизические свойства керамики феррита висмута, модифицированного малоразмерными редкоземельными элементами.....	159
6.2.1 Фазовый состав, диэлектрические и теплофизические свойства керамики $\text{BiFeO}_3/\text{PЗЭ}$	159
6.2.2 Комплексная проводимость феррита висмута, модифицированного РЗЭ	177
6.2.3 Фазообразование, зеренная структура, диэлектрические и теплофизические свойства мультиферроика BiFeO_3/Tb	180
6.2.4 Диэлектрический отклик в системе $\text{Bi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{FeO}_3$	
в интервалах температур 10...320 К и частот от 10^{-2} до $2 \cdot 10^7$ Гц.....	187
6.2.5 Теплофизические свойства и диэлектрические спектры мультиферроика BiFeO_3/Dy	194
6.2.6 Диэлектрическая релаксация в феррите висмута, модифицированном Er	206
7 Физические основы создания материалов с востребованным сочетанием пьезоэлектрических, диэлектрических и пьезоэлектрических характеристик.....	217
7.1 Многослойный пьезоэлектрический чувствительный элемент	217
7.2 Пьезоэлектрический керамический материал для низкочастотных приемных устройств	224

7.3 Пьезоэлектрический керамический материал с высокой стабильностью пьезосвойств	227
Заключение	232
Список литературы	236
Приложение А. Список основных публикаций автора	271
Приложение Б. Перечень сокращений и обозначений.....	285

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Исследование не полностью упорядоченных и сильно неупорядоченных систем стало в последние годы одним из важнейших направлений физики конденсированного состояния вообще и физики сегнетоэлектриков в частности. Причиной этого является то обстоятельство, что большинство материалов, используемых на практике, в той или иной степени не упорядочены. Физические процессы в неупорядоченных средах, как правило, довольно сложны и весьма разнообразны. Классическим примером таких систем является группа сегнетоэлектрических (СЭ) материалов, характеризующихся размытыми фазовыми переходами, к которым относятся сегнетоэлектрики-релаксоры (СЭР) или просто релаксоры, названные так в связи с выраженной частотной зависимости величины и температурного положения максимума диэлектрической проницаемости [1]. Эти объекты обладают уникальными электрофизическими свойствами, в частности, гигантскими, индуцированными электрическим полем, диэлектрическими, пьезоэлектрическими, пьезоэлектрическими и электрострикционными откликами, – благодаря чему представляют практическую значимость, являясь основой различных функциональных материалов, применяемых в электрострикционных, электрооптических, пьезоэлектрических и других приборах и устройствах. Необычные физические свойства релаксоров стали вызовом для современной теории фазовых переходов и стимулировали огромный поток теоретических и экспериментальных исследований [2].

В последнее десятилетие наблюдается новая волна интереса к фундаментальным исследованиям СЭР [3-5], что связано как с развитием методов экспериментального и теоретического анализа [6-9], установлением новых рекордных значений макроскопических свойств [10, 11], так и с новыми перспективами практического применения СЭР в качестве электрокалорических охлаждающих элементов, в устройствах накопления энергии, в магнитоэлектрических композитных интерфейсах и других устройствах. [12 - 21]. Особый интерес исследователей вызывает свойственное подобным материалам

усиление пьезооткликов, что оказывается особенно важным, например, при создании бессвинцовых сегнетопъезоэлектрических материалов и устройств на их основе [21].

Всестороннее изучение релаксорного состояния привлекает внимание исследователей в силу того, что до сих пор не существует единой физической модели (ни микроскопической, ни макроскопической), объясняющей свойства подобного класса материалов. В частности, в настоящий момент однозначно не установлены взаимосвязи между диэлектрическими и электромеханическими параметрами и различными типами полярных состояний, обусловленных особенностями дальнего и ближнего порядка. Существующие интерпретации природы релаксорного состояния зачастую противоречивы и требуют расширения набора экспериментальных средств, позволяющих выделить вклад полярных областей в результирующие макроскопические характеристики СЭР.

Известно, что в формировании макроскопических откликов классических СЭ локальные области, такие как полярные кластеры и нанодомены, также могут играть важную роль. В связи с этим тема диссертации, посвященной подробному изучению диэлектрических, пьезоэлектрических и пирозлектрических свойств перовскитовых соединений и твердых растворов (ТР), проявляющих различный характер СЭ поведения, и выбор на этой основе перспективных составов для дальнейшей доработки с акцентом на практическое применение, является **актуальной** для развития физики конденсированного состояния.

Цель работы – выявить закономерности изменения диэлектрических, пьезоэлектрических и пирозлектрических свойств сегнетоактивных перовскитовых соединений и ТР, определяемые возникновением и эволюцией различных полярных состояний, локальных областей и кластеров, выбрать на этой основе новые составы, перспективные с точки зрения практического применения.

Для достижения цели необходимо решить следующие *задачи*:

- **изготовить** экспериментальные образцы выбранных перовскитовых соединений и твердых растворов с варьируемым концентрационным шагом, осуществляя поэтапную оптимизацию регламентов их синтеза и спекания,

используя базовые компоненты, проявляющие различный характер СЭ поведения;

- **осуществить** программно-аппаратную реализацию методов исследования и обработки экспериментальных данных, в том числе, позволяющих выделить вклад локальных пьезоактивных кластеров и установить особенности эволюции полярных состояний в различных СЭ материалах;
- **провести** комплексные исследования кристаллической структуры, зеренного строения, электрофизических (электрических, диэлектрических, пьезоэлектрических и пирозлектрических) свойств, релаксационных явлений и индуцированной пьезоэлектрической активности в указанных объектах исследования в широких интервалах температур ($10...1000$) К, частот измерительного ($10^0...10^7$) Гц и напряжённостей постоянного смещающего электрического поля в области слабых (до 40В/см) и сильных (до 30 кВ/см) полей;
- **осуществить** комплексную оценку параметров размытия СЭ фазового перехода (ФП) на основе известных подходов и авторской методики при исследовании диэлектрических свойств объектов;
- **установить** закономерности индуцирования пьезорезонансных откликов, особенности переключения поляризации и их связь с формированием метастабильных полярных состояний, в том числе, в областях субкоэрцитивных электрических полей; построить обобщенные x, T, E -диаграммы, выделить области, характеризующиеся различными релаксационными и резонансными откликами в модельных СЭР;
- **установить** корреляционные связи «химический состав – фазовый состав – макроскопические свойства – перспективы применения» в изученных сегнетоэлектрически активных средах;
- **разработать** новые высокоэффективные пьезоэлектрически активные материалы с целевыми параметрами, пригодные для практических применений в различных отраслях техники.

Научная новизна работы

- Впервые осуществлена программно-аппаратная реализация метода резонансной пьезоэлектрической импеданс-спектроскопии, в том числе, в условиях циклического воздействия постоянных электрических субкоэрцитивных полей, с помощью которого проведены исследования динамики локальных полярных пьезоактивных областей в керамических образцах модельной системы PMN-PT и ряда других сегнетоэлектрически активных сред в широких интервалах температур и концентраций компонентов, применяя протоколы «охлаждение в поле», «нагрев в поле» и «охлаждение в поле – нагрев без поля».
- Впервые рассмотрены особенности переключения поляризации в керамике PMN-PT по данным измерений пьезорезонансного отклика в диапазоне значений смещающего электрического поля (E) ± 40 В/мм при различных температурах (T).
- Впервые фазовая E, T -диаграмма (ФД) керамики PMN уточнена в области субкритических электрических полей, при этом установлена граница, разделяющая области существования различных полярных состояний, отличающихся различным характером проявления пьезоэлектрического отклика.
- Благодаря разработанному программному подходу к определению температур максимумов диэлектрической проницаемости, впервые подтверждено наличие релаксороподобных свойств (смещения максимумов в область высоких температур при повышении частоты измерительного сигнала, соответствующего закону Фогеля–Фулчера) в ряде СЭ материалов (PFN, PFNL; 0.55PMN-0.45PT).
- Установлено существование в керамике PFN и PFNL пьезоэлектрически активных кластеров, присутствие которых значительно увеличивает температуру, при которой происходит полная деполяризация образца.
- Впервые построены концентрационные фазовые диаграммы (при комнатной температуре) двух разрезов многокомпонентной системы керамических ТР

$0.98(x\text{PbTiO}_3 - y\text{PbZrO}_3 - z\text{PbNb}_{2/3}\text{Mg}_{1/3}\text{O}_3) - 0.02\text{PbGeO}_3$, на которых локализованы области, отличающиеся фазовым составом.

- Впервые по результатам детальных высокотемпературных измерений частоты пьезоэлектрического резонанса радиальной моды колебаний поляризованных образцов (f_r), подкрепленных рентгеноструктурными исследованиями, уточнены границы фазовых состояний (ФС) и областей их сосуществования (ОСФС), а также и линия $R3c \rightarrow R3m$ ФП в керамических образцах ТР ромбоэдрической области системы $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ при $0.07 < x \leq 0.36$. В интервале $0.08 \leq x \leq 0.12$ по экспериментально обнаруженным высокотемпературным аномалиям зависимостей $f_r(T)$ на фазовой x, T -диаграмме системы установлена линия, соответствующая переходу из двухфазной (ромбическая + ромбоэдрическая) в однофазную ромбоэдрическую область.

Практическая значимость работы

- Разработан многослойный пьезоэлектрический чувствительный элемент на основе релаксорных материалов, принадлежащих системе PMN-PT, характеризующийся повышенным соотношением сигнал/шум [А60].
- Разработан сегнетопьезокерамический материал на основе титаната свинца, содержащий оксиды свинца, ниобия, бария, магния, никеля, цинка, характеризующийся высокими значениями диэлектрической проницаемости поляризованных образцов ($\varepsilon^T_{33}/\varepsilon_0 = 9020$), коэффициента электро-механической связи ($K_p = 0.62$), достаточно высокими пьезомодулями ($|d_{31}| = 335$ пКл/Н, $|d_{33}|^{\text{обр}} = 331$ пм/В), низкой электромеханической добротностью ($Q_M = 29$), перспективный с точки зрения использования в низкочастотных приемных устройствах (гидрофонах, микрофонах, сейсмоприемниках), а также в приборах медицинской диагностики, работающих на нагрузку с низкоомным входным сопротивлением [А61].
- Разработан перспективный сегнетопьезокерамический материал на основе оксидов свинца, титана, ниобия, магния, германия, циркония, при комнатной температуре обладающий достаточно высокими значениями пьезомодуля

$|d_{31}|$, а также хорошей температурной стабильностью последнего в интервале температур (300...513) К, перспективный для использования в электромеханических преобразователях, стабильная работа которых в указанном температурном диапазоне определяется низким уровнем дополнительной ошибки измерения, связанной с изменением температуры окружающей среды [A63].

- Разработаны программы для ЭВМ, выполняющие функции автоматизированного измерения и расчета ряда пьезоэлектрических параметров образцов пьезоэлектрических материалов, выполненных в форме плоских дисков, в широких диапазонах внешних воздействий (температуры, постоянного смещающего напряжения) с помощью RLC-метров Agilent 4285A, Agilent E4980A, импеданс-метра Wayne Kerr 6500B, измерителя больших сопротивлений Agilent 4339B, термоконтроллера PTC10 [A64, A67, A68, A70, A73, A75].
- Разработано программное обеспечение, позволяющее проводить автоматические измерения и расчеты электрического сопротивления, тока удельной электропроводности в зависимости от постоянного напряжения, времени и температуры с помощью измерителя больших сопротивлений Agilent 4339B и на основе полученных данных осуществляющее расчет квазистатических петель поляризации [A65, A66].
- Разработана программа, предназначенная для автоматического расчета параметров диссипации электромагнитных волн и диэлектрической проницаемости в различных СЭ керамических материалах в СВЧ-диапазоне при комнатной температуре [A71].
- Разработано программное обеспечение, предназначенное для исследования магнито-диэлектрического эффекта мультиферроидных материалов при помощи сверхпроводящей магнитной системы CryoFreeMagn5T и LCR-метра Agilent E4980A [A72].
- Разработано программное обеспечение, предназначенное для расчета параметров, характеризующих степень размытия максимума

диэлектрической проницаемости СЭ материалов, измеряемой с помощью RLC-метра Agilent E4980A [A76].

- Разработана база данных пьезоэлектрических параметров керамических ТР системы $\text{PbTiO}_3\text{--PbZrO}_3\text{--PbNb}_{2/3}\text{Mg}_{1/3}\text{O}_3\text{--PbGeO}_3$. База данных содержит структурированную информацию о различных пьезоэлектрических свойствах поляризованных образцов ТР системы ($\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$, $|d_{31}|$, K_p , Q_M и др.). Кроме этого, база данных содержит информацию о системе ТР (общая формула, описание); о конкретных составах, принадлежащих этой системе (концентрация компонентов, формула для её расчета и т.д.); об образцах, соответствующих конкретному составу (твердотельное состояние, геометрическая форма, геометрические размеры и т.д.). Функциональные возможности базы данных обеспечивают хранение и обработку информации, основу для анализа изменения пьезоэлектрических свойств поляризованных образцов ТР системы $\text{PbTiO}_3\text{--PbZrO}_3\text{--PbNb}_{2/3}\text{Mg}_{1/3}\text{O}_3\text{--PbGeO}_3$ при изменении концентрации компонентов в случае воздействия на них различных внешних факторов (температура, постоянное или переменное электрическое поле различной напряженности и т. д.) [A77].

Основные научные положения, выносимые на защиту:

1. На фазовой E, T -диаграмме керамики магнониобата свинца, $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ в полях E ; значительно ниже поля индуцирования сегнетоэлектрической фазы, существует граница, разделяющая два смешанных полярных состояния типа неэргодический релаксор – дипольное стекло, что означает существование пороговых значений температур и напряженностей электрического поля, выше которых формируется индуцированный пьезоотклик, связанный с коллективным упорядочением полярных областей.

2. Экспериментальными исследованиями частоты пьезоэлектрического резонанса радиальной моды колебаний поляризованных керамических образцов системы $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ установлено, что на фазовой x, T -диаграмме системы в интервалах концентраций $0.08 \leq x \leq 0.12$ и температур $T = (473 \dots 523)$ К существует граница между областью сосуществования ромбической и ромбоэдрической фаз в

кластеризованном состоянии и однофазной ромбоэдрической областью.

3. Термостатирование при температурах $T \geq 720$ К в течение 120 минут образцов сегнетокерамики системы $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ с содержанием PbTiO_3 от 2 до 5 мол. % необратимо увеличивает температуры фазового перехода сегнетоэлектрик $\leftrightarrow$ антисегнетоэлектрик, что связано с кластеризацией их структуры, в том числе, за счет уменьшения количества кластеров со структурой типа PbTiO_3 , когерентно вкрапленных в матричную фазу, возникающих при приготовлении образцов.

4. В полученной по обычной керамической технологии керамике феррониобата свинца, $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$, в том числе, модифицированной карбонатом лития, по данным прецизионных исследований методами диэлектрической спектроскопии и резонансной пьезоэлектрической импеданс-спектроскопии установлены черты релаксорного состояния: фиксируется частотный сдвиг температуры максимума диэлектрической проницаемости, описываемый соотношением Фогеля – Фулчера и наблюдается пьезоэлектрическая активность значительно выше перехода в параэлектрическое состояние.

5. Разработан метод резонансной пьезоэлектрической импеданс-спектроскопии, примененный для получения экспериментальных данных о коллективной динамике пьезоэлектрически активных локальных областей, присутствующих в объеме ряда исследуемых релаксорных и сегнетоэлектрических материалов.

6. Созданы материалы на основе систем ЦТС и PMN-PT с востребованным практикой сочетанием пьезоэлектрических, диэлектрических и пьезоэлектрических характеристик для применения в высокочувствительных пиро- и пьезодатчиках, электромеханических преобразователях, стабильно работающих в диапазоне температур от 300 до 513 К, с повышенными требованиями к стабильности коэффициента преобразования при воздействии высокой температуры и пределу допускаемой дополнительной погрешности измерения.

Надежность и достоверность полученных в работе результатов

Надежность и достоверность полученных в работе результатов основана на

фактах использования комплекса взаимодополняющих экспериментальных методов и модельных подходов; согласии результатов, полученных различными методами; применения апробированных методик экспериментальных исследований и метрологически аттестованной прецизионной технологической и измерительной аппаратуры; проведения исследований на большом числе образцов каждого состава с хорошей воспроизводимостью свойств; использования компьютерных методов обработки экспериментальных данных, в том числе, при моделировании релаксационных и пьезорезонансных процессов; апробации аппроксимирующих моделей на большом числе объектов исследования; анализа полученных экспериментальных результатов с привлечением современных теоретических представлений о ФП в конденсированных средах; соответствия результатов аналитических и численных решений.

Кроме этого, беспримесность изготовленных керамик всех групп ТР, близость параметров их кристаллической структуры к известным литературным данным, высокие относительные плотности образцов, однородность их поверхностей и сколов, равномерная зернистость, экстремальность электрофизических характеристик, воспроизводимость структурных, диэлектрических, пьезоэлектрических и упругих параметров от образца к образцу одного состава ТР, позволяют считать полученные результаты достоверными и надежными, а сформулированные положения и выводы – обоснованными.

1 Проблемы и методы исследования фазовых превращений в сегнетоактивных средах со структурой типа перовскита (литературный обзор)

1.1 Сегнетоэлектрики с размытыми фазовыми переходами

Сегнетоэлектрики-релаксоры или просто релаксоры, называвшиеся ранее сегнетоэлектриками с размытыми фазовыми переходами, а в современной литературе выделяемые в отдельную категорию, в последние десятилетия стали модельными объектами физики структурных превращений в неупорядоченных материалах. Свое название данные материалы получили вследствие сильной частотной зависимости величины и температурного положения максимума диэлектрической проницаемости. Необычные физические свойства релаксоров стали вызовом для современной теории фазовых переходов и стимулировали огромный поток теоретических и экспериментальных исследований.

В последнее время наблюдается новая волна интереса к исследованию сегнетоэлектриков-релаксоров, что связано как с развитием техники эксперимента, так и с новыми перспективами их практического применения. Особый интерес исследователей вызывает свойственное подобным материалам усиление пьезоэлектрических и электромеханических свойств. С точки зрения применений в устройствах пьезотехники, требующих высоких значений индуцированных электрическим полем деформаций, наиболее перспективными представляются ТР СЭР $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN) и $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PZN) с классическим сегнетоэлектриком PbTiO_3 (PT).

Монокристаллы этих ТР вблизи морфотропной фазовой границы (МФГ), разделяющей тетрагональную и ромбоэдрическую области x - T фазовых диаграмм, демонстрируют высокие значения электромеханических откликов ($k_{33} > 0.90$, $d_{33} > 2500$ пКул/Н) [22], что делает возможным их использование в широком диапазоне устройств: активаторах, сенсорах, преобразователях, устройствах накопления энергии, в магнитоэлектрических композитных интерфейсах и других устройствах [14 - 20, 23 - 25].

Одним из механизмов, ответственных за проявление высоких

пьезоэлектрических откликов твердых растворов вблизи МФГ является вращение вектора поляризации при последовательных индуцированных электрическим полем фазовых переходах из ромбоэдрической в тетрагональную фазу, через промежуточные фазы с моноклинной симметрией [26, 27]. Считается, что этот механизм может играть ключевую роль в формировании пьезооткликов монокристаллов и керамики PZT, PMN-PT, PZN-PT [26 - 29], тонких пленок и керамики на основе BiFeO_3 [30-32], а также тонких пленок и монокристаллов PT [33, 34].

В последние годы наблюдается значительный прогресс в установлении причин формирования высоких пьезоэлектрических откликов твердых растворов вблизи МФГ с участием сегнетоэлектриков-релаксоров [11, 35–38]. В частности, показано, что вклад полярных областей в диэлектрические и пьезоэлектрические свойства твердых растворов сегнетоэлектриков-релаксоров при комнатной температуре может достигать 50–80 % [37, 38]. Рекордно высокие значения пьезоэлектрического коэффициента ($d_{33} = 1510$ пКл/Н) были получены при изучении высокоплотной керамики PMN-PT, модифицированной самарием [11]. Согласно результатам феноменологического моделирования на основе теории Ландау, авторы полагают, что причиной высоких пьезоэлектрических откликов указанных твердых растворов являются флуктуации локальных параметров порядка, приводящих к появлению интерфейсных вкладов в свободную энергию. В результате происходит сглаживание профиля свободной энергии и, как следствие, значительное возрастание [11] пьезо- и диэлектрических откликов.

В большинстве известных бинарных систем, в том числе, с участием сегнетоэлектриков-релаксоров, МФГ формируются в весьма узком диапазоне концентраций, что усложняет их исследование, а также затрудняет выбор составов твердых растворов с необходимым набором функциональных параметров. Одним из решений этой проблемы является конструирование многокомпонентных систем твердых растворов, что существенно повышает вариативность составов функциональных материалов за счет увеличения мерности морфотропной области и расширения диапазона её существования. Данное направление развивается в

пьезоэлектрическом материаловедении с 70-х годов XX века, и к настоящему моменту было синтезировано и исследовано значительное количество систем твердых растворов [39].

Повышение требований к функциональным материалам, в особенности относительно сочетаний различных целевых параметров, привело к росту работ по исследованию многокомпонентных систем с участием сегнетоэлектриков-релаксоров [40 - 44]. Очевидным преимуществом указанного подхода является возможность комбинации в рамках одной химической композиции различных структурных механизмов формирования макроскопических откликов. Например, как предложил Драган Дамьянович, возможно реализовать механизмы “вращения и расширения поляризации”, приводящие к усилению макроскопических откликов, в одной системе [45].

Взаимовлияние полярных и ротационных искажений в керамических материалах может приводить как к подавлению [46], так и к усилению [47] электромеханических откликов, что открывает новые возможности дизайна функциональных материалов. Стоит также отметить, что структура перовскита, выступающая в качестве основы для создания пьезоэлектрических материалов, допускает взаимодействие колебательных мод катионов А и В, которое происходит вблизи МФГ [48]. Эта специфическая особенность может быть использована при конструировании новых систем функциональных материалов, с целью повышения макроскопических откликов.

Значительный прогресс в последние годы был достигнут также в исследованиях релаксорных систем с магнитными компонентами: $\text{PbFe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ (PFT), $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ (PFN) и $\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ (PFW) [49]. Так, с помощью микроскопии пьезоотклика, авторам [50] удалось продемонстрировать на микронном масштабе переключение сегнетоэлектрических доменов под действием магнитного поля. Новые результаты были получены при исследовании отдельных компонент этих систем. В случае PFN было показано сосуществование антиферромагнитной и спин-стекольной фаз [51], а также предложена теоретическая модель, описывающая поведение магнитной подсистемы [52]. К

близким экспериментальным результатам относительно сосуществования различных сегнетоэлектрических и магнитных фаз пришли и авторы [53] на основании изучения PFW.

Всестороннее изучение релаксорного состояния привлекает внимание исследователей в силу того, что до сих пор не существует единой модели (ни микроскопической, ни макроскопической), объясняющей свойства подобного класса материалов. Считается, что при охлаждении СЭР до температуры Даколя - Бернса, в параэлектрической матрице появляются динамические полярные области нанометрового масштаба, а сам кристалл переходит [54] в эргодическое релаксорное состояние. Также утверждается, что эти полярные области сильно влияют на диэлектрическую проницаемость [55, 56] и улучшают электромеханические свойства материала [37, 57, 58]. Однако эта картина несовместима с конкурирующими моделями, которые вместо этого подразумевают большое количество низкоэнергетических доменных стенок, возникающих из-за нано-масштабных изменений в векторах полярных смещений [4, 6, 59].

Другие исследователи подчеркивают важность химического ближнего порядка [60], конкурирующих антисегнетоэлектрических и сегнетоэлектрических взаимодействий [5, 61] – все это влияет на локальные атомные смещения и свойства материала. Так или иначе, при дальнейшем уменьшении температуры ниже температуры Фогеля-Фулчера, релаксор может перейти в неэргодическое состояние дипольного стекла или в состояние смешанного сегнетоэлектрического стекла [62 - 67], где макроскопические сегнетоэлектрические домены могут быть индуцированы путем воздействия на материалы достаточного сильного электрического поля. Под влиянием химического модифицирования, давления и/или электрического поля в СЭР возможны обратимые и необратимые переходы между эргодическим релаксорным, неэргодическим релаксорным и сегнетоэлектрическим состояниями.

Наиболее выдающиеся результаты последних лет в области изучения сегнетоэлектриков релаксоров были связаны с получением полностью атомистических структурных моделей нанометрового масштаба, основанных на

комбинировании экспериментальных данных полного рассеяния рентгеновского излучения и нейтронов с трехмерным распределением интенсивности диффузного рассеяния [4, 5], а также данных, полученных с помощью сканирующей просвечивающей электронной микроскопии с коррекцией аберраций (STEM) [3, 8, 68]. Однако, точность и объем структурной информации, которая может быть восстановлена с помощью усовершенствований комбинированной техники, в значительной степени ограничены качеством экспериментальных данных и размерами атомных конфигураций, которые могут быть обработаны за разумное время вычислений. Используемые в настоящее время атомные конфигурации все еще находятся на нижнем пределе того, что требуется для точной обработки наноразмерных корреляций в таких системах, как PMN.

1.1.1 Гигантская пьезо-, пирочувствительность в магнониобате титанате свинца

Гигантская пьезочувствительность монокристаллов твердых растворов сегнетоэлектриков-релаксоров $(1-x)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ (PMN-PT) и $\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-\text{PbTiO}_3$ долгие годы является предметом многочисленных исследований [26, 69 - 71]. Значительно более высокие пьезосвойства кристаллов, по сравнению с керамикой, связывают с тем, что в кристаллах электрическое поле E можно прикладывать в определенном кристаллографическом направлении [26]. Вместе с тем получить столь же высокие (более 1500...2000 пКл/Н) значения коэффициентов прямого пьезоэлектрического эффекта у поликристаллических материалов, даже текстурированных, пока не удается [70].

В 2006 году произошел прорыв в объяснении гигантской пьезочувствительности монокристаллов релаксоров – было показано, что максимальные значения пьезокоэффициентов наблюдаются не при нулевой, а при некоторой конечной напряженности электрического поля, что связывается с наличием критической точки на фазовой E, T -диаграмме и критическим поведением системы вблизи этой точки [71]. Это предположение позволяет объяснить и полученные более 15 лет назад результаты, свидетельствующие о резком

увеличении пьезочувствительности керамик PMN-PT в постоянном электрическом поле [72]. Подобные результаты для большой группы составов сегнетомягкой пьезокерамики были получены позже в работе [73]. Было высказано предположение [74], что и эффект гигантской индуцированной полем пироактивности, наблюдавшийся в керамических образцах PMN-PT и некоторых других релаксоров [75, 76], также является критическим явлением.

1.1.2 Пьезорезонансные методы исследования

Таким образом, результаты даже столь сложных и детально проработанных исследований зачастую входят в противоречие, приводящие к различным интерпретациям природы релаксоров. Эти противоречия усугубляются также из-за того, что в настоящий момент однозначно не установлены взаимосвязи между диэлектрическими и электромеханическими свойствами и различными формами полярных состояний, обусловленных особенностями дальнего и особенно ближнего порядка. В свою очередь, это во многом обусловлено тем, что набор экспериментальных средств, позволяющих выделить вклад полярных областей в результирующие макроскопические свойства релаксоров, весьма ограничен. Так, в работе [77] при исследовании кристаллов релаксорных сегнетоэлектриков $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ была впервые продемонстрирована возможность индуцирования пьезоэлектрического резонанса слабым электрическим полем (<50 В/см). Авторы наблюдали резонансные пики на частотных спектрах диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь в области температур выше сегнетоэлектрического фазового перехода T_c . Было показано, что индуцированная выше T_c макроскопическая поляризация метастабильна и сохраняется в течение длительных периодов времени после удаления электрического поля. Позже авторами были проведены более детальные исследования [78] обнаруженного эффекта в кристаллах той же системы.

Дальнейшее развитие данная экспериментальная методика получила в работах других авторов [79, 80], которые изучали макроскопические свойства различных типов сегнетоэлектриков-релаксоров: PLZT 9/65/35, PLZT 22/20/80, PZT

допированный Mg^{2+} и Sb^{3+} , а также PMN-PT. Авторами получены интересные данные, связанные с переходом полярных нанобластей из динамического в квазистатический режим, однако принципиального развития методика не получила.

Другой группой авторов был разработан экспериментальный метод, названный резонансной пьезоэлектрической спектроскопией (RPS), с помощью которого были обнаружены полярные области в керамических образцах $\text{PbSc}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ (PST), BaTiO_3 и SrTiO_3 [81–83]. Предложенная экспериментальная методика предполагает приложение переменного напряжения амплитудой 1...20 В к неполяризованному образцу, которое, в свою очередь, через пьезоэлектрический эффект возбуждает в образце механические колебания, что создает поля деформации, пропорциональные электрическому полю. Результирующая упругая волна становится резонансной, если её частота соответствует одной из собственных частот образца. Это делает RPS чувствительным как к макроскопическому, так и к микроскопическому полярному упорядочению, поскольку установление резонансных колебаний чрезвычайно усиливает амплитуду упругих волн.

В образцах релаксора PST, кристаллическая структура которых находилась макроскопически в неполярном состоянии, данная методика позволила проследить за динамикой локальных полярных пьезоэлектрически активных областей. При этом, резонансные частоты, детектируемые с помощью RPS, полностью соответствовали резонансным частотам, измеряемым ультразвуковым методом.

1.1.3 Подходы к описанию размытия фазового перехода в сегнетоэлектрических материалах

Сегнетоэлектрики с размытым фазовым переходом (СРФП) впервые были упомянуты в литературе в 50-х годах [84 - 87]. В таких материалах при переходе из параэлектрического в сегнетоэлектрическое состояние максимум температурной зависимости диэлектрической проницаемости (ϵ) является скругленным, размытым.

Одними из первых СЭ материалов, где наблюдалось сильное размытие максимумов температурной зависимости ϵ при СЭ ФП, явились поликристаллические образцы твердых растворов (ТР) $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_3$ с большим

содержанием BaSnO_3 [84]. Авторами было обращено внимание на существование пьезоколебаний у предварительно поляризованных образцов при температурах, лежащих на десятки градусов выше температур максимумов ϵ . Аналогичные явления были выявлены и в ряде других ТР, например в $\text{Ba}(\text{Ti},\text{Zr})\text{O}_3$ [85].

Позднее [88], размытые максимумы ϵ были обнаружены у ряда сложных перовскитов, таких как магнониобат свинца $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN). В дальнейшем кристаллы (и керамика) PMN стали модельными объектами для изучения РФП и релаксационного поведения диэлектрической поляризации. Помимо размытия ФП, данные материалы характеризовались также смещением максимума диэлектрической проницаемости от температуры при изменении частоты измерительного сигнала. Этот максимум, который сдвигается в сторону высоких температур с увеличением частоты, не был связан с макроскопическим структурным ФП. В связи с этим, материалы, характеризующиеся подобными свойствами, были выделены в отдельную группу и были названы релаксорами (или СЭ-релаксорами). При этом термином СРФП стали характеризовать материалы, в которых размытие ФП не сопровождается смещением температуры максимума диэлектрической проницаемости.

Явление размытия СЭ ФП и релаксационного характера диэлектрической поляризации были связаны с флуктуацией состава и, как следствие, формированием зависимости температуры локальных ФП от локальной концентрации ионов.

Таким образом, ФП осуществляется в результате множества локальных ФП первого рода путем образования критических зародышей СЭ фазы, их разрастания и возникновения, в последующем, полярных областей конечных размеров [89]. Если локальная точка Кюри зависит от состава, то вследствие его микроскопической неоднородности фазовое превращение в различных микрообластях происходит при разных температурах, в результате чего переход во всем образце становится размытым. Следует отметить, что вопрос, связанный с причинами релаксорного поведения, не закрыт до сих пор. Исследование релаксорных материалов продолжается, им посвящено огромное количество работ и, несмотря на всю мощь современных экспериментальных методов, природа

особых физических свойств релаксоров до конца не раскрыта.

Впервые метод качественного и количественного описания размытия ФП был представлен в работах Смоленского Г. А., Ролова Б. Н., Кириллова В. В. и Исупова В. А. [1, 90–92]. В результате была предложена концепция, в рамках которой диэлектрический отклик представлялся как распределение Гаусса по локальным температурам Кюри, стандартное отклонение которого стало выступать в роли параметра размытия диэлектрической проницаемости. Для удобства аналитического вычисления параметра размытия экспоненциальный закон был представлен в квадратичной форме.

$$\varepsilon_m/(\varepsilon - \varepsilon_\infty) = \exp[(T - T_m)^2/2\delta^2]; \quad (1.1)$$

$$\varepsilon_m/\varepsilon = 1 + (T - T_m)^2/2\delta^2. \quad (1.2)$$

Поскольку при разработке диэлектрических материалов для практических применений ширина ФП имеет большое значение, к формуле, позволяющей достаточно хорошо количественно оценить степень его размытия, было оказано большое внимание. Вследствие чего, на основе описанного подхода были предложены различные эмпирические формулы, так или иначе устраняющие некоторые отклонения эксперимента от исходной модели [93–97]. Наиболее популярной оказалась формула, предложенная Учино [95] (по сути, это также формула, что была представлена другими авторами в [93], но изложенная спустя восемь лет в статье с более ярким и бросающимся в глаза заголовком):

$$\varepsilon_m/\varepsilon = 1 + (T - T_m)^\gamma/2\delta_\gamma^2 \quad (1 \leq \gamma \leq 2). \quad (1.3)$$

Однако, из-за ряда ограничений, параметр размытия, рассчитанный по данной формуле, не может быть использован для характеристики размытия в разных материалах. Другими словами, формула работает только для материалов, принадлежащих одной системе соединений. Для описания поведения диэлектрической проницаемости при температурах выше T_m было предложено несколько альтернативных методов, включая использование экспоненциального соотношения, которое оказывается справедливым при температурах, значительно превышающих T_m [98, 99]. Но, несмотря на их очевидные недостатки, степенные законы, записанные в той или иной форме, оставались наиболее общепринятыми

при описании диэлектрической проницаемости СРФП.

В дальнейшем, в работе Бокова А. А. [96] было предложено новое эмпирическое соотношение, которое наиболее точно описывало температурную зависимость диэлектрической проницаемости при $T > T_m$ в сегнетоэлектриках-релаксорах. Данное выражение использует в качестве коэффициентов некоторые виртуальные значения максимума диэлектрической проницаемости и соответствующей ему температуры. Авторами утверждается, что данные параметры, как и параметр размытия, рассчитываемый таким образом, не должны зависеть от частоты измерительного сигнала, что делает их удобной мерой для оценки степени размытия пиков диэлектрической проницаемости в различных материалах.

$$\varepsilon_A/\varepsilon = 1 + (T - T_A)^2/2\delta_A^2 \quad (1.4)$$

Отметим некоторую спорность данного утверждения, поскольку зависимость параметра размытия от положения максимума диэлектрической проницаемости и, как следствие, от частоты измерительного поля, заложена в исходной модели. Использование большего количества параметров, не имеющих под собой твердой почвы, позволяет в широком диапазоне варьировать их значения, по сути, подгоняя результат. Также следует указать на тот факт, что в большинстве представленных работ исследования размытия по-прежнему производятся аналитически путем масштабирования осей графиков обратной диэлектрической проницаемости от температуры. Особенно важно это в случае использования степенного закона с дробными степенями, когда данные представляются в двойной логарифмической шкале, которая, как хорошо известно, способна существенным образом сгладить исследуемую зависимость и, тем самым, исказить результат.

Таким образом, на данный момент нет устоявшегося подхода к оценке параметров размытия ФП в сегнетоэлектрических материалах. Более того, не сформулирован и общепринятый принцип выбора диапазона температур для проведения расчетов, а дополнительные параметры, содержащиеся в исходной модели, такие как время релаксации и средний электрический момент полярной области, и вовсе остаются без внимания исследователей. При этом в настоящий

момент трудно встретить научную работу, связанную с созданием и исследованием новых СЭ материалов, в которой не использовались бы те или иные методы (иногда, нескольких сразу) описания СЭ ФП [38, 100–102] и, судя по всему, проблема развития методов оценки параметров размытия сохраняет свою актуальность.

1.2 Кристаллическая структура и электрофизические параметры твердых растворов системы $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$

Несмотря на то, что первые публикации, посвященные изучению твердых растворов (ТР) системы $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ (PZT), появились в 1952-1953 годах [103-106], исследованию их кристаллической структуры и электрофизических параметров и в настоящее время уделяется большое внимание из-за востребованности этих объектов для разработки высокоэффективных материалов различного пьезотехнического назначения. Фазовая x - T диаграмма (ФД) системы, представленная в [106] для поликристаллических ТР, включала следующие фазы: сегнетоэлектрические (СЭ) (ромбоэдрическую (Rh) и тетрагональную (T)) и антисегнетоэлектрические (вблизи PbZrO_3 – ромбическую (R) и T в окрестности перехода в параэлектрическое (ПЭ) состояние).

В работе [107] впервые был обнаружен переход из низкотемпературной Rh ($R3c$) фазы в высокотемпературную Rh ($R3m$) фазу по аномалиям на температурных зависимостях диэлектрических, пьезоэлектрических свойств и теплового расширения керамики состава $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3 + 1 \text{ mol } \% \text{Nb}_2\text{O}_5$ с $x = 0.06$. Здесь же построена ФД системы в интервале $0.04 \leq x \leq 0.15$. Наличие перехода $R3c \rightarrow R3m$ позже было подтверждено в ряде других работ, например, [108 - 110]. Так, в работе [108] для ТР с $x = 0.07$, модифицированного Nb и Sn, наибольшее изменение в области перехода продемонстрировала температурная зависимость частоты пьезоэлектрического резонанса радиальной моды колебаний поляризованных образцов, f_r . В работе [109] при изучении ТР состава $0.65\text{PbZrO}_3\text{--}0.35\text{PbTiO}_3$, модифицированного La, была выявлена аномалия на температурной зависимости продольной скорости звука.

В работе [110], основываясь на температурных зависимостях

диэлектрических, пьезоэлектрических и сегнетоэластических характеристик двух ТР системы с $x = 0.05$ и $x = 0.25$, допированных 1 mol % Nb_2O_5 , установили изменение характера перехода $R3c \rightarrow R3m$, выражающееся в практически полном исчезновении аномалий макрооткликов с ростом температуры в образце с $x = 0.25$. В работе [111] нейтронографически было подтверждено наличие $R3c \rightarrow R3m$ перехода при изучении ТР с $x = 0.10$. В работе [112] авторы по литературным данным и по результатам собственных исследований керамических ТР построили консолидированную ФД системы, которая являлась общепринятой в течение почти 35 лет и включала, помимо фаз, приведенных в [106], переход $R3c \rightarrow R3m$ в Rh области в интервале $0.05 \leq x \leq 0.36$.

Значительно позже в работе [113] по данным рентгенографического исследования монокристаллов построена ФД этой системы и показано, что линия $R3c \rightarrow R3m$ перехода совпадает с результатами, приведенными в [112] для керамических образцов. В работе [114] и недавно опубликованной работе [115] авторами на образцах, приготовленных нашей группой [116 - 118], на основе синхронных исследований температурных зависимостей пиро- и диэлектрических свойств керамических образцов системы с $0.06 \leq x \leq 0.35$ [114] и $0.07 \leq x \leq 0.24$ [115] предпринята попытка воспроизвести фрагмент ФД в Rh области. Показано, что линия $R3c \rightarrow R3m$ перехода согласуется в интервале $0.06 \leq x \leq 0.15$ с данными [113], а при $x > 0.15$ имеют место заметные отклонения температур перехода от полученных на монокристаллах. Обращает на себя внимание тот факт, что на всех перечисленных ФД отсутствуют экспериментальные точки, отвечающие переходу $R3c \rightarrow R3m$ в интервале $0.25 < x < 0.30$, что мы связываем с усилением роли дефектной ситуации, развивающейся в ТР по мере обогащения [119] системы титаном.

В работе [120] методами просвечивающей электронной микроскопии выше линии $R3c \leftrightarrow R3m$ перехода в области, богатой Zr (до $x = 0.15$), установлено присутствие локально упорядоченных вращений кислородных октаэдров M -типа. Авторами показано, что $R3m$ фаза теряет способность к такому типу поворотов по мере увеличения концентрации Ti в системе, однако четкой границы их

исчезновения определено не было. Такая граница была установлена в [121] по аномалиям динамической упругой податливости. Авторы интерпретируют её как переход в область существования изначально разупорядоченных поворотов октаэдров перед формированием конечной низкотемпературной ($R3c$) Rh фазы.

Известна фазовая x - T диаграмма, построенная по результатам изучения кристаллической структуры и электрофизических свойств керамики системы в интервале концентраций $0.00 \leq x \leq 1.00$ и температур $300 \text{ K} \leq T \leq 973 \text{ K}$ с учетом реальной структуры ТР [119, 122–124]. Последняя обусловлена существованием доменных и межфазных границ, кластеров новых фаз и протяженных планарных дефектов, возникающих из-за переменной валентности Ti , провоцирующей образование, накопление, упорядочение кислородных вакансий и исключение их кристаллографическим сдвигом. В результате оказалось, что фазовая картина включает в себя не только общеизвестные фазы и области морфотропных фазовых переходов (ОМФП), но и фрагменты ФД внутри односимметричных полей с различными фазовыми состояниями (ФС), ТР которых характеризуются отличающимися, но очень близкими параметрами ячейки в областях их сосуществования (ОСФС). Однако, высокотемпературные рентгенографические эксперименты, по результатам которых в работе [119] построена ФД, были проведены с бóльшим концентрационным шагом, чем исследования при комнатной температуре в работе [123], что привело к несоответствию в определении ФС некоторых ТР из Rh области.

Кроме того, оказалось невозможным однозначно определить положение линии перехода $R3c \rightarrow R3m$. Так как сверхструктурные отражения на рентгенограммах отсутствовали, температуры перехода, T_p , определялись нами по точкам изменения наклона зависимостей углового параметра $\alpha(T)$ и объема $V(T)$ перовскитной ячейки. Однако, эти зависимости не имели четких точек изменения наклона, что затруднило корректное определение T_p и привело к большому разбросу их значений. Основываясь на вышеизложенных соображениях, достоверно подтвердить присутствие дополнительных структурных перестроек в $R3m$ фазе нам также не удалось, в связи с чем уточнение положения известной и

подтверждение недавно открытой линий ротационных переходов в Rh области ФД потребовало дополнительных исследований с привлечением других методов. С учетом данных работ [107 - 110] нами были использованы высокотемпературные измерения f_T .

Учитывая появление новой информации о переходах, связанных с изменением характера вращений кислородных октаэдров, а также степенью их упорядочения, требующей всестороннего и тщательного рассмотрения, а также принимая во внимание тот факт, что изучение фазового перехода (ФП) $R3c \rightarrow R3m$ ранее проводилось разными исследовательскими группами либо на отдельных образцах, либо на ТР различного состава, химически отличающегося от чистой системы PZT, либо с использованием большого концентрационного шага или в ограниченном интервале концентраций, корректное (с малым концентрационным шагом, на одновременно изготовленных в одинаковых условиях образцах) уточнение линий ротационных переходов представляется актуальным, что и стало одной из целей настоящей работы, наряду с уточнением фазовой картины в Rh области и установлением корреляций диэлектрических свойств ТР в широком интервале температур и частот с особенностями полученной ФД.

1.3 Материалы, сочетающие сегнетоэлектрические, магнитные и сегнетоэластические свойства

Создание новых «умных» («smart») материалов – одна из областей научно-технологического прогресса, где наиболее существенным образом проявляет себя «глобальная технологическая революция». Магистральным направлением развития этой области является поиск и создание материалов, сочетающих в себе сегнетоэлектрические, магнитные и сегнетоэластические свойства (мультиферроиков). Активизация исследований в этом направлении позволит уже в ближайшей перспективе создать современные наукоемкие multifunctional материалы, способные найти перспективные приложения в таких областях, как сенсорная техника, диагностика, сверхпортативные устройства хранения информации и многих других. Не менее важной является задача по снижению

вредного влияния, оказываемого подобными материалами на экологию окружающей среды как на этапе производства, так и на этапе их эксплуатации, актуальность которой обусловлена возрастающими усилиями международных организаций, направленными на вытеснение токсичных веществ из областей народного хозяйства [125].

В первую очередь, этого удастся достичь за счет исключения из состава мультиферроидных материалов токсичных элементов, в частности свинца как наиболее часто используемого в сегнетопьезокерамической промышленности. В связи с этим, феррит висмута, BiFeO_3 , и его твердые растворы (ТР) являются удобными объектами для создания магнитоэлектрических материалов благодаря высоким значениям электрического (температура Кюри, $T_C \sim 1083 \text{ K}$) и магнитного (температура Нееля, $T_N \sim 643 \text{ K}$), упорядочений [126]. Однако, его практическое использование сопряжено с рядом трудностей: граничным положением в структурном семействе перовскита; высокой электропроводностью как при комнатной, так и при повышенных температурах; практически отсутствующим магнитоэлектрическим эффектом из-за наличия пространственно-модулированной структуры, препятствующей такому взаимодействию.

Для решения указанных выше проблем предлагаются различные методы, в частности модифицирование BiFeO_3 редкоземельными элементами (РЗЭ) [127-130]. Поскольку в формировании макроскопических свойств рассматриваемых керамических материалов основополагающую роль играют фазовый состав и формирующаяся на его фоне зеренная структура (микроструктура) [128, 131], до последнего времени практически не изученная в подобных материалах, представляется весьма актуальным восполнить этот пробел, что и стало целью настоящей работы.

1.3.1 Высокотемпературные мультиферроики на основе феррита висмута

В связи со сказанным выше, актуальным представляется анализ современного состояния проблемы в указанной материаловедческой области с

использованием информационно – аналитической платформы SciVal.

На распределении количества публикаций по материалам на основе $\text{BiFeO}_3/\text{PЗЭ}$ по годам (рисунок 1.1) хорошо видно, что исследуемая область испытывает экспоненциальный рост количества публикаций, при этом активный прирост количества документов приходится на 2005 год. Начиная с этого момента, было опубликовано более 90 % всех работ в данной области.

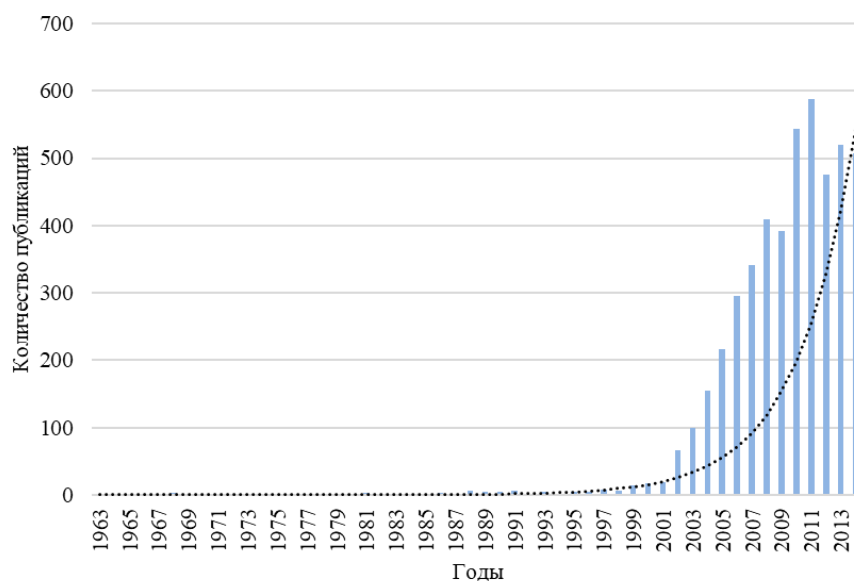


Рисунок 1.1 – Временная зависимость количества публикаций, относящихся к области создания и исследования мультиферроидных материалов на основе $\text{BiFeO}_3/\text{PЗЭ}$.

Демонстрируемая динамика публикационной активности стран-участниц, обеспечивших основной вклад в развитие исследуемой области с 1990 по 2017 годы (рисунки 1.2 и 1.3) показывает, что, помимо обычно наблюдаемого при анализе родственных по тематике областей [135, 136] уменьшения долей США и стран Евросоюза и значительного увеличения доли КНР в направлении развития обозначенной области, можно отметить резкий прирост количества документов, опубликованных после 2005 года, по сравнению с предшествующим периодом (см. рисунок 1.2) в странах Европы – Франции и Германии. Лидером же по данному параметру является Тайвань.

Таким образом, в указанной области с 2005 года более чем в 40 раз увеличилось количество публикуемых работ, причем половина этого объема обеспечена исследователями из КНР и Индии.

На основе публикационной выборки по области BFO в аналитической системе SciVal нами была сформирована соответствующая исследовательская область. На основе анализа публикационной активности и динамики цитирования соответствующих документов в период с 1996 по 2017 годы система SciVal подготовила нормализованные наукометрические показатели, характеризующие область BFO на фоне аналогичных по тематике областей.

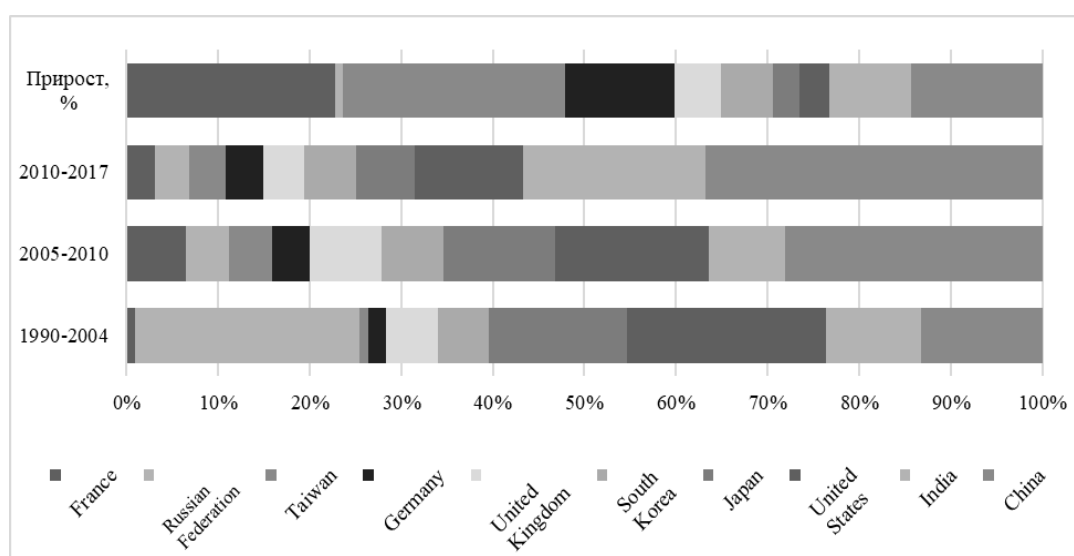


Рисунок 1.2. – Относительная публикационная активность стран в области исследования материалов на основе BFO в процентах относительно общего количества публикаций по годам в период с 1990 по 2017 годы.

В частности, были рассчитаны такие показатели, как количество значимых публикаций (Scholarly Output) – 1165, нормализованный параметр цитируемости публикаций (взвешенный по дисциплине фактор влияния цитирований – Field-Weighted Citation Impact) – 1.37, и нормализованный параметр просмотров публикаций (взвешенный по дисциплине фактор влияния просмотров публикаций – Field-Weighted Views Impact) – 1.99. Значения последних двух параметров говорят об огромном интересе исследователей из всех смежных отраслей к области BFO.

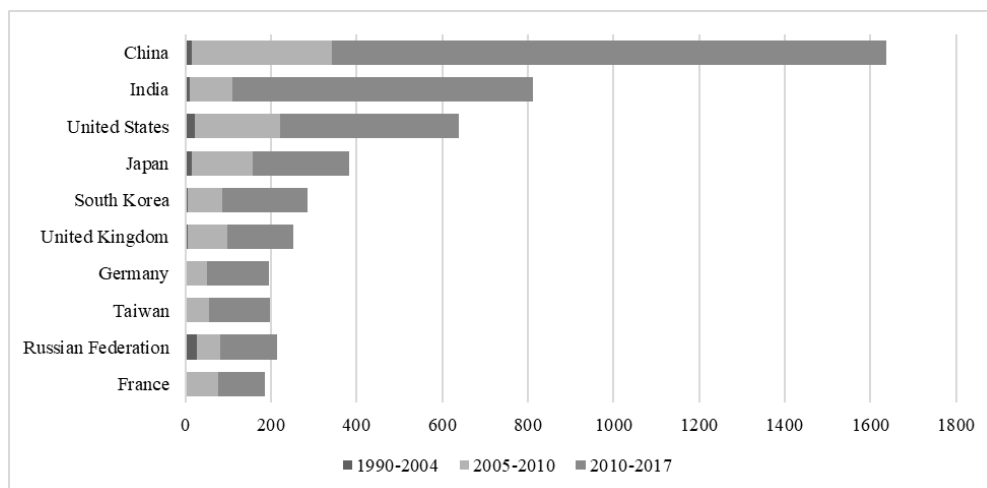


Рисунок 1.3. – Распределение количества публикаций по странам, участвующих в развитии области ВФО в период с 1990 по 2017 годы

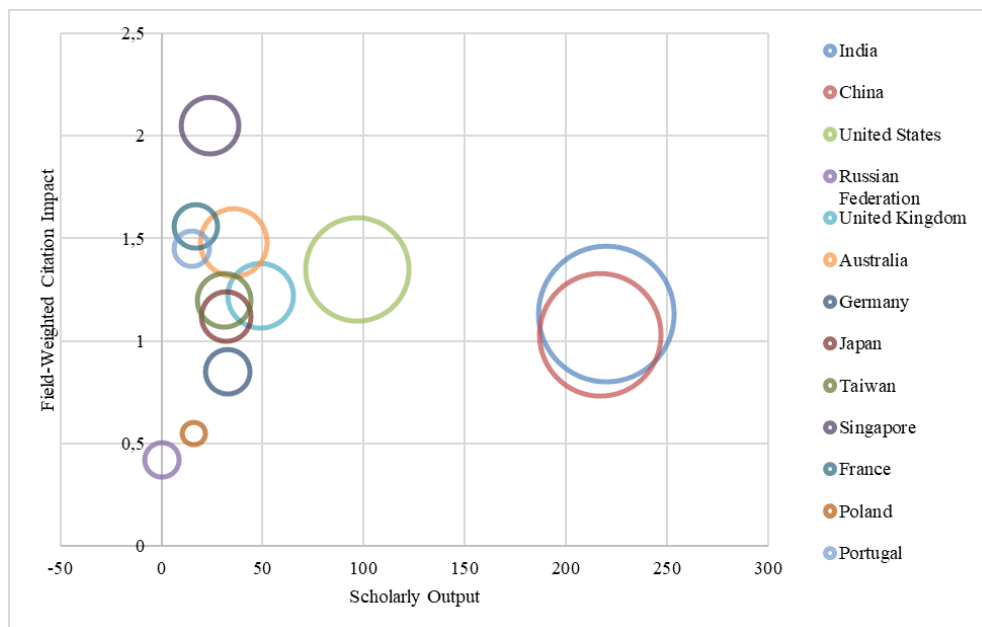


Рисунок 1.4. – Диаграмма, сопоставляющая различные наукометрические показатели стран, вносящих наиболее значительный вклад в развитие области ВФО с 2012 по 2017 годы. Размер кругов – количество просмотров публикаций (Views Count)

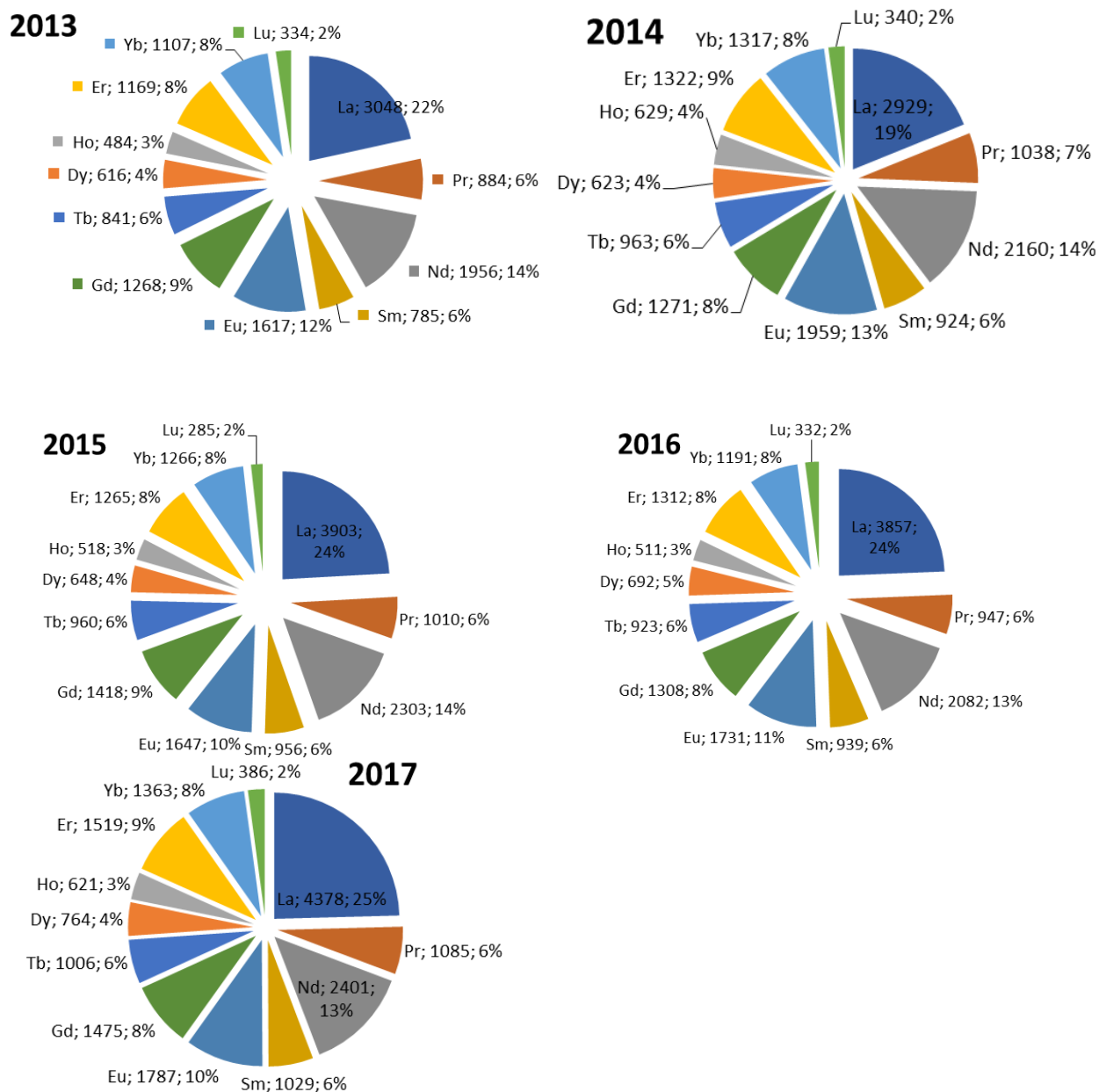


Рисунок 1.5. – Диаграммы, характеризующие частоту упоминания в публикациях различных РЗЭ в качестве модификаторов феррита висмута, относительно общего количества публикаций по данной теме.

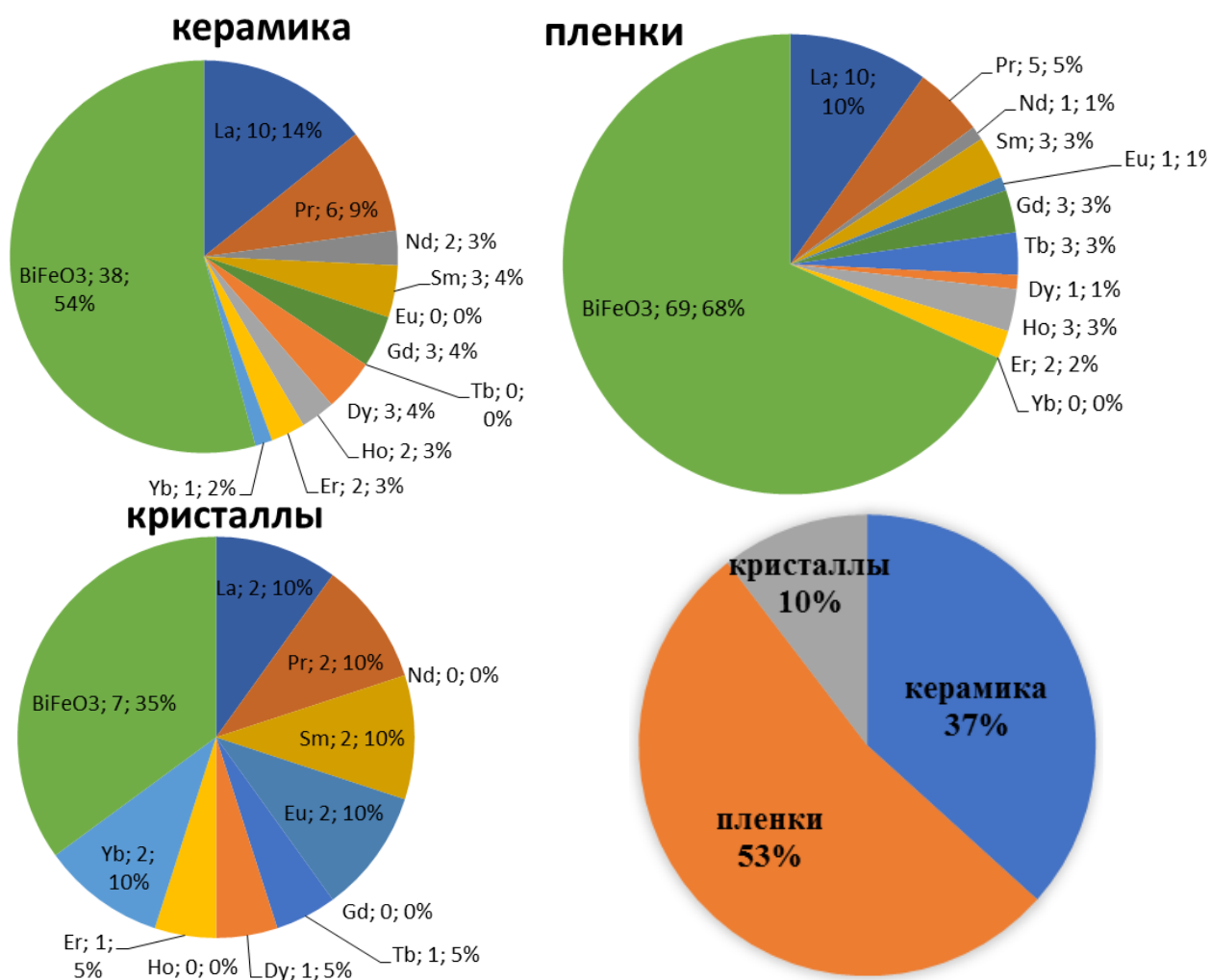


Рисунок 1.6. – Диаграммы процентного соотношения количества публикаций, в которых в качестве объекта исследования выступал феррит висмута в различном твердотельном состоянии.

Более детальное рассмотрение области BFO позволило выявить группу стран, вносящих наиболее значимый вклад в развитие последней в период с 2012 по 2017 годы (рисунок 1.4 и таблица 1.1.). Здесь также наблюдается нетипичная картина – практически по всем параметрам лидерами в развитии данного направления являются Индия и Китай.

Таблица 1.1 – Страны, вносящие наиболее значимый вклад в область BFO
в период с 2012 по 2017 годы.

№ п/п	Страна	Научный результат	Влияние взвешенных по полю просмотров	Влияние цитирова- ния взве- шенное по полю	Цитирова- ние публикаций
1	India	220	5378	1,13	1744
2	China	217	5065	1,03	1416
3	United States	97	3129	1,35	1014
4	Russian Federation	52	1456	0,42	126
5	United Kingdom	49	1833	1,22	422
6	Australia	36	1320	1,48	442
7	Germany	33	866	0,85	205
8	South Korea	33	1110	1,3	375
9	Japan	32	616	1,12	257
10	Taiwan	31	847	1,2	292
11	Iran	26	731	1,19	227
12	Singapore	24	1255	2,05	327
13	France	17	564	1,56	200
14	Poland	16	647	0,55	60
15	Portugal	15	691	1,45	135

Южный федеральный университет является одной из организаций, вносящих по совокупности факторов наиболее значимый вклад в развитие рассматриваемой области со стороны Российской Федерации (таблица 1.2.), находясь при этом в десятке ведущих научных организаций мира, осуществляющих исследовательскую деятельность в данном направлении (таблица 1.3).

Таблица 1.2 – Научные организации Российской Федерации, осуществляющие исследовательскую деятельность в обозначенной предметной области

№ п/п	Организация	Научный результат	Влияние взвешенных по полю просмотров	Влияние цитирования, взвешенное по полю	Цитирова- ние публикаций
1	RAS	23	497	0,36	76
2	Southern Federal University	15	488	0,32	19
3	St. Petersburg National Research University of Information Technologies, Mechanics and Optics (ITMO)	6	124	0,1	6
4	RAS - General Physics Institute	5	143	0,47	29
5	Moscow Institute of Physics and Technology	4	152	0,49	28
6	Moscow State University	4	142	0,67	28
7	National Research University of Electronic Technology (MIET)	4	74	0,82	6
8	RAS - Pn Lebedev Physics Institute	3	136	0,73	25
9	Ural Federal University	3	209	1,78	14
10	Joint Institute for Nuclear Research	2	50	0,19	3

Круговые диаграммы (рисунки 1.5 и 1.6) иллюстрируют процентное соотношение публикаций, в которых в качестве объекта исследования выступал феррит висмута, полученный в различных твердотельных состояниях, модифицированный рядом РЗЭ.

Таблица 1.3 – Научные организации стран мира, осуществляющие исследовательскую деятельность в обозначенной предметной области

№ п/п	Организации	Научный результат	Влияние взвешенных по полю просмотров	Влияние цитирования, взвешенное по полю	Цитирование публикаций
1	University of New South Wales	27	1052	1,68	417
2	Chinese Academy of Sciences	26	537	0,95	135
3	RAS	23	497	0,36	76
4	CSIR Indian Institute of Chemical Technology	21	511	1,22	202
5	Ministry of Education China	21	645	1,16	213
6	University of Delhi	21	483	1,44	214
7	Institute of Technical Education and Research of Siksha O Anusandhan University	19	591	1,85	130
8	Chongqing University of Science and Technology	17	455	0,74	93
9	Sichuan University	16	449	1,35	197
10	Southern Federal University	15	488	0,32	19

Публикации в отечественных журналах

Как отмечено в предыдущем разделе, наибольший вклад в представляемую тематику в РФ вносит Южный федеральный университет – коллектив отдела интеллектуальных материалов и нанотехнологий НИИ физики. В рассматриваемый временной период сотрудниками института опубликованы статьи [128, 137–151], в которых представлены результаты комплексных исследований процессов фазообразования и формирования макрооткликов в феррите висмута с

изоморфными замещениями в A -подрешетке. В качестве модификаторов выступили РЗЭ: La, Pr, Nd, Sm, Gd, Eu (крупно-размерные, с $0,94 \text{ \AA} \leq \hat{R} \leq 1,04 \text{ \AA}$), Tb, Dy, Ho (средне-размерные, с $0,86 \text{ \AA} \leq \hat{R} \leq 0,89 \text{ \AA}$), Er, Tm, Yb, Lu (мало-размерные с $0,80 \text{ \AA} \leq \hat{R} \leq 0,85 \text{ \AA}$).

Было установлено нижеследующее.

С изоморфными замещениями ионов в феррите висмута связаны повышение его термической устойчивости и снижение электропроводности при модифицировании крупно- и средне-размерными РЗЭ (La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho); возникновение (при комнатной температуре) различных ромбических фаз с моноклинной перовскитной подъячейкой при модифицировании BiFeO_3 ионами РЗЭ с радиусами, $\hat{R}$, равными $(0.89 \div 0.98) \text{ \AA}$ (Nd, Sm, Eu, Gd, Tb), и сохранение свойственной BiFeO_3 ромбоэдрической структуры при введении ионов РЗЭ с большими (La, Pr) или с меньшими (Dy, Ho, Tm, Yb, Lu) радиусами; низко- и высокотемпературные диэлектрические релаксации, вторичная периодичность свойств. В BiFeO_3 и ТР составов $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_3$ и $\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$ ($0.05 \leq x \leq 0.20$) имеет место анизотропия магнито-диэлектрического эффекта, заключающаяся в резком уменьшении магнито-диэлектрического коэффициента при взаимно перпендикулярной ориентации электрического и магнитного полей, по сравнению с этим коэффициентом при их параллельной ориентации.

Модифицирование феррита висмута ($\text{Bi}_{1-x}\text{A}_x\text{FeO}_3$) редкоземельными элементами ($A = \text{La, Nd}$ при $x \leq 0,2$) приводит к стабилизации перовскитовой структуры; изменению характера зёрненного строения от многоэлементного типа «базовая связная матрица – поры – неосновные фазы» к однородному; возникновению (при $x \geq 0,1$) моноклинной фазы и области её сосуществования со свойственной BiFeO_3 ромбоэдрической фазой либо при комнатной температуре (Nd), либо при $T = 773 \dots 873 \text{ K}$ (La); сохранению пространственно-модулированной спиновой структуры во всём интервале концентраций La и её разрушению в случае Nd в морфотропной области (при переходе из ромбоэдрической в моноклинную фазу); существенному (более чем в полтора раза) усилению магнито-диэлектрического эффекта ($\Delta\epsilon(H)/\epsilon(0) (\text{BiFeO}_3) = 1\%$; $\Delta\epsilon(H)/\epsilon(0) (\text{Bi}_{0,95}\text{Nd}_{0,05}\text{FeO}_3) =$

1,6%; $\Delta\epsilon(H)/\epsilon(0)$ ($\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$) = 1,5%).

Наблюдаемое при замещении атомов висмута в феррите висмута атомами РЗЭ при комнатной температуре снижение кристаллической симметрии и разрушение пространственной спиновой модуляции при достижении f-элементом наиболее высоко-спиновой электронной конфигурации коррелирует с изменением знака спин-орбитального взаимодействия.

Установленная стабилизация диэлектрических откликов керамики BiFeO_3 и подавление коррелирующих с рядом структурных неустойчивостей BiFeO_3 и балластных фаз аномалий, связанных, в частности, с максвелл-вагнеровской поляризацией и релаксацией, а также снижение его электропроводности в интервалах температур $373 \leq T \leq 573$ и $773 \leq T \leq 973$ К, при механоактивации и термическом воздействии методом «закалки» происходит за счёт формирования регулярной однородной микроструктуры в ходе перестройки естественно-композитного состояния, характерного для BiFeO_3 .

Вакансионное модифицирование феррита висмута происходит в условиях периодически изменяющейся структурной нестехиометрии: катион - анионной дефектности при дефиците ионов Bi^{3+} и O^{2-} или эффектов локального упорядочения с образованием зон Гинье - Престона при избытке ионов Bi^{3+} и O^{2-} , которые определяют аномальное поведение диэлектрических спектров в высокотемпературной области.

Публикации в зарубежных журналах (2013–2018 годы)

BiFeO_3/La . Как и ожидалось, основной массив публикаций посвящён исследованиям керамики BiFeO_3/La [152 - 160]. В работе [152] показано, что обогащение феррита висмута лантаном (до 0,40) приводит к постепенному снижению доли ромбоэдрической фазы и нарастанию орторомбической. Структурный переход подтверждается данными КРС. Наблюдается значительное (в 2–3 раза) повышение диэлектрической проницаемости и температуры Нееля по мере увеличения содержания La в системе, появление слабого ферромагнетизма, связанного с разрушением спиновой циклоиды. При 50 К на температурной зависимости магнито-диэлектрического эффекта обнаружена аномалия,

обусловленная образованием спинового стекла. В [153] на основе рентгенографических исследований установлен фазовый переход (La: 0,10...0,20) из ромбоэдрической в кубическую фазу через орторомбическую, а в [154] во всём изученном интервале концентраций La (0,05...0,35) фиксируется только единственная ромбоэдрическая фаза.

В работе [155] рассмотрено модифицирование комбинированным допантом La/Co и сделано заключение о реализации максимального магнито-диэлектрического эффекта в составах с 10% Co. В работе [156] при исследовании ТР с La (0,00...0,40) определено, что при увеличении содержания La происходит ромбоэдрический – ромбический переход и усиливаются магнитные свойства. В работе [157] при одновременном введении в BiFeO_3 La и Ti авторами отмечено подавление процессов образования примесных фаз, свойственных BiFeO_3 , и возникновение структурного ромбоэдрически (R3c) – ромбического (Pbnm) перехода. Диэлектрическая проницаемость достигает максимума при 10% замещении висмута.

В работе [158] модифицирование La ТР BiFeO_3 – BaTiO_3 приводит к усилению пьезоэлектрических свойств в системе. Улучшение ферромагнитных и сегнетоэлектрических свойств отмечено и в работе [159] при комбинированном модифицировании ТР бинарной системы BiFeO_3 – BaTiO_3 La (1 мол. %) и К (0,5... 5 мол %). Одновременное введение в BiFeO_3 La и Pr, осуществлённое в работе [160], показало возможность полного устранения балластных фаз в процессе синтеза объектов; наличие структурного фазового перехода (La: 0,2) за счёт подавления модулированной структуры; снижение диэлектрических потерь и повышение диэлектрической проницаемости за счёт исключения кислородных вакансий при введении добавок. Работы [161 - 173] посвящены исследованиям тонких плёнок, а работа [174] – микрокристаллов BiFeO_3/La , Yb.

BiFeO_3/Pr . В работах [175, 176], с использованием в качестве модификаторов Pr и Ti, авторам удалось обнаружить структурный переход в BPFT-10 от ромбоэдрической к орторомбической фазе; усиление диэлектрических свойств на фоне падения диэлектрических потерь; уменьшение электропроводности за счёт

барьерных эффектов. В работе [177] в BiFeO_3 с Pr (0,15...0,25) авторы «видят» переход в триклинную фазу. В работах [178 – 183] представлены результаты исследования низкоразмерных структур (плёнок, нанотрубок) и сред, полученных быстрым спеканием жидких фаз [184].

BiFeO_3/Nd . Всего три работы [185 – 187] посвящены исследованиям этого объекта в керамическом [185, 186] и тонкоплёночном [187] исполнении, при этом в [185] отмечается что ТР кристаллизуются в ромбоэдрической модификации, а в [186] – фиксируют и появление орторомбической фазы, может быть, за счёт дополнительного введения в состав марганца.

BiFeO_3/Sm . Из восьми работ [188 – 195], опубликованных в анализируемый период времени, только две [188, 189] посвящены исследованиям керамики, при этом в работе [188], в исследуемые образцы керамики, кроме Sm, введён и кобальт. Показано усиление ферромагнитных свойств за счёт разрушения циклоидальной структуры. В остальных публикациях объектами исследования выступили наночастицы, плёнки, среды, полученные экспрессным жидкофазным спеканием.

BiFeO_3/Gd . В керамических объектах [196, 197] отмечают [196] подавление примесных фаз и возникновение ромбоэдрически ($R3c$) – орторомбического ($Pn21a$) перехода [197]. Работы [198 - 201] посвящены исследованиям наночастиц и плёнок.

BiFeO_3/Eu . В работе [202] показана возможность достижения в керамике данного состава рекордно высокой экспериментальной плотности, равной 98% от теоретической. В других работах объектами исследования выступили плёнки [202] и порошки [204].

BiFeO_3/Tb . Во всех таких работах рассмотрены либо наночастицы [205], либо плёнки [203, 206, 207].

BiFeO_3/Dy . В [208] отмечено усиление ферромагнитных свойств в ТР с комбинированным модификатором, содержащим Dy, Mn, Co. Работы [209, 192, 201, 205] посвящены исследованиям наночастиц и нанопроводов.

BiFeO_3/Ho . В [210] наблюдался ромбоэдрически – ромбический структурный переход в керамике. Работы [211 – 214] посвящены исследованиям плёнок и сред,

приготовленным быстрым жидкофазным спеканием.

BiFeO₃/Er. Указанные ТР рассмотрены в [214-218], при этом в [215, 216] анализируются керамические образцы, в [214, 217, 218] нанокристаллиты и плёнки. Авторами [215] при модифицировании Er с La установлен постепенный переход от ромбоэдрической к моноклинной структуре. Установлены зависимости диэлектрических характеристик от количества вводимых модификаторов. В [216] эрбий вводился в ТР BiFeO₃ – PbTiO₃, при этом увеличение его содержания приводило к возрастанию сегнетоэлектрической температуры Кюри.

BiFeO₃/Yb. В [219] рассмотрена многоэлементная композиция 0.9BiFeO₃ – 0.1Ba[Ti_{0.95}(Yb_{0.5}Nb_{0.5})_{0.05}]O₃, приготовленная в виде керамики, а в [174, 220] описаны результаты исследования микрокристаллитов и наночастиц.

BiFeO₃/Lu. Единственная работа [221] описывает эффекты модифицирования BiFeO₃ – Ce, Gd, Lu (одновременно). Объект исследования – монокристаллы.

1.3.2 Проблемы создания и исследования сегнетомагнетиков на основе феррониобата свинца

Мультиферроик феррониобат свинца PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O₃ (PFN) является перспективной основой для разработки новых пьезоэлектрических, электрострикционных, конденсаторных, пироэлектрических и позисторных материалов [222 - 225]. Изготовление на основе PFN керамики с низкой проводимостью является сложной задачей [222, 224, 227]. В связи с этим информация о фазовых переходах, диэлектрических и других свойствах PFN весьма противоречива. Например, помимо общеизвестного фазового перехода PFN при $T = 370...380$ К, который считается сегнето-параэлектрическим, имеются данные о переходе между двумя сегнетоэлектрическими фазами в области ~ 355 К [227 - 231]. Структура PFN при комнатной температуре в большинстве работ определена как ромбоэдрическая [1], в то время как согласно другим работам, она моноклинная [232]. Фаза, стабильная в интервале $T = 355...370$ К по данным [229] является тетрагональной. Высокая проводимость обычно исследуемых образцов PFN приводит к тому, что собственный диэлектрический отклик маскируется релаксацией максвелл-вагнеровского типа и/или релаксацией, связанной с

дефектами по кислороду [228, 232], а диэлектрическая проницаемость ε имеет сильную частотную дисперсию. В связи с этим аномалия $\varepsilon(T)$, соответствующая переходу в области ~ 355 К, наблюдается только в кристаллах и высокоомных керамических образцах PFN [227, 228]. Близость и достаточно высокие значения его температур Нееля, $T_N \sim 140 \dots 170$ К, и Кюри, $T_C = 368 \dots 385$ К [233, 234], делают PFN весьма интересным объектом одновременно как с прикладной точки зрения (использование в СВЧ- и сенсорной технике [235]), так и с позиции возможностей изучения магнитоэлектрического взаимодействия.

Из твердых растворов на основе PFN, наиболее исследована система $(1-x)\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$, перспективная для использования в пьезотехнике [222, 232], однако фазовая диаграмма (x, T) этих ТР определена лишь ориентировочно, в частности, морфотропная граница между ромбоэдрической (моноклинной) и тетрагональной фазами локализована лишь при комнатной температуре. Исследование температурных зависимостей диэлектрических и пьезоэлектрических свойств керамических образцов PFN-хРТ и определение зависимости от температуры положения морфотропной границы между ромбоэдрической (моноклинной) и тетрагональной фазами необходимо. Несмотря на обширную библиографию, многие детали фазовых превращений PFN и его ТР, и некоторые особенности диэлектрических и магнитных откликов до конца не поняты, что обусловлено сложностями изготовления подобных материалов в различных твердотельных состояниях и различной термодинамической предысторией.

2 Объекты. Методы их изготовления и исследования

2.1 Объекты исследования и методы их изготовления

В качестве объектов выступили:

1. $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$: чистый (PFN) и модифицированный Li_2CO_3 (PFNL) в количестве (1...3) масс. % сверх стехиометрии,
2. $(1-x)\text{PbZrO}_3-x\text{PbTiO}_3$ (PZT), где $0.00 \leq x \leq 0.36$, $\Delta x = 0.01$,
3. $(1-x)\text{PbNb}_{2/3}\text{Mg}_{1/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ (PMN-PT), где $0 \leq x \leq 0.50$, $\Delta x = 0.01$,
4. $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{AFeO}_3$, где $A = \text{PЗЭ} = \text{Tb}$ (0.89), Dy (0.88), Ho (0.86), Er (0.85), Tm (0.85), Yb (0.81), Lu (0.80) (в скобках даны значения ионных радиусов РЗЭ, R_i , в Å по работе [132]), $x = 0.05-0.20$, $\Delta x = 0.05$.
5. $0.98(x\text{PbTiO}_3-y\text{PbZrO}_3-z\text{PbNb}_{2/3}\text{Mg}_{1/3}\text{O}_3)-0.02\text{PbGeO}_3$ (PMN-PZT):
 II разрез: $0.30 \leq x \leq 0.55$, $y = 1-x-z$, $z = 0.10$, $\Delta x = 0.01$;
 III разрез: $0.11 \leq x \leq 0.50$, $y = 0.05$, $z = 1-x-y$, $\Delta x = 0.01$;
 V разрез: $0.23 \leq x \leq 0.52$, $y = z = (1-x)/2$, $\Delta x = 0.01$.

Синтез образцов осуществлялся одно- или двухстадийным методом твердофазных реакций (с промежуточным помолом и гранулированием порошков), спекание – по обычной керамической технологии, методом горячего прессования и другими методами. Оптимальные регламенты технологического процесса получения объектов устанавливались на основе рентгенографических данных и измерений плотности для каждого исследованного состава.

Керамические образцы ТР систем $(1-x)\text{PbNb}_{2/3}\text{Mg}_{1/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ и $0.98(x\text{PbTiO}_3-y\text{PbZrO}_3-z\text{PbNb}_{2/3}\text{Mg}_{1/3}\text{O}_3)-0.02\text{PbGeO}_3$ были получены с использованием элементов колумбитной технологии, препятствующей появлению промежуточной фазы со структурой пироклора, которая существенно ухудшает многие электрофизические свойства керамики. Технология заключается в применении в качестве исходных компонентов предварительно синтезированного ниобата магния и оксидов свинца и титана. Соединение MgNb_2O_6 синтезировано при $T_1 = 1000^\circ\text{C}$, $\tau_1 = 4$ часа, $T_2 = 1050^\circ\text{C}$, $\tau_2 = 4$ часа. Синтез ТР конкретного состава производился в одну стадию при $T_1 = 1000^\circ\text{C}$, $\tau = 8$ часов. Температуры спекания варьировались от 1200 до 1240 °С, в зависимости от состава. В качестве исходных

реагентов использованы PbO , TiO_2 , MgO – "Осч", Nb_2O_5 – "Нбо-Пт".

Поисковые измерительные образцы изготавливали в виде дисков $\varnothing 10 \times 1$ или $\varnothing 12 \times 1$ мм. После механической обработки на плоские поверхности образцов наносили электроды двукратным вжиганием серебряносодержащей пасты при 800°C в течение получаса.

2.2 Методы исследования

2.2.1 Рентгенографические исследования

Рентгенографические исследования при комнатной температуре проводили методом порошковой дифракции с использованием дифрактометра ДРОН-3 (отфильтрованное $\text{CoK}\alpha$ -излучение, схема фокусировки по Брэггу - Брентано). Высокотемпературные исследования проводилось на автоматическом дифрактометре АДП-1 с гониометром фирмы VEB Freiburger Präzisionsmechanik (фокусировка по Брэггу-Брентано). Шаг по температуре – переменный в интервале $10 \dots 20$ град., изотермическая выдержка 10 минут. Скорость подъёма температуры произвольная, точность стабилизации температуры в камере составляла ± 1 К. Образец для проведения высокотемпературных измерений изготовлен в виде таблетки, спрессованной с помощью поливинилового спирта из измельченной керамики при давлении 15 МПа. Затем таблетка приклеивалась к держателю образца силикатным клеем с добавлением для связки очень малого количества ZnO . Изменение фазового состава образца и поведение структурных параметров с температурой контролировалось по дифракционным отражениям $(111)_\text{к}$, $(200)_\text{к}$ и $(220)_\text{к}$ ¹, расположенным в интервалах углов $2\theta = (45 \dots 48)^\circ$, $(55 \dots 58)^\circ$ и $(77 \dots 81)^\circ$, соответственно. Линейные, угловые параметры и объем перовскитной ячейки рассчитывались² по стандартной методике [133]², концентрация ромбической (Р) фазы, $m_\text{Р}$, вычислялась по формуле:

$$m_\text{Р} = I_{200}^\text{Р} / (I_{200}^\text{Р} + I_{200}^\text{Рэ}) \times 100,$$

¹Индексы линий относятся к перовскитным осям.

²Для удобства сравнения в фазах с различной симметрией рассчитывались параметры перовскитных ячеек.

где I_{200}^P , $I_{200}^{Pэ}$ – интенсивности в максимуме рентгеновских линий $(200)_K$ Р и ромбоэдрической (Рэ) фаз. Погрешности измерений имели следующие величины: линейных параметров ячейки, $\Delta a = \Delta b = \Delta c = \pm(0.003...0.004) \text{ \AA}$, угловых – $\Delta \alpha = \Delta \beta = 0.05^\circ$, объема – $\Delta V = \pm 0.05 \text{ \AA}^3$.

2.2.2 Определение плотности образцов

Определение экспериментальной ($\rho_{\text{эксп}}$) плотности образцов осуществлялось методом гидростатического взвешивания в октане. Расчет рентгеновской плотности ($\rho_{\text{рентг}}$) проводился по формуле: $\rho_{\text{рентг}} = 1.66 \cdot M/V$, где M - вес формульной единицы в граммах, V – объем перовскитной ячейки в $\text{\AA}^3$. Относительная плотность ($\rho_{\text{отн.}}$) рассчитывалась по формуле $(\rho_{\text{эксп.}}/\rho_{\text{рентг.}}) \cdot 100\%$.

2.2.3 Поликристаллическое (зёренное) строение

Исследование поликристаллического (зёренного) строения образцов проводили в отраженном свете на оптическом микроскопе Neophot 21 и инвертированном высокоточном микроскопе Leica DMI 5000M. Образцы предварительно шлифовали на мелкозернистой абразивной бумаге. Затем осуществляли более тонкую шлифовку на свободном абразиве, имеющем размер частиц $D \leq 5 \text{ мкм}$, в присутствии водной среды. Далее образцы полировали в водной среде с применением порошка Cr_2O_3 с размером частиц $(0.1...0.2) \text{ мкм}$. Качество обработки на двух последних этапах контролировали с помощью микроскопа (режимы: светлое поле и поляризованный свет). Визуализацию межкристаллитных границ керамики мультиферроиков производили методом термического травления. Температуры травления подбирали экспериментально, на $30...50 \text{ К}$ ниже, чем температуры спекания образцов. Времена выдержки образцов при данных температурах травления также подбирали индивидуально для каждого из них из интервала $0.5...3$ минуты по характеру реализуемой картины.

2.2.4 Электрические, диэлектрические и пьезоэлектрические измерения

Удельное сопротивление постоянному току (ρ_v) измеряли с помощью измерителя больших сопротивлений Agilent 4339В при напряжении 1 В .

Исследование диэлектрических, пьезоэлектрических и упругих параметров образцов ТР при комнатной температуре проводили методом резонанса-антирезонанса в соответствии с ОСТ 11 0444-87 на образцах в форме дисков с нанесенными на каждую из плоских поверхностей серебряносодержащими электродами.

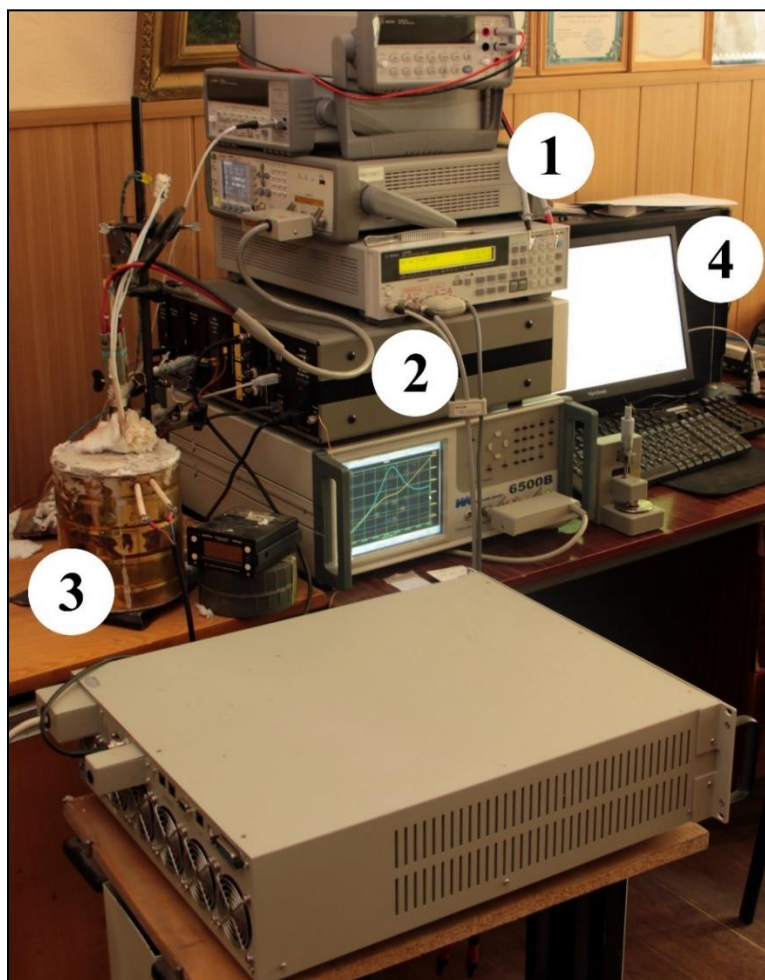


Рисунок 2.1 – Экспериментальный стенд для исследования диэлектрических спектров. Состав стенда: 1 – прецизионный LCR-метры Agilent 4980A; 2 – программируемый терморегулятор PTC10 (Stanford Research Systems); 3 – высокотемпературная печь; 4 – персональный компьютер; 5 – платиновое термосопротивление PT100; 6 – держатель образца.

При этом определяли: относительные диэлектрические проницаемости поляризованных ($\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$) и неполяризованных (ϵ/ϵ_0) образцов, диэлектрические потери в слабом поле (тангенс угла диэлектрических потерь) ($\text{tg}\delta$), пьезомодуль (d_{31}), коэффициент электромеханической связи планарной моды колебаний (K_p),

механическую добротность (Q_M), модуль Юнга (Y_{11}^E), скорость звука (V_{11}^E). Относительные погрешности определения указанных параметров составляли для $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0 \leq \pm 1.5\%$, $K_p \leq \pm 2.0\%$, $|d_{31}| \leq \pm 4.0\%$, $Q_M \leq \pm 12\%$, $Y_{11}^E \leq \pm 1.0\%$. Измерение электрических величин, необходимых для расчетов, осуществляли при помощи прецизионного импеданс-метра Wayne Kerr 6500B, а также LCR-метра Agilent E4980A.

Высокотемпературные диэлектрические спектры исследовали в диапазонах температур (80...1000) К и частот переменного измерительного электрического поля (20...2*10⁶) Гц на специальных стендах (рисунок 2.1) при непрерывном увеличении или уменьшении температуры со скоростью от 0.3 К/мин до 1 К/мин, сконструированных в НИИ физики ЮФУ, с использованием прецизионных LCR-метров Agilent E4980A, WayneKerr 6500B, при этом определяли термочастотное «поведение» относительных действительной, ϵ'/ϵ_0 , и мнимой, ϵ''/ϵ_0 , частей комплексной диэлектрической проницаемости, ϵ^*/ϵ_0 .

Реверсивная нелинейность ТР (изменение относительной диэлектрической проницаемости, измеренной в слабом переменном электрическом поле при наличии циклически изменяющегося сильного постоянного смещающего электрического поля) была изучена на предварительно поляризованных пьезоэлементах с использованием специально сконструированного стенда, включающего LCR-метр Agilent 4263B. Погрешность измерения $\Delta\epsilon_{33}/\epsilon_0 \leq \pm 1.5\%$. Интервал изменения напряженности электрического поля для обоих измерительных стендов составляет $E=(-30...30)$ кВ/см.

2.2.5 Пироэлектрическая активность

Величина пироэлектрической активности γ определялась по пироток у в динамическом режиме измерения (i_{dyn}). Измерения $i_{dyn}(T)$ проводили на частоте 6.5 Гц синусоидальной модуляцией потока ИК-излучения. Параллельно измерителем иммитанса E7-20 регистрировались температурные зависимости $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$. Протоколирование информации, ее обработка и управление программатором-регулятором температуры выполнялись с помощью

персонального компьютера, оснащенного системой сбора данных и программным обеспечением "L-CARD".

2.2.6 Теплофизические свойства

Теплопроводность (λ) измерялась компенсационным методом [237], температуро-проводность (χ) – на установке LFA-457 "MicroFlash" немецкой фирмы NEZSCH, теплоемкость (C_p) – с помощью дифференциального сканирующего калориметра DSC-204 F1 немецкой фирмы NEZSCH, коэффициент теплового расширения КТР (α) – с помощью емкостного dilatометра, разработанного в ИФ ДНЦ РАН [238].

2.2.7 Резонансная пьезоэлектрическая импеданс-спектроскопия

Актуальной проблемой в области исследования сегнетоэлектриков-релаксоров и материалов на их основе является улучшение экспериментальных методов, позволяющих с высокой чувствительностью исследовать отклик полярных областей и оценивать их вклад в формирование макроскопических свойств объектов, чему и посвящена, во многом, эта часть диссертации.

Здесь представлено описание авторского экспериментального метода – резонансной пьезоэлектрической импеданс-спектроскопии (РПИС), который позволяет исследовать динамику и эволюцию полярных областей в сегнетоэлектриках-релаксорах и родственных материалах. В рамках разработанного метода к неполяризованным образцам прикладывается постоянное электрическое напряжение величиной до 40 В/мм, после чего измеряется адмиттанс объекта $Y^* = G + iB$ в диапазоне частот переменного электрического поля малой амплитуды (0,4 В), близких к характеристическим частотам его механического резонанса. В результате на указанных зависимостях детектируются резонансные пики, положение и параметры которых изменяются при изменении температуры и/или постоянного электрического напряжения. Параллельно исследуется дисперсия комплексной диэлектрической проницаемости $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$ в диапазоне частот от 100Гц до 1МГц. Измерения происходят в условиях непрерывного нагрева или охлаждения образца при фиксированном значении

электрического напряжения в общепринятых термодинамических режимах: нагрев в поле после охлаждения без поля («*field heating*» – FH), охлаждение в поле («*field cooling*» – FC) и нагрев без поля после охлаждения в поле («*zero field heating after field cooling*» – ZFHaFC).

Измерительный комплекс включает азотный криостат, высокотемпературную печь, термоконтроллеры Cryotel TC-77 (Криотэл, Россия) и PTC10 (Stanford Research Systems, США), LCR-метр Agilent 4980A или анализатора импеданса Keysight E4990A, а также персональный компьютер. Измерение, запись данных и расчет параметров осуществляется автоматически с помощью специально разработанного программного обеспечения. Методика вычисления параметров резонанса аналогична рассмотренной выше методике расчета пьезоэлектрических параметров макроскопически поляризованных объектов.

Предложенный подход позволяет параллельно исследовать индуцированную электрическим полем макроскопическую объемную деформацию образцов с использованием прибора для проверки конечной длины мер МИКРОН-02, нановольтметра/микроомметра Agilent 34420A, а также программного обеспечения для автоматического управления процессом измерений. Следует отметить, что экспериментальные возможности стенда не ограничиваются слабыми полями и предполагают расширение диапазона прилагаемых смещающих напряжений до 1000 В за счет использования внешнего источника (Agilent 4339), что позволяет подробно изучать физические явления, сопровождающие, в том числе, необратимые процессы, изменяющие полярные состояния объектов при переходе от слабых к сильным полям.

Для рассмотрения резонансных процессов применялась электрическая аналогия, благодаря которой можно представить сегнетоэлектрик в виде электрической схемы, где R , C и L – активное электрическое сопротивление, динамические емкость и индуктивность, соответственно (рисунок 2.2, вставка). Параметр C_0 предполагается комплексным, что позволяет учесть процессы частотной дисперсии и релаксации, которые в СЭР имеют важное значение.

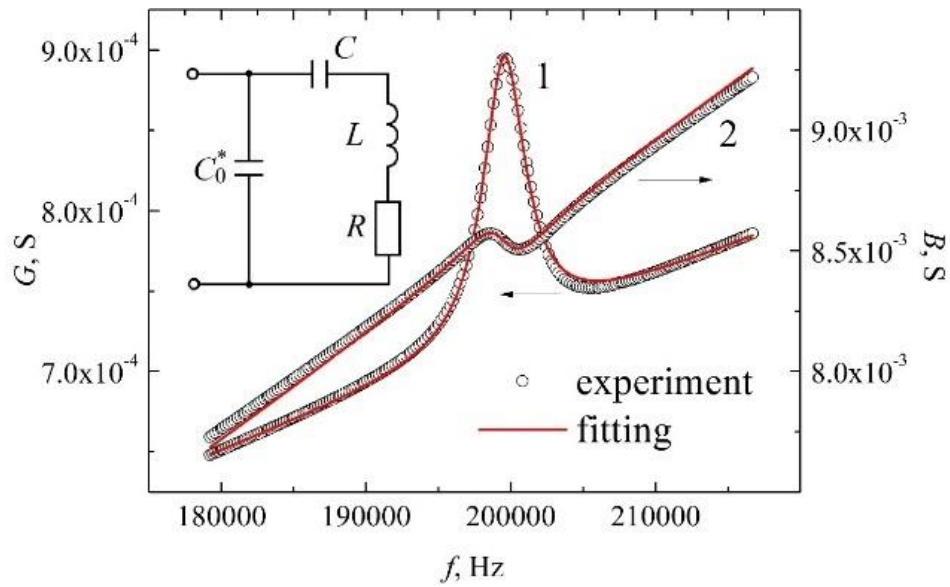


Рисунок 2.2 – Зависимости действительной (1) и мнимой (2) частей комплексной проводимости керамического образца от частоты измерительного сигнала при комнатной температуре под воздействием постоянного смещающего напряжения величиной 40 В. На вставке показана эквивалентная электрическая схема пьезоэлектрического образца.

Таким образом проводимость сегнетоэлектрика на произвольной частоте является комплексной величиной и может быть выражена через компоненты эквивалентной схемы следующим образом:

$$Y^*(\omega) = 1/\left(R + j\left(\omega L - 1/\omega C\right)\right) + j\omega C_0^*, \quad (2.1)$$

Полагая частоту механического резонанса равной $\omega_r^2 = 1/LC$, можно получить следующие выражения:

$$Y^*(\omega) = [R - j(\omega_r/\omega - \omega/\omega_r)]/[R^2 + (\omega_r/\omega - \omega/\omega_r)^2] + j\omega(C_0' - jC_0'')$$

$$Y^*(\omega) = \omega C_0'' + 1/\left[R\left(1 + (\omega_r/\omega - \omega/\omega_r)^2 \frac{1}{R^2}\right)\right] +$$

$$j\left[\omega C_0' - (\omega_r/\omega - \omega/\omega_r)/\left[R^2\left(1 + (\omega_r/\omega - \omega/\omega_r)^2 \frac{1}{R^2}\right)\right]\right].$$

Отсюда следует, что комплексная проводимость может быть представлена в виде активной и реактивной составляющих $Y^*(\omega) = G(\omega) + jB(\omega)$, где $G(\omega)$ и $B(\omega)$ определяются следующими выражениями:

$$G(f) = C_0'' f + \frac{G_a}{1 + Q_M^2 \left(f_r/f - f/f_r \right)^2}, \quad (2.2)$$

$$B(f) = C_0' f - \frac{G_a Q_M \left(f_r/f - f/f_r \right)}{1 + Q_M^2 \left(f_r/f - f/f_r \right)^2}. \quad (2.3)$$

Здесь $G_a = 1/R$ – амплитуда резонанса, $Q_M = \omega_r L/R = \omega_r/\Delta\omega$ – электромеханическая добротность ($\Delta\omega$ – ширина резонансного пика на его полувысоте), C_0' , C_0'' – действительная и мнимая части комплексной емкости C_0^* , $f_r = \omega_r/2\pi$. Методика вычисления параметров резонанса аналогична методике расчета пьезоэлектрических параметров макроскопически поляризованных объектов [А30, А64] и заключается в аппроксимации экспериментальных резонансных кривых выражениями (2, 3), пример которой приведен на рисунке 2.2. Для выполнения аппроксимации использовалась подключаемая библиотека алгоритмов ALGLIB [239].

Пьезоэлектрическая активность оценивается из площади под резонансной кривой (A), рассчитываемой по следующей формуле [240].

$$A = \frac{\pi G_a \omega_r}{2 Q_M}. \quad (2.4)$$

Таким образом, можно приближенно вычислить значение $|d_{31}|$ с относительной погрешностью не более $\pm 1,5\%$, используя выражение:

$$d_{31}^2 \approx 1.17 \frac{1-\sigma}{2} \frac{h}{\pi r^2} S_{11}^E \frac{2A}{\pi \omega_r^2}. \quad (2.5)$$

где S_{11}^E — упругая податливость, σ — коэффициент Пуассона, h — высота диска. Подробно использованная экспериментальная методика и подход к оценке пьезоактивности изложены в [А18].

3 Индуцированные электрические отклики и переключение поляризации в керамических твердых растворах системы (1-х)PMN-хРТ в области слабых и сильных электрических полей

В разделе представлены результаты исследования керамических образцов PMN и TP системы PMN-PT, полученные с использованием разработанной экспериментальной методики – резонансной пьезоэлектрической импеданс-спектроскопии. Показана возможность индуцирования слабым постоянным электрическим полем механического резонанса в неполяризованных образцах в широком диапазоне температур (80...400 К), что свидетельствует о сильной связи поляризации с упругой подсистемой, природа которой определяется особенностями локальной структуры объектов – наличием пьезоэлектрически активных полярных областей, коллективная динамика которых играет определяющую роль в формировании свойств релаксорных сегнетоэлектриков.

3.1 Индуцированный пьезорезонансный отклик в керамике PMN в области слабых электрических полей

Сегнетоэлектрики-релаксоры – это тип сегнетоэлектриков, в которых, предположительно, дальний порядок диполей нарушается катионным беспорядком, формируя сложные полярные состояния со значительной локальной структурной неоднородностью на наноуровне. Благодаря такой неоднородности СЭР обладают выдающимися макроскопическими свойствами, что делает их привлекательными с точки зрения практических применений в широком ряде устройств, таких как конденсаторы, нелинейные оптические устройства и пьезоэлектрические преобразователи и др. Однако, несмотря на их широкое применение в этих устройствах, происхождение их уникальных свойств еще предстоит полностью понять, что, в свою очередь, затрудняет разработку и исследование новых релаксорных материалов.

Соединение $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN) является одним из первых сегнетоэлектриков-релаксоров, и было впервые получено Смоленским Г. А. в 1959 г. [241]. В настоящее время сегнетоэлектрические материалы на основе системы (1-

х) $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$ (PMN-PT) имеют широкое распространение, в частности, благодаря своим выдающимся электромеханическим свойствам, позволяющим применять их в широком спектре устройств [242]. Было опубликовано множество обзорных статей, в которых обсуждались сложные полярные состояния, поведение диэлектрической релаксации и сегнетоэлектричество в релаксорных сегнетоэлектриках [21, 59, 63, 64, 243–251]. В общем, уникальные свойства СЭР, как правило, связывают с динамикой локальных полярных областей, возникающих в связи с неупорядоченностью их структуры. В случае ТР, таких как PMN-PT, считается, что превосходные свойства этих объектов связаны с природой релаксорных конечных компонент, составляющих систему.

Отметим, что существуют и другие типы релаксорных твердых растворов, состоящие, например, из параэлектрических и сегнетоэлектрических компонент. Если содержание сегнетоэлектрической компоненты в ТР недостаточно, установление в нем дальнего порядка и, как следствие, макроскопического сегнетоэлектрического состояния невозможно даже за счет приложения сильного постоянного электрического поля. Эти материалы обычно называют [64, 252, 253] «дипольным стеклом» или «зарождающимся релаксором».

Актуальной проблемой в исследовании сегнетоэлектриков-релаксоров и материалов на их основе является улучшение экспериментальных методов, позволяющих с высокой чувствительностью исследовать отклик полярных областей и оценивать их вклад в формирование макроскопических свойств объектов. Далее представлены результаты исследования керамических образцов PMN и ТР системы PMN-PT, полученные с использованием разработанной экспериментальной методики – резонансной пьезоэлектрической импеданс-спектроскопии.

На иллюстрации процесса обработки экспериментальных данных, измеренных в различных режимах (рисунок 3.1) на вставке представлены данные до математической обработки, из которой видно, что индуцированные резонансные пики проявляются в эксперименте крайне слабо, в связи с чем для их выделения из общей зависимости $G(f)$ необходимо произвести вычет базовой линии,

коэффициентом наклона которой является параметр C''_0 , в результате чего резонансная кривая принимает вид, пригодный для аппроксимации выражением (3.2).

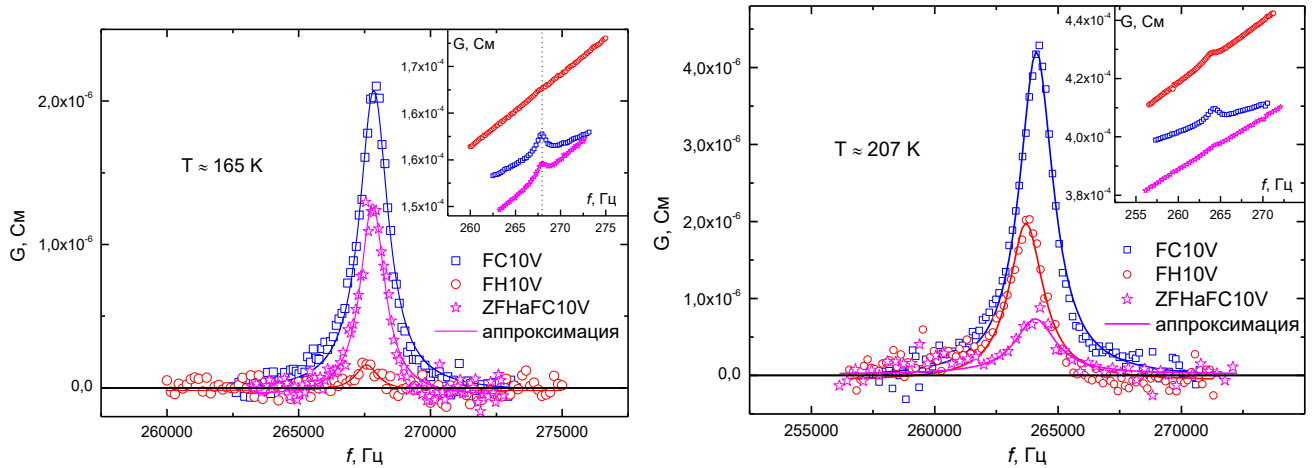


Рисунок 3.1 – Зависимости действительной части комплексной проводимости от частоты измерительного сигнала, полученные для керамики $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ при температурах 165 и 207 К в режимах FH, FC и ZFHaFC в поле $E = 10$ В/мм. На вставке представлены исходные данные без вычета базовых линий (сплошные).

На рисунке 3.2 представлена температурная эволюция резонансных пиков, полученных в режиме FH в диапазоне $T = 110 \dots 400$ К в поле $E = 40$ В/мм. Несмотря на то, что формирование полярных областей в PMN происходит при значительно более высоких температурах ($T_d \approx 630$ К [54]), регистрация резонансного отклика при температуре 400 К происходила на пределе чувствительности прибора.

Результаты расчетов резонансных кривых, полученных в различных термодинамических режимах для случая с $E = 40$ В/мм, приведены на рисунках 3.3 и 3.4. Также здесь представлены зависимости $\varepsilon'(T)$ и $\varepsilon''(T)$, иллюстрирующие характерный для релаксоров процесс диэлектрической релаксации. Анализ данного процесса был проведен с помощью эмпирического закона Фогеля-Фулчера [254]:

$$\omega = \omega_0 \exp\left(\frac{E_a}{k(T - T_{VF})}\right), \quad (3.6)$$

где E_a – средняя высота энергетического барьера дипольной переориентации, T – абсолютная температура, k – постоянная Больцмана, ω_0 – предэкспоненциальный фактор, связанный с верхней границей распределения релаксационных частот, и

T_{VF} – температура «замерзания» процесса дипольной релаксации (температура, при которой распределение релаксационных частот становится бесконечно широким).

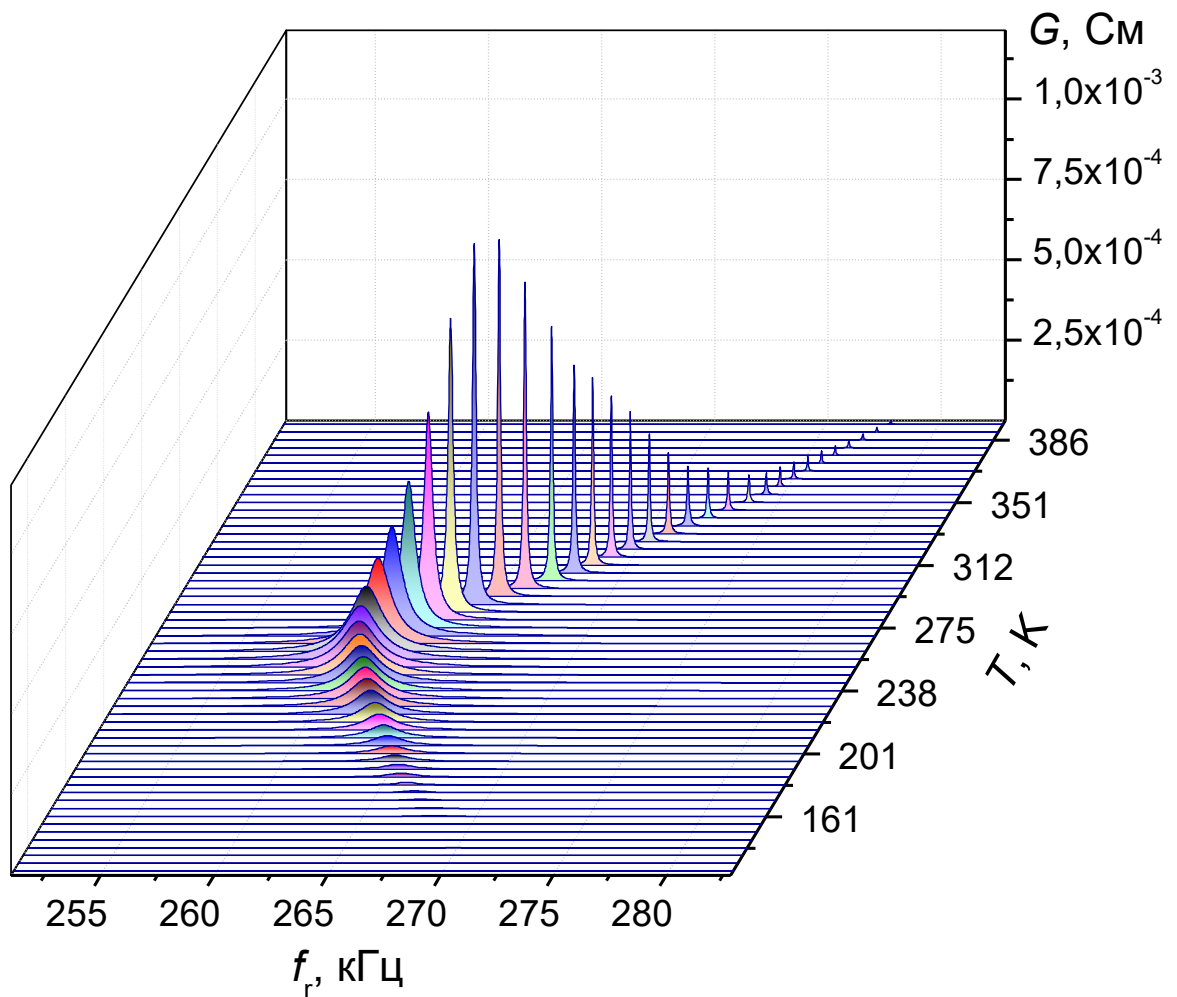


Рисунок 3.2 – Зависимости действительной части комплексной проводимости керамики $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ от частоты f , полученные при различных температурах в режиме ФН при $E = 40 \text{В/мм}$.

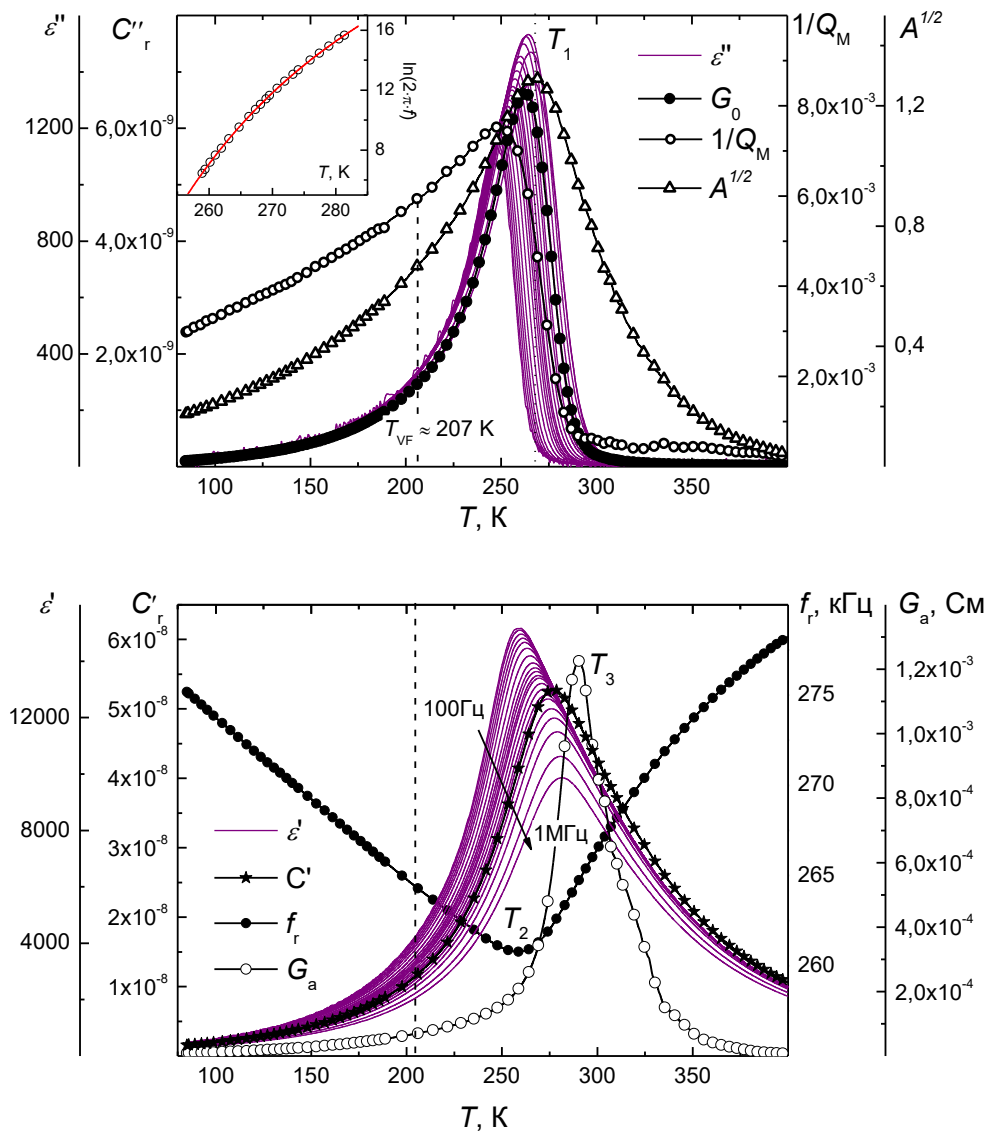


Рисунок 3.3 – Зависимости ε' , ε'' , C'_r , C''_r , Q_M^{-1} , $A^{1/2}$, G_a , f_r от температуры, полученные для керамики $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ в режиме FC при $E = 40$ В/мм. На вставке представлена зависимость логарифма частоты от температуры максимумов $\varepsilon''(T, f)$, сплошная линия соответствует расчету по формуле (3.6) и иллюстрирует выполнение закона Фогеля - Фулчера.

Расчет проводился для обеих зависимостей, значения параметров оказались идентичными: $E_a \approx 0,1$ эВ, $\omega_0 \approx 10^{16}$ рад/с, $T_{VF} \approx 207$ К, – но несколько отклонились от известных для данного объекта [254]. Однако, следует отметить, что в литературе наблюдается существенное расхождение в оценке данных параметров. Хорошо видно, что все представленные на рисунке зависимости не обладают какими-либо особенностями в области T_{VF} . Тем не менее, здесь можно выделить несколько характерных температур: $T_1 = 267$ К – температура максимума

зависимости $A^{1/2}(T)$; $T_2 = 250$ К – температура минимума и максимума зависимостей $f_r(T)$ и $Q_M(T)$, соответственно; $T_3 = 290$ К – температура максимума зависимости $G_a(T)$.

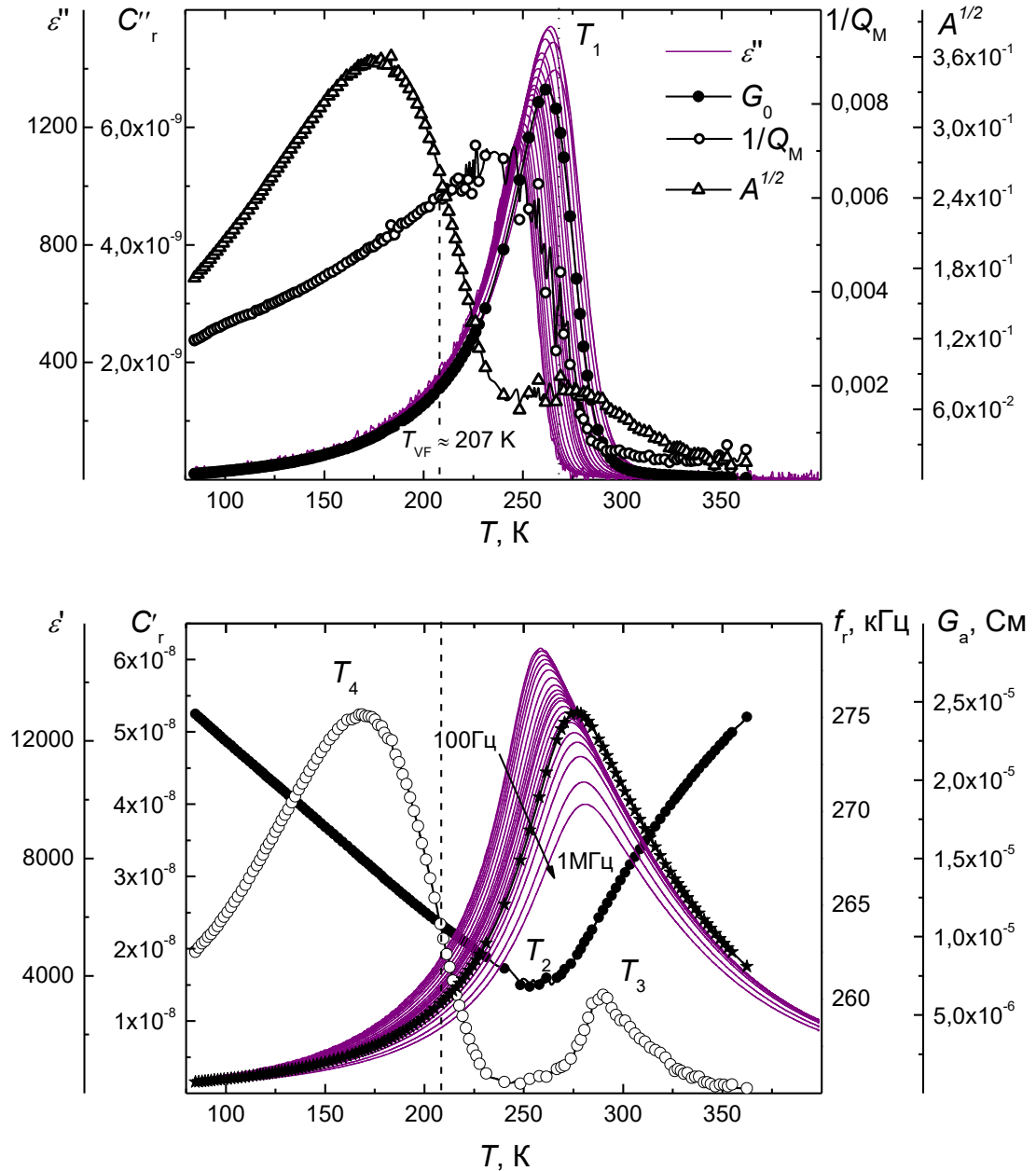


Рисунок 3.4 – Зависимости ε' , ε'' , C_r' , C_r'' , Q_M^{-1} , $A^{1/2}$, G_a , f_r от температуры, полученные для керамики $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ в режиме ZFN при $E = 40$ В/мм. На вставке представлена зависимость логарифма частоты от температуры максимумов $\varepsilon''(T, f)$, сплошная линия соответствует расчету по формуле (3.6) и иллюстрирует выполнение закона Фогеля – Фулчера.

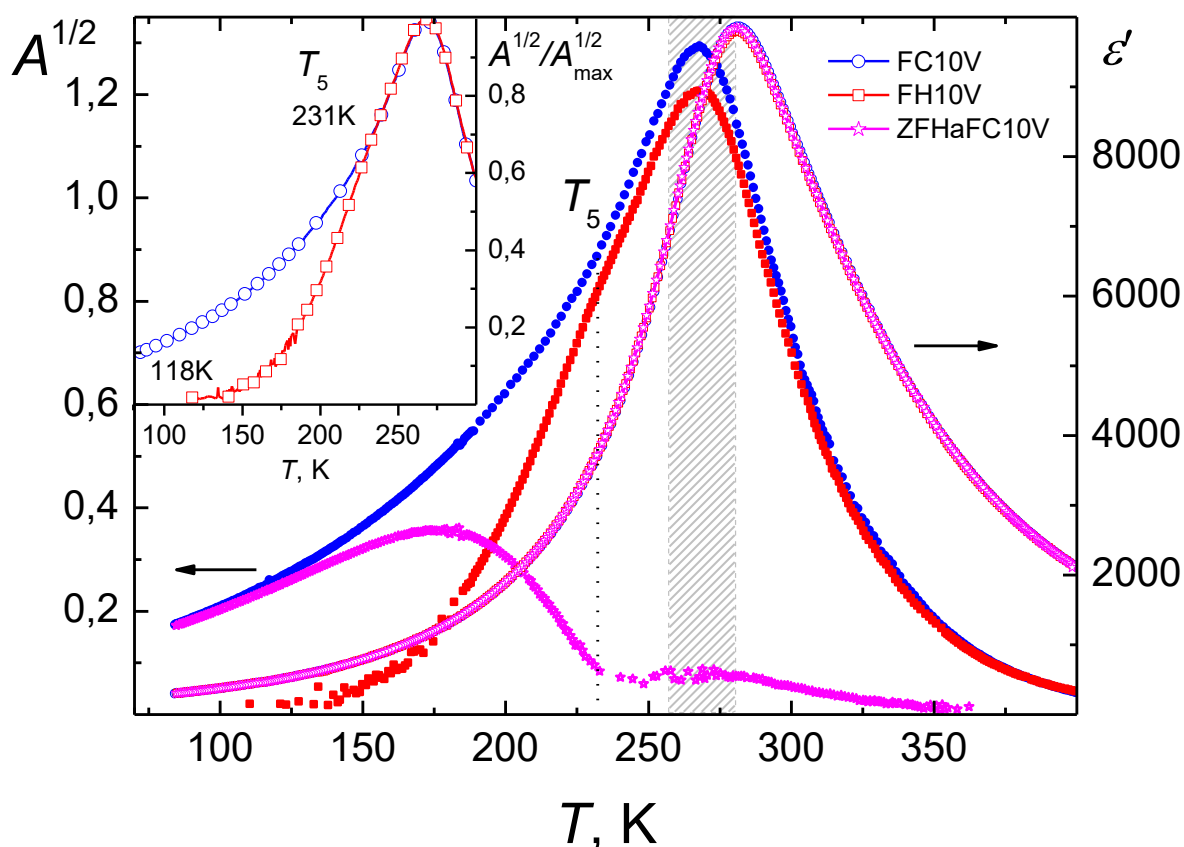


Рисунок 3.5 – Зависимости ϵ' и $A^{1/2}$ от температуры, полученные для керамики $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ в режимах FH, FC и ZFHaFC при $E = 40$ В/мм. Заштрихованная область соответствует области релаксации ϵ' в диапазоне частот 100Гц – 1МГц.

Обращают на себя внимание следующие особенности. В режиме FC РПИС-сигнал регистрируется во всем исследуемом диапазоне температур, тогда как в режиме FH сигнал появляется только при некоторой температуре (148 К в случае $E = 10$ В/мм, 117 К – при $E = 40$ В/мм). Также видно, что ниже определенной температуры (T_5 на рисунке 3.5) индуцированный пьезоотклик образца зависит от его предыстории: охлаждение в электрическом поле ниже указанной критической температуры и включение поля после аналогичного охлаждения без поля приводит к разным значениям параметров G_a и $A^{1/2}$. В нашем случае, с ростом температуры от 80 до 400 К эта разница плавно уменьшается и при температуре $T_5 \approx 231$ К (237 К в случае $E = 10$ В/мм, 231 К – при $E = 40$ В/мм) значения пьезоотклика, измеренные в двух режимах, сравниваются. Такое поведение характерно для различных систем, в которых имеются конкурирующие взаимодействия: дипольных и спиновых

стекол, неупорядоченных полупроводников с джозефсоновскими связями. Подобная необратимость физических свойств является одним из главных и наиболее простых критериев перехода системы в неэргодическое состояние, а указанная критическая температура считается температурой такого перехода. Однако, в СЭР аналогичная необратимость диэлектрических свойств и поляризации обычно наблюдается в куда более сильных электрических полях. В нашем же случае необратимости ε' не наблюдалось даже при максимальном использованном в эксперименте поле $E = 40$ В/мм (см. рисунок 3.5).

В режиме ZFNaFC можно наблюдать процесс деполяризации образца, который можно связать с температурой T_4 , выше которой наблюдается резкий спад на зависимостях $A^{1/2}(T)$ и $G_a(T)$. Дальнейшее увеличение температуры приводит к исчезновению пьезоотклика, причем чем выше E , тем выше температура деполяризации (кривая 2 на рисунке 3.6). Это явление достаточно хорошо изучено и подробно описано в литературе [255] – при охлаждении ниже указанной температуры в присутствии постоянного электрического поля E в PMN формируется классическая сегнетоэлектрическая доменная структура. Этот процесс сопровождается появлением выраженной аномалии на зависимости $\varepsilon'(T)$ в той же области температур. Однако, известно, что указанное явление имеет место лишь при значении E выше критического $\approx 1,7$ кВ/см. В нашем же случае, с одной стороны, наблюдается деполяризация образца, с другой – этот процесс не сопровождается появлением каких-либо особенностей в диэлектрическом отклике. По-видимому, используемое в эксперименте значение электрического напряжения действительно не вызывает макроскопических перестроек структуры объекта, и наблюдаемое является отражением динамики локальных пьезоэлектрически активных полярных областей.

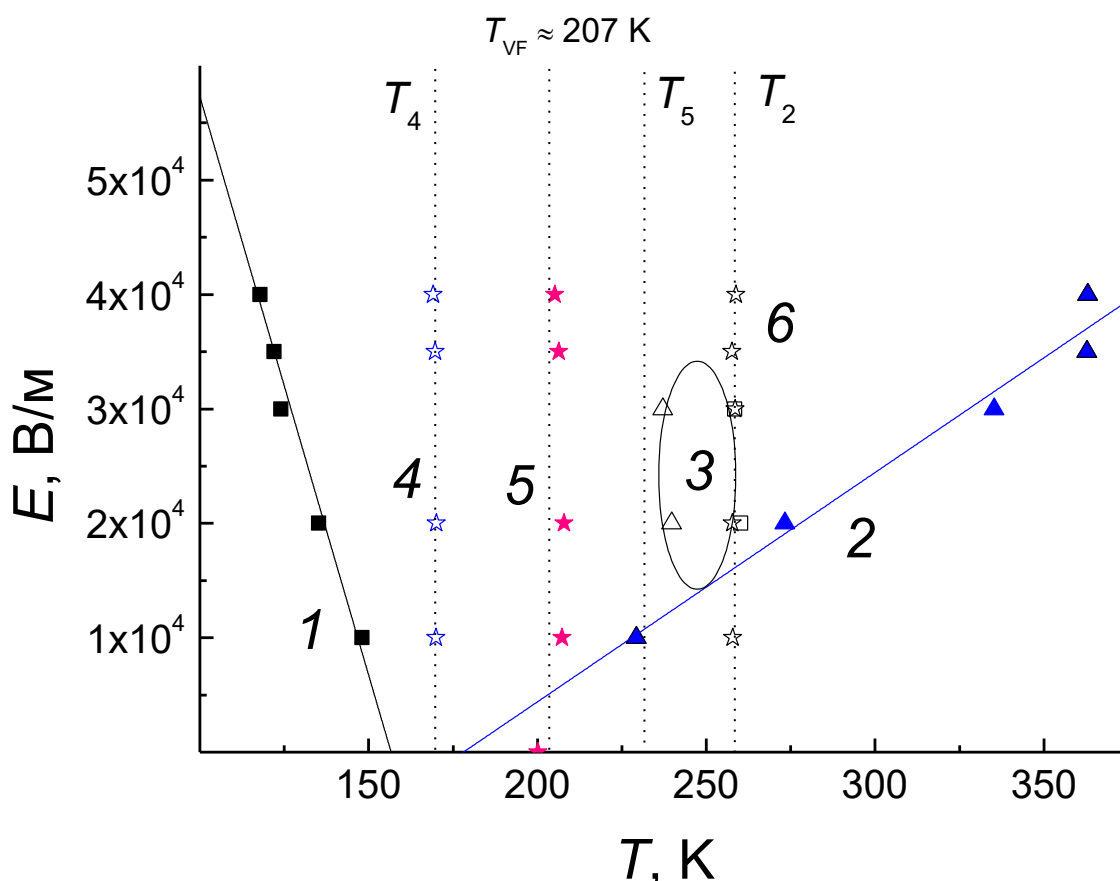


Рисунок 3.6 – Фазовая E - T диаграмма керамики $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$, построенная для области субкритических значений E . Обозначения на графике: 1 – температура появления пьезоотклика в режиме ФН, 2 – температура полной деполяризации, 3 – область подавления пьезоотклика, 4 – температура начала деполяризации, 5 – температура Фогеля-Фулчера, 6 – температура минимума зависимости $f_r(T)$

В результате проведенных исследований на известной E - T ФД магнониобата свинца была установлена граница (рисунок 3.6), отделяющая область существования полностью «замороженных» полярных состояний от области, в которой возможно индуцирование резонансного отклика за счет пьезоэлектрического взаимодействия между электрической и упругой подсистемами. Эта линия напоминает линию Алмейда – Таулесса, разделяющую эргодическое и неэргодическое состояния в спиновых стеклах. Особо следует отметить, что данная граница находится в области температур, много меньших температур замерзания, определяемых при анализе параллельно исследуемой диэлектрической релаксации, используя эмпирический закон Фогеля-Фулчера, что

говорит о недостаточности последнего для описания эволюции полярных состояний в СЭР.

Таким образом, доказано *первое* научное положение, выносимое на защиту:

1. На фазовой E, T -диаграмме керамики магнониобата свинца, $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ в полях E , значительно ниже поля индуцирования сегнетоэлектрической фазы, существует граница, разделяющая два смешанных полярных состояния типа неэргодический релаксор – дипольное стекло, что означает существование пороговых значений температур и напряженностей электрического поля, выше которых формируется индуцированный пьезоотклик, связанный с коллективным упорядочением полярных областей.

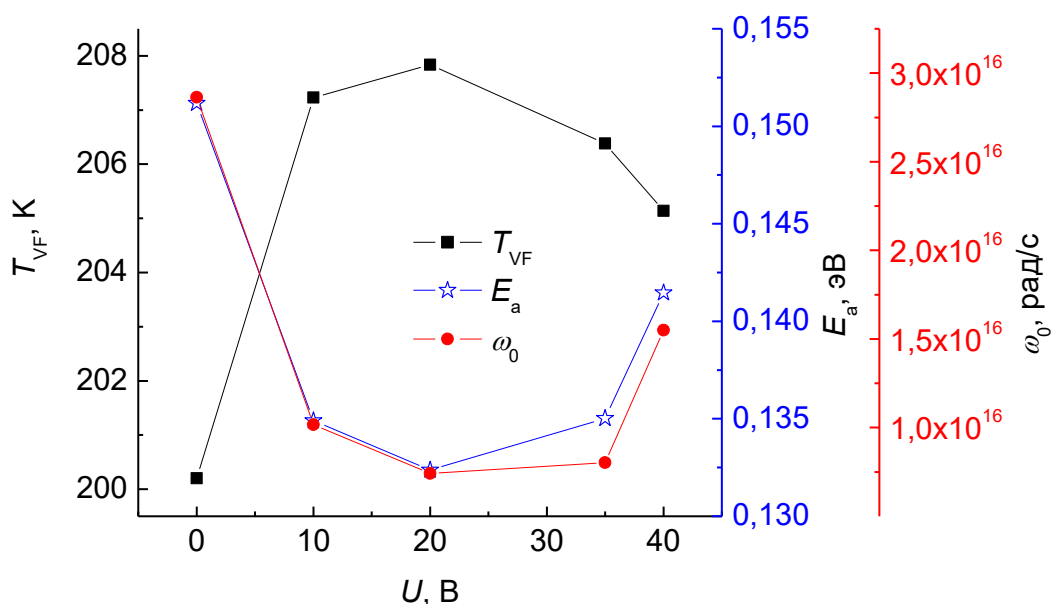


Рисунок 3.7 – Зависимости параметров закона Фогеля-Фулчера (6) от приложенного напряжения, полученные для керамики $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ в режиме FH.

На эту мысль также наталкивает анализ рисунка 3.7, где изображены зависимости параметров закона Фогеля-Фулчера от приложенного напряжения. Из рисунка видно, что между параметрами есть корреляция (положительная между E_a и ω_0 , отрицательная между E_a , ω_0 и T_{VF}), более того, речь может идти даже о функциональной зависимости между всеми указанными параметрами.

Наблюдаемое может быть обусловлено различными факторами, в том числе,

не предполагающими наличия непосредственной зависимости между коэффициентами, например, присутствием скрытых/неявных параметров или общих источников ошибок. Тем не менее, с чем бы не была связана обнаруженная корреляция, она может привести к ошибкам в анализе экспериментальных данных и неправильной интерпретации результатов исследований СЭР.

Разработанный и описанный во втором разделе метод резонансной пьезоэлектрической импеданс-спектроскопии позволил не только получить описанные выше результаты, но и сформулировать *пятое* научное положение, выносимое на защиту:

5. Разработан метод резонансной пьезоэлектрической импеданс-спектроскопии, примененный для получения экспериментальных данных о коллективной динамике пьезоэлектрически активных локальных областей, присутствующих в объеме ряда исследуемых релаксорных и сегнетоэлектрических материалов.

3.2 Экспериментально определенные границы концентрационного перехода из релаксорного в классическое сегнетоэлектрическое состояние в системе $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$ по данным диэлектрической спектроскопии и РПИС

Учитывая полученные в предыдущем подразделе результаты, представляло интерес изучение пьезорезонансных свойств ТР системы PMN-PT при концентрационном переходе из релаксорного в классическое сегнетоэлектрическое состояние. В первую очередь, необходимо было уточнить границу такого перехода в условиях отсутствия электрического поля. В ходе такого исследования были получены значения диэлектрической проницаемости и построены графики зависимости ϵ' и ϵ'' от частоты измерительного сигнала и температуры (рисунки 3.8 - 3.16) образцов ТР системы $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$ для следующих концентраций $x=0$; 10; 12; 17; 22; 30; 34; 38; 40 и 45 мол. %.

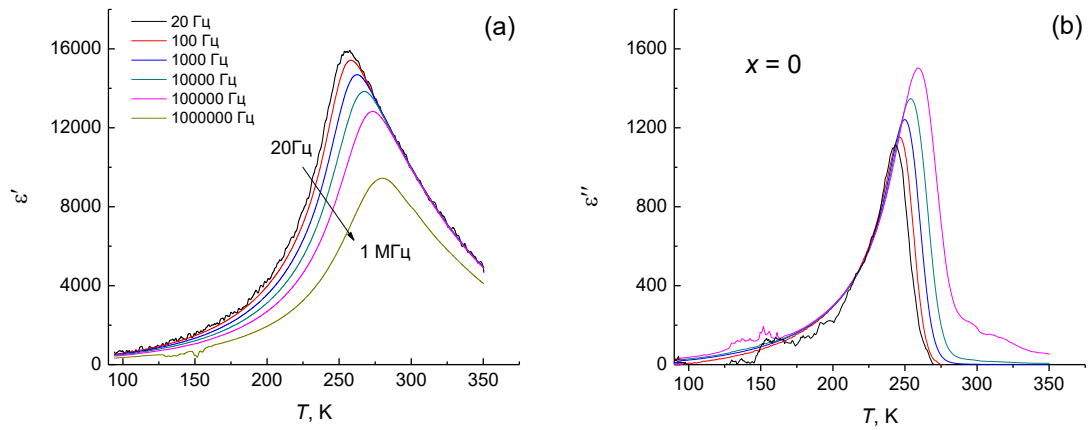


Рисунок 3.8 – Зависимости ϵ' (а) и ϵ'' (б) от температуры и частоты измерительного сигнала (f) для образца системы PMN- x РТ с $x = 0\%$. Стрелкой обозначено направление роста f .

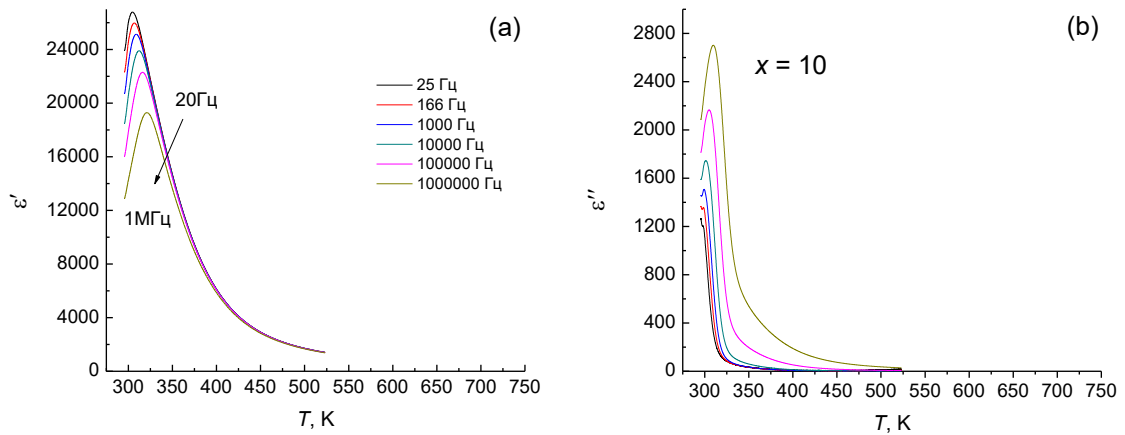


Рисунок 3.9 – Зависимости ϵ' (а) и ϵ'' (б) от температуры и частоты измерительного сигнала (f) для образца системы PMN- x РТ с $x = 10\%$. Стрелкой обозначено направление роста f .

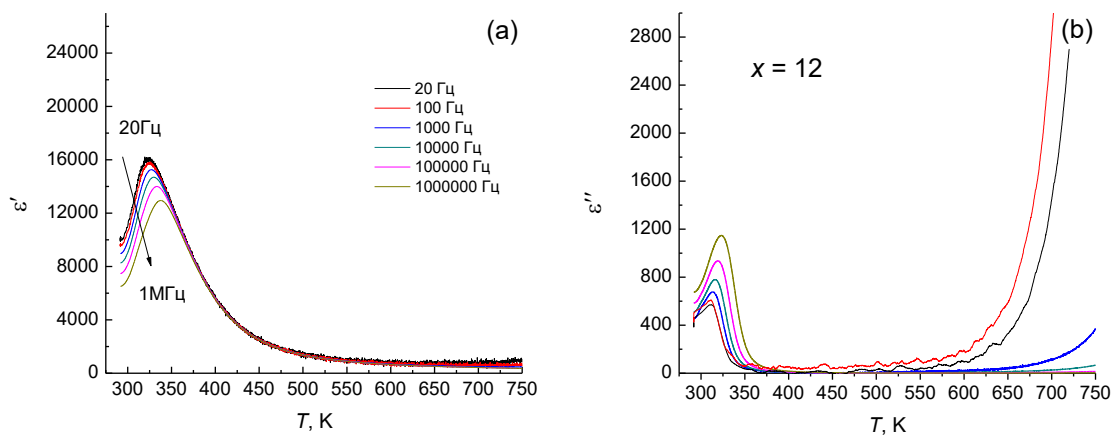


Рисунок 3.10 – Зависимости ϵ' (а) и ϵ'' (б) от температуры и частоты измерительного сигнала (f) для образца системы PMN- x РТ с $x = 12\%$. Стрелкой обозначено направление роста f .

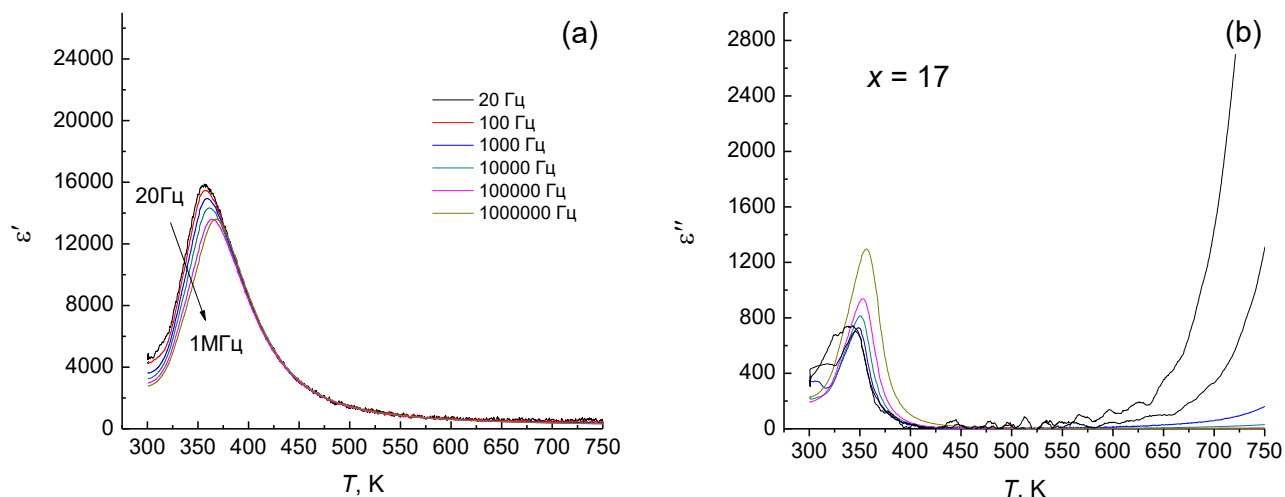


Рисунок 3.11 – Зависимости ϵ' (а) и ϵ'' (б) от температуры и частоты измерительного сигнала (f) для образца системы PMN- x РТ с $x = 17\%$. Стрелкой обозначено направление роста f .

Зависимости, представленные на рисунках, демонстрируют поведение, свойственное сегнетоэлектрикам-релаксорам: размытые максимумы ϵ' и ϵ'' , температуры которых (T_m) смещаются в сторону высоких температур при возрастании f . Как было сказано ранее, возникновение релаксорного или релаксороподобного состояния сопровождается характерной релаксацией максимумов диэлектрической проницаемости, которая должна следовать закону Фогеля–Фулчера.

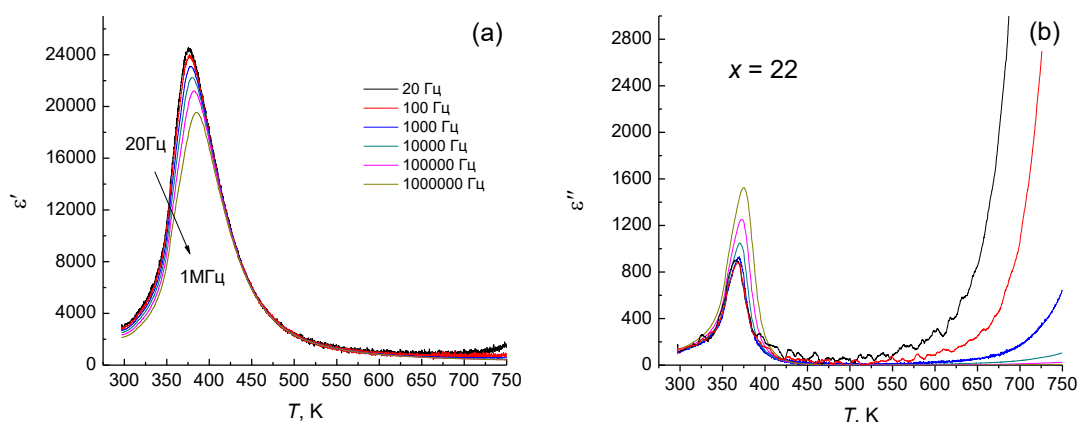


Рисунок 3.12 – Зависимости ϵ' (а) и ϵ'' (б) от температуры и частоты измерительного сигнала (f) для образца системы PMN- x РТ с $x = 22\%$. Стрелкой

обозначено направление роста f .

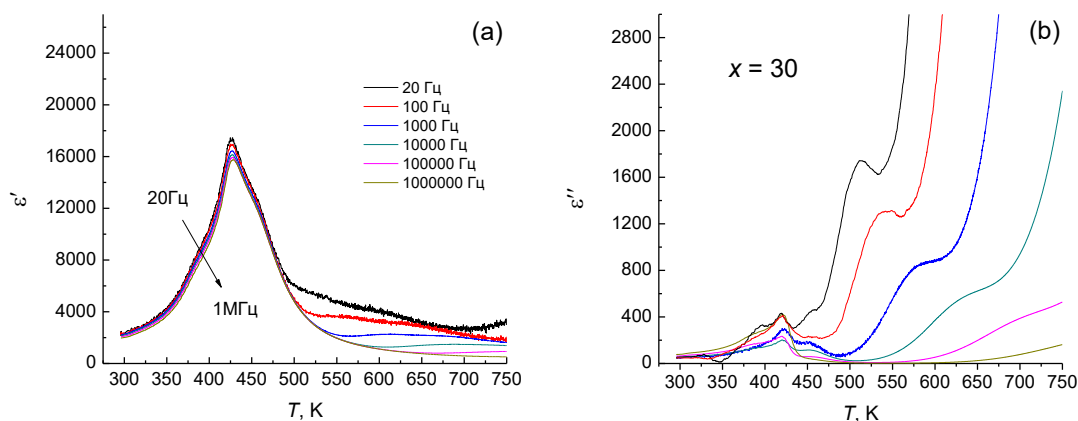


Рисунок 3.13 – Зависимости ϵ' (а) и ϵ'' (б) от температуры и частоты измерительного сигнала (f) для образца системы PMN- x PT с $x = 30\%$. Стрелкой обозначено направление роста f .

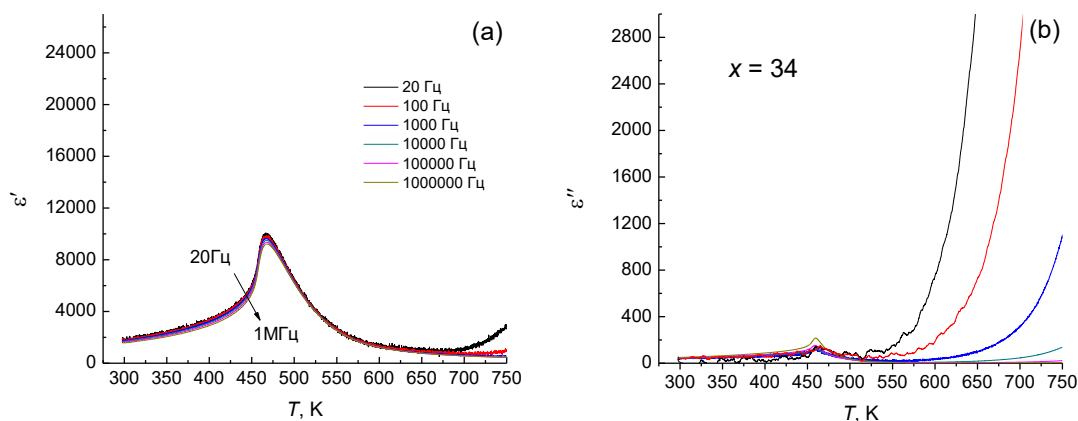


Рисунок 3.14 – Зависимости ϵ' (а) и ϵ'' (б) от температуры и частоты измерительного сигнала (f) для образца системы PMN- x PT с $x = 34\%$. Стрелкой обозначено направление роста f .

Для рассмотрения концентрационной эволюции релаксационного процесса в системе по данным диэлектрической спектроскопии нами был использован программный подход к определению температур максимумов диэлектрической проницаемости, который заключался в сглаживании экспериментальных кривых и их последующем интерполировании. Качество интерполирования обеспечивалось большим количеством экспериментальных точек, фиксируемых за счет низкой скорости изменения температуры, а также низким уровнем шума при измерении температуры и диэлектрических параметров за счет использования измерительной аппаратуры высокого класса точности (см. раздел 2).

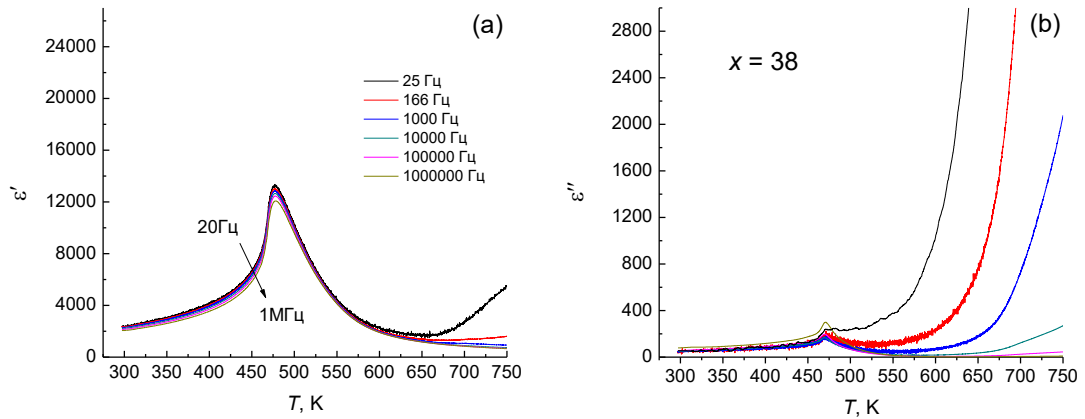


Рисунок 3.15 – Зависимости ϵ' (а) и ϵ'' (б) от температуры и частоты измерительного сигнала (f) для образца системы PMN- x РТ с $x = 38\%$. Стрелкой обозначено направление роста f .

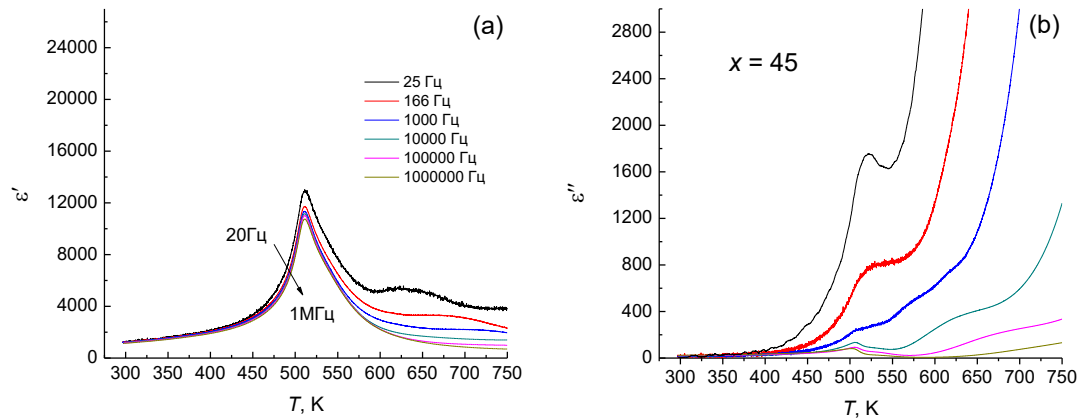


Рисунок 3.16 – Зависимости ϵ' (а) и ϵ'' (б) от температуры и частоты измерительного сигнала (f) для образца системы PMN- x РТ с $x = 45\%$. Стрелкой обозначено направление роста f .

Иллюстрация процесса обработки экспериментальных данных приведена на рисунок 3.17 и 3.18, где на примере одной частоты показан процесс выбора температурного диапазона, соответствующего максимуму диэлектрической проницаемости (рисунок 3.17), аппроксимация сплайнами зависимостей $\epsilon'(T)$, измеренных на различных частотах, в выбранном температурном диапазоне (рисунок 3.18, слева), а также сравнение зависимостей $\ln\omega(T_m)$ (T_m – температура максимума зависимости $\epsilon'(T)$, ω – частота, на которой она измерена), полученных по экспериментальным данным без обработки и с применением процедуры сглаживания.

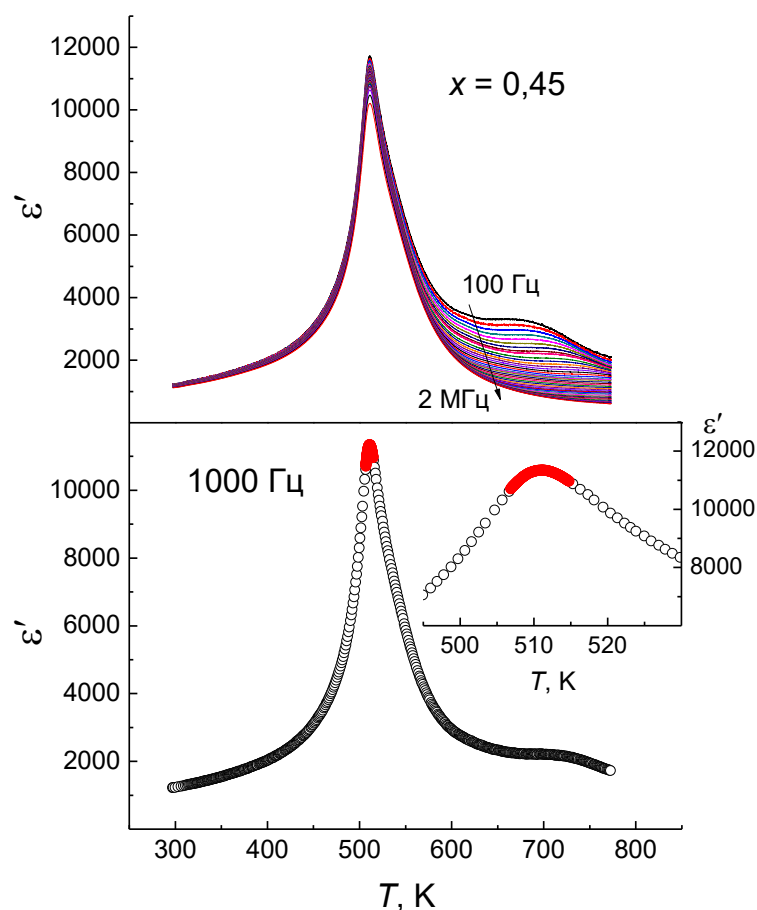


Рисунок 3.17 – Зависимость ε'' от температуры и частоты измерительного сигнала (f) для образца системы PMN- x PT с $x = 45$ мол.% (сверху). Снизу на примере зависимости $\varepsilon''(T)$, измеренной при $f = 1000$ Гц, показан принцип выбора температурного диапазона для дальнейшего сглаживания

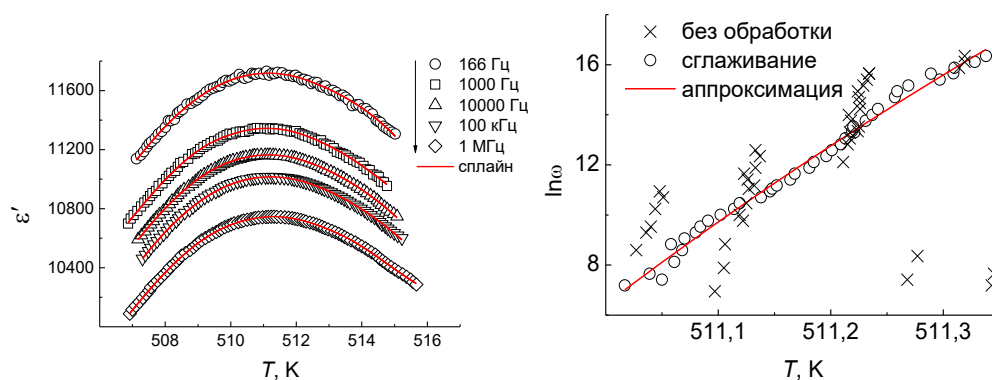


Рисунок 3.18 – Зависимости ε'' от температуры и частоты f для образца системы PMN- x PT с $x = 45$ мол. %, сглаженные сплайном в области максимума ε'' - **слева**, и зависимость логарифма частоты от температуры максимумов $\varepsilon''(T, f)$, определенных различными способами, а сплошная линия соответствует расчету по формуле (3.6) – **справа**.

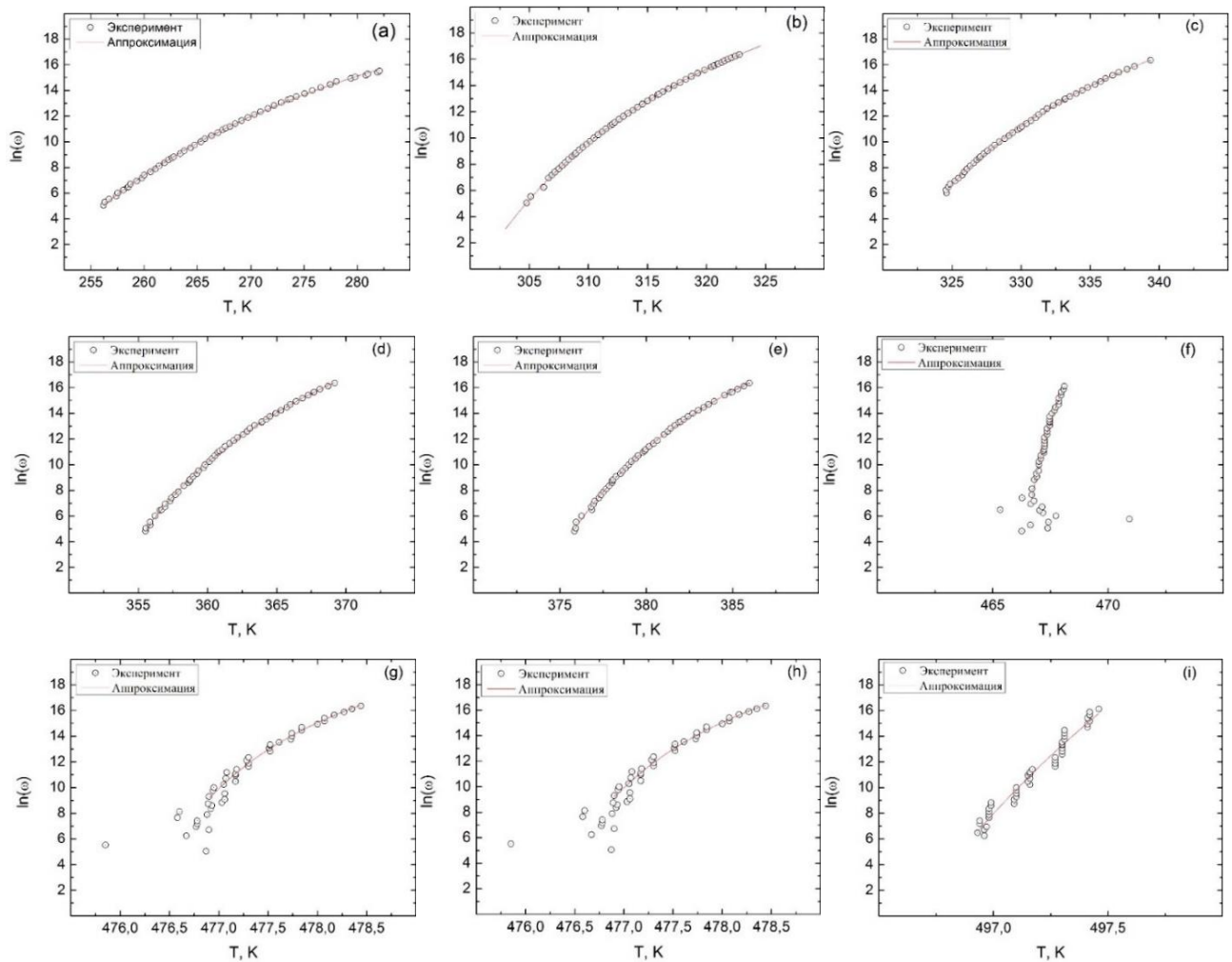


Рисунок 3.19 – Зависимости логарифма частоты от температуры, при которой кривая $\varepsilon''(T, f)$ проходит через максимум для ТР с различной концентрацией титаната свинца x : а) $x = 0$, б) $x=10$, в) $x=12$, г) $x=17$, д) $x=22$, е) $x=30$, з) $x=34$, и) $x=38$, к) $x=40$ мол. %. Сплошные линии иллюстрируют выполнение закона Фогеля-Фулчера.

Результаты аппроксимации зависимостей T_m исследуемых ТР от f приведены на рисунке 3.19, а на рисунке 3.20 представлены концентрационные зависимости параметров релаксационного процесса, полученных в результате выполненных аппроксимаций.

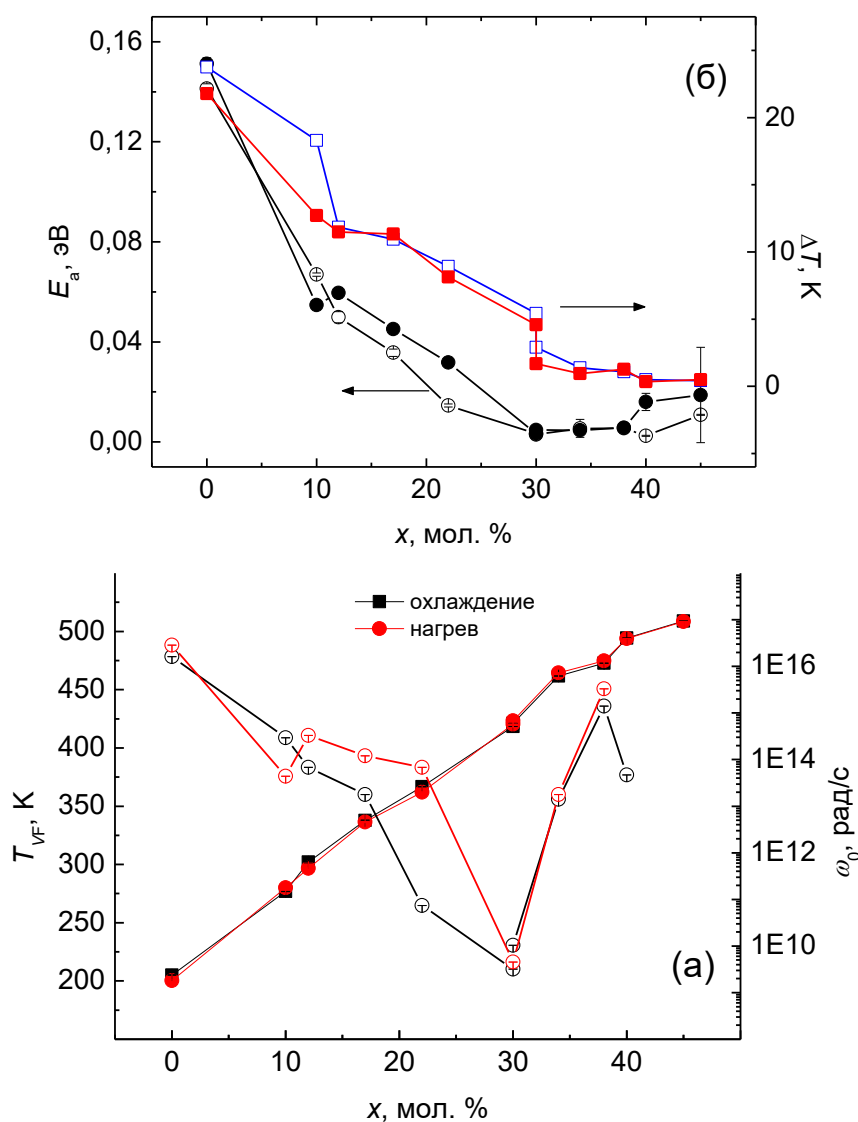


Рисунок 3.20 –Зависимости температуры Фогеля-Фулчера и частоты попыток (ω_0) (а), а также энергии активации E_a и параметра $\Delta T = T_{\varepsilon'(1\text{МГц})} - T_{\varepsilon'(20\text{Гц})}$ (б).

Увеличение концентрации титаната свинца приводит к линейному росту температуры Фогеля-Фулчера и нелинейному уменьшению энергии активации, которая стремится к насыщению при $x \geq 0.30$. Обращает на себя внимание корреляция последней и ширины релаксации (ΔT). Хорошо видно, что при концентрации $x=45\%$, которая соответствует тетрагональной области фазовой диаграммы системы сохраняется релаксация. Однако узкий температурный диапазон, в котором она наблюдается, не дает возможности осуществить корректную аппроксимацию законом (6). Данный факт значительно расширяет общеизвестный концентрационный интервал существования релаксорных свойств в системе PMN-PT.

Результаты РПИС-исследований керамических образцов ТР системы $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$ представлены на рисунках 3.21 - 3.39. Здесь приведены зависимости ε' , ε'' , C_r' , C_r'' , Q_M^{-1} , $A^{1/2}$, G_a и f_r от температуры, полученные для образцов с $x = 0, 10, 14, 17, 22, 30, 34, 38, 40$ и 45% в режимах FC (слева) и FH (справа) (рисунки 3.21 - 3.29) и сводные графики зависимостей ε' и $A^{1/2}$ от температуры, полученные для тех же составов в режимах FH, FC и ZFHaFC (рисунки 3.30 - 3.38) при $E = 10 \text{ В/мм}$.

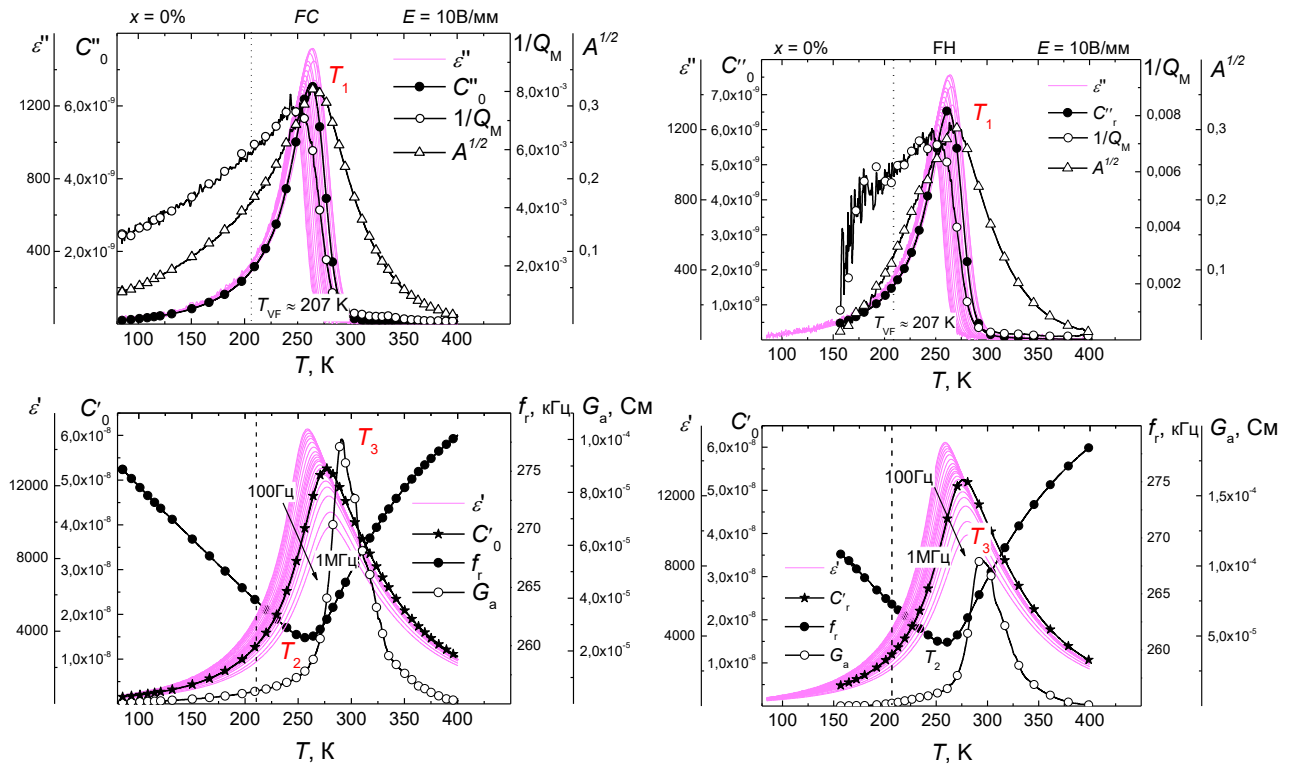


Рисунок 3.21 – Зависимости ε' , ε'' , C_r' , C_r'' , Q_M^{-1} , $A^{1/2}$, G_a , f_r от температуры, полученные для керамики $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$ с $x = 0\%$ в режимах FC (слева) и FH (справа) при $E = 10 \text{ В/мм}$.

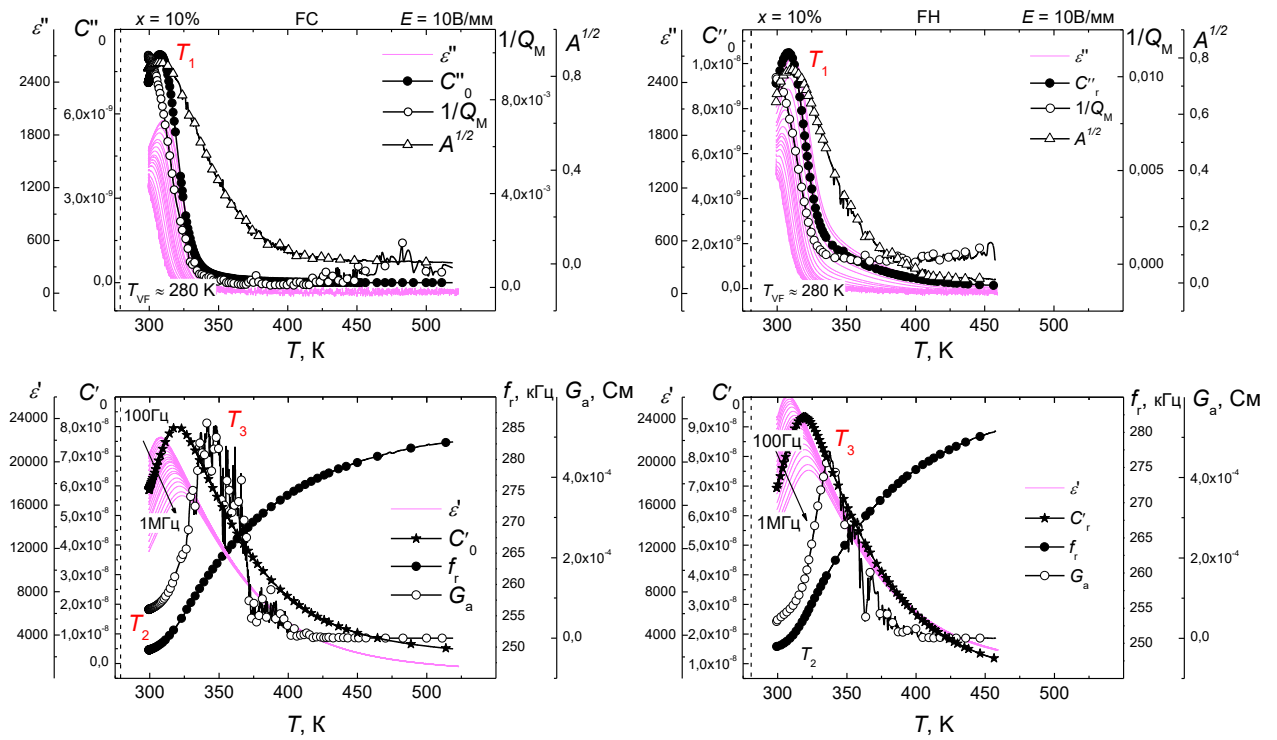


Рисунок 3.22 – Зависимости ε' , ε'' , C'_r , C''_r , Q_M^{-1} , $A^{1/2}$, G_a , f_r от температуры, полученные для керамики $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$ с $x = 10\%$ в режимах FC (слева) и FH (справа) при $E = 10\text{В/мм}$.

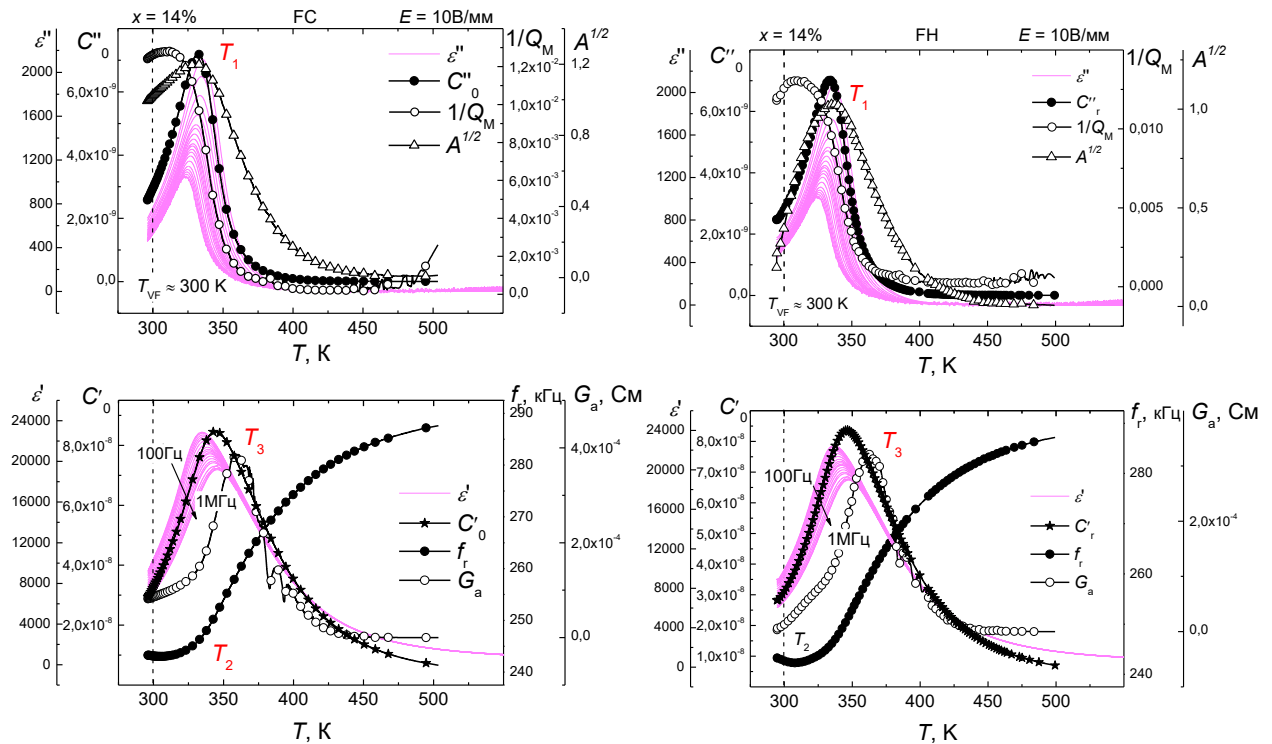


Рисунок 3.23 – Зависимости ε' , ε'' , C'_r , C''_r , Q_M^{-1} , $A^{1/2}$, G_a , f_r от температуры, полученные для керамики $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$ с $x = 14\%$ в режимах FC (слева) и FH (справа) при $E = 10\text{В/мм}$.

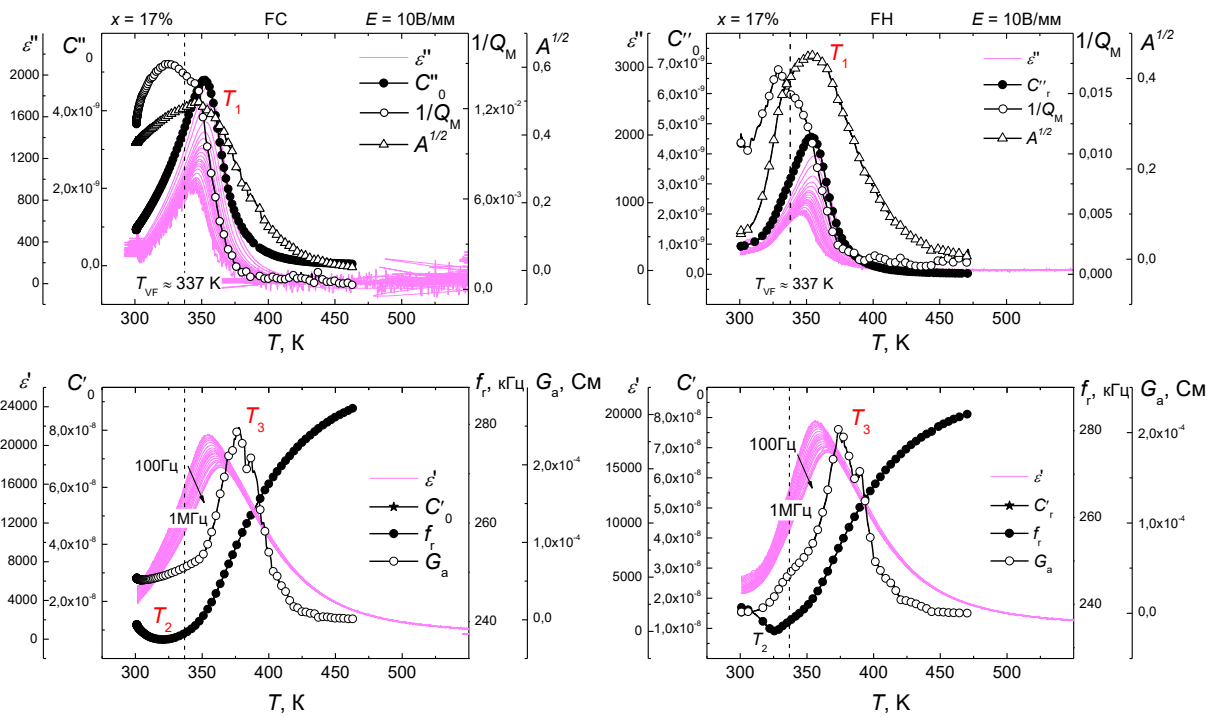


Рисунок 3.24 – Зависимости ϵ' , ϵ'' , C'_r , C''_r , Q_M^{-1} , $A^{1/2}$, G_a , f_r от температуры, полученные для керамики (1-x)PMN-xPT с $x = 17\%$ в режимах FC (слева) и FH (справа) при $E = 10 \text{ В/мм}$.

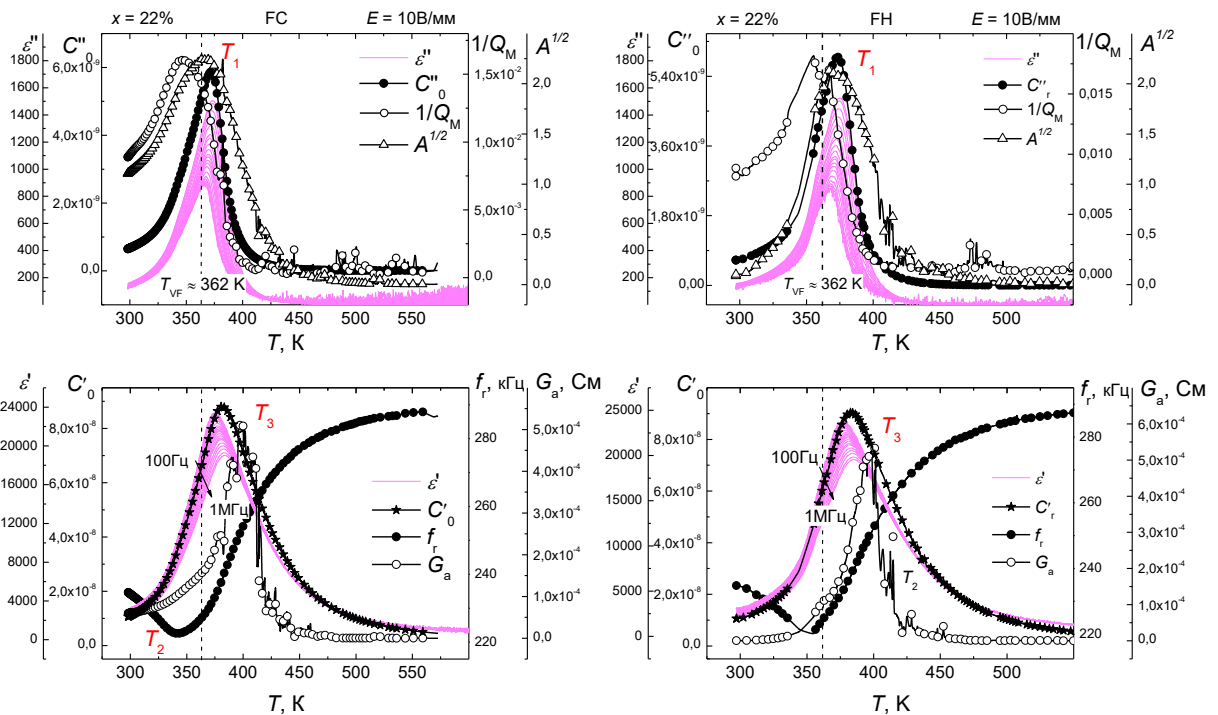


Рисунок 3.25 – Зависимости ϵ' , ϵ'' , C'_r , C''_r , Q_M^{-1} , $A^{1/2}$, G_a и f_r от температуры, полученные для керамики (1-x)PMN-xPT с $x = 22\%$ в режимах FC (слева) и FH (справа) при $E = 10 \text{ В/мм}$.

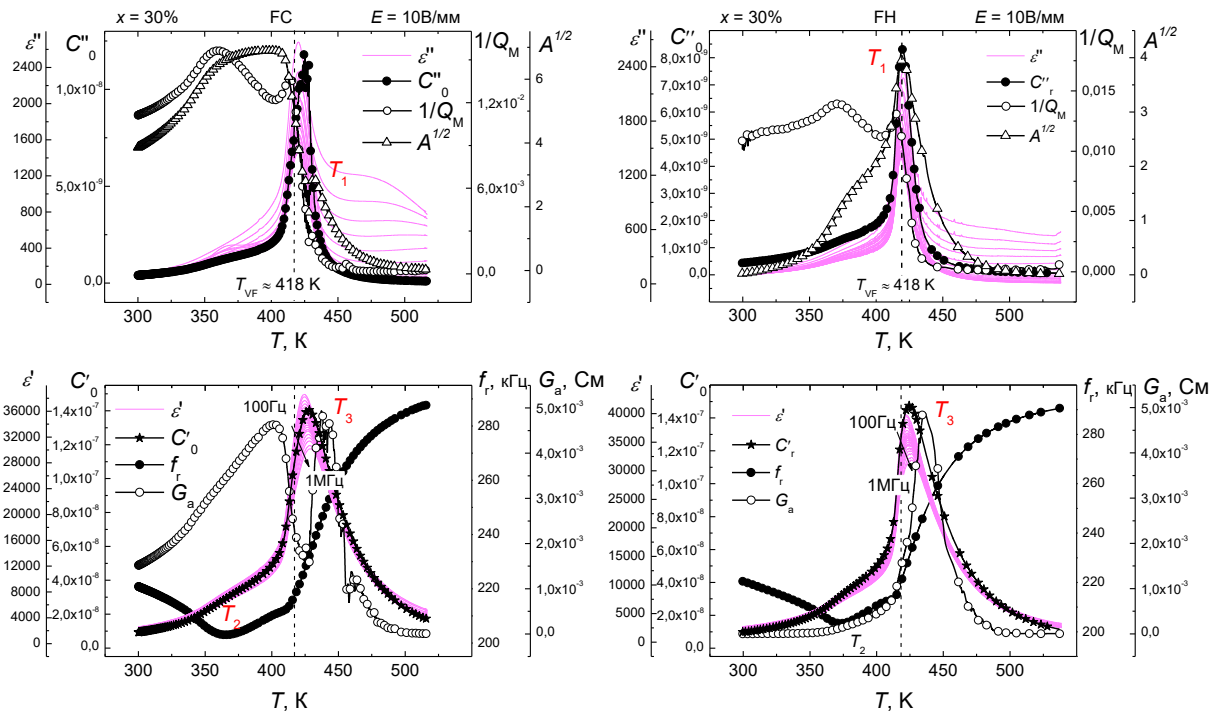


Рисунок 3.26 – Зависимости ε' , ε'' , C_r' , C_r'' , Q_M^{-1} , $A^{1/2}$, G_a и f_r от температуры, полученные для керамики (1- x)PMN- x РТ с $x = 30\%$ в режимах FC (слева) и FH (справа) при $E = 10$ В/мм.

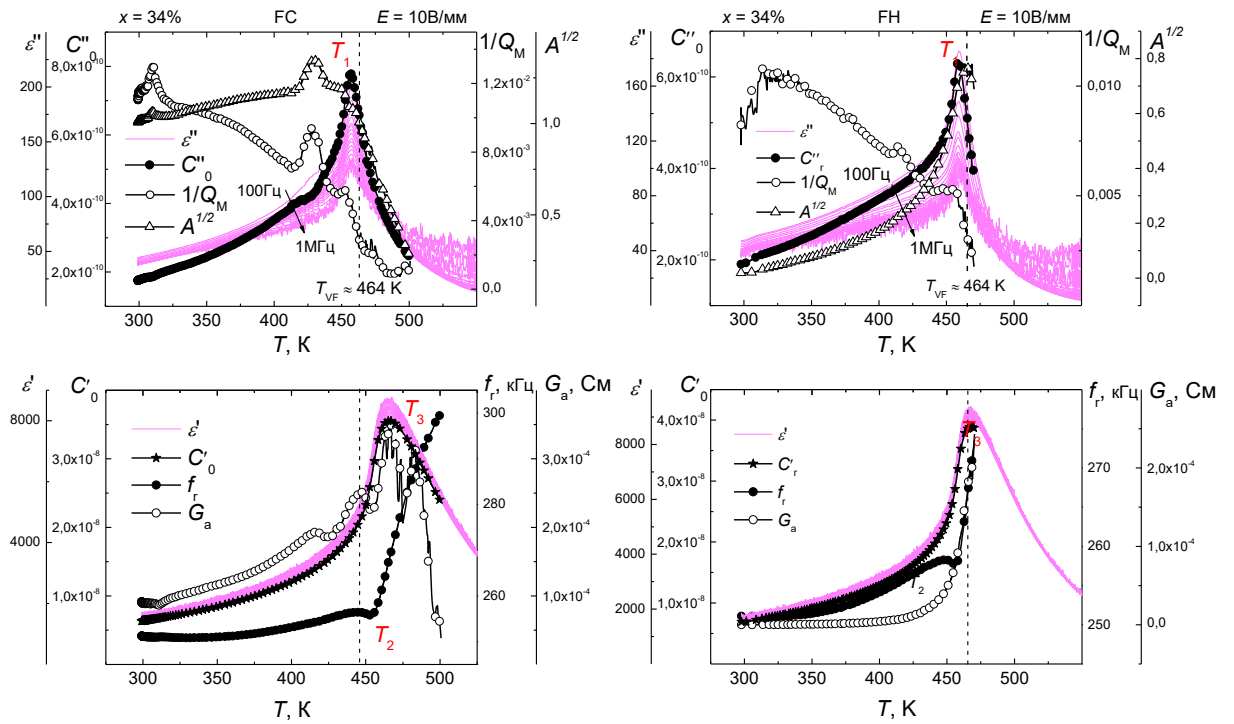


Рисунок 3.27 – Зависимости ε' , ε'' , C_r' , C_r'' , Q_M^{-1} , $A^{1/2}$, G_a и f_r от температуры, полученные для керамики (1- x)PMN- x РТ с $x = 37\%$ в режимах FC (слева) и FH (справа) при $E = 10$ В/мм.

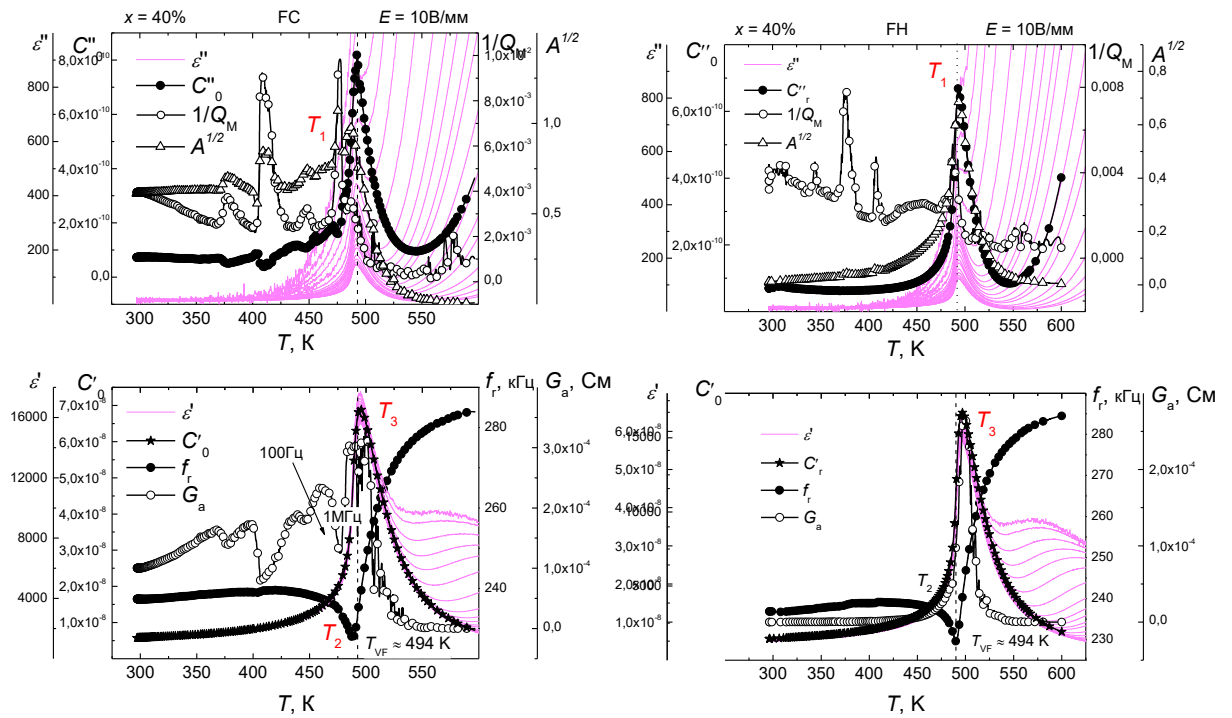


Рисунок 3.28 – Зависимости ϵ' , ϵ'' , C'_r , C''_r , Q_M^{-1} , $A^{1/2}$, G_a и f_r от температуры, полученные для керамики (1-x)PMN-xPT с $x = 40\%$ в режимах FC (слева) и FH (справа) при $E = 10$ В/мм.

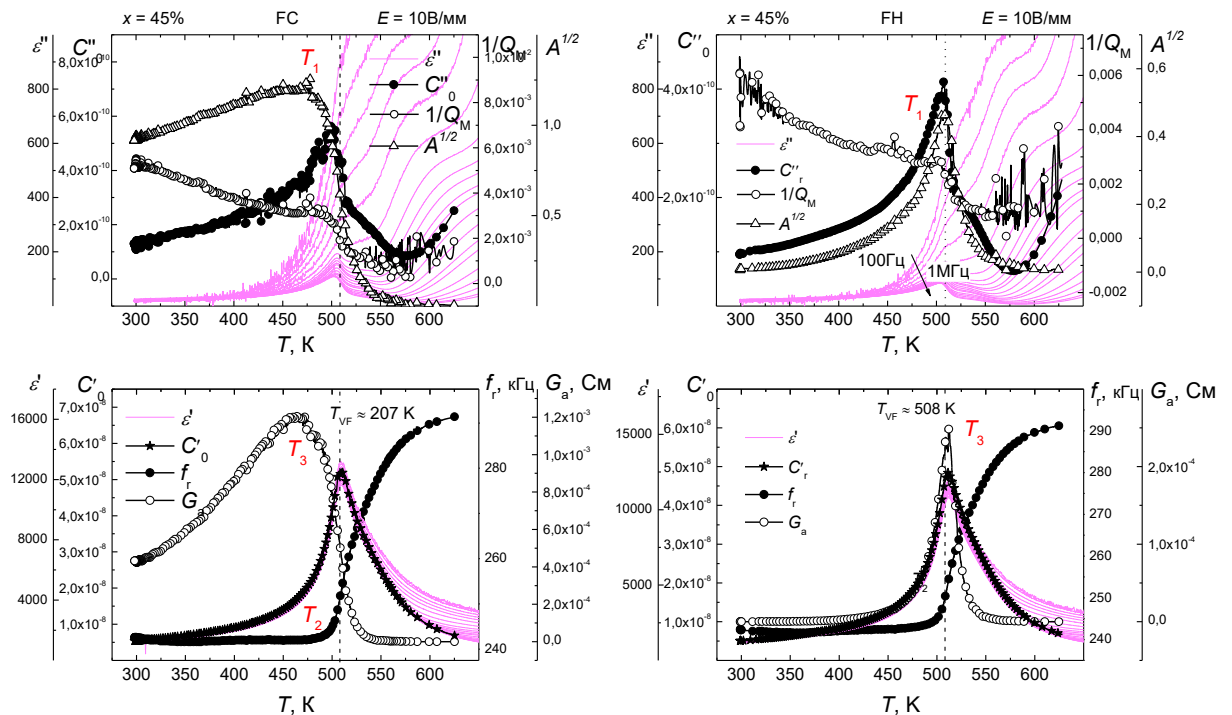


Рисунок 3.29 – Зависимости ϵ' , ϵ'' , C'_r , C''_r , Q_M^{-1} , $A^{1/2}$, G_a и f_r от температуры, полученные для керамики (1-x)PMN-xPT с $x = 45\%$ в режимах FC (слева) и FH (справа) при $E = 10$ В/мм.

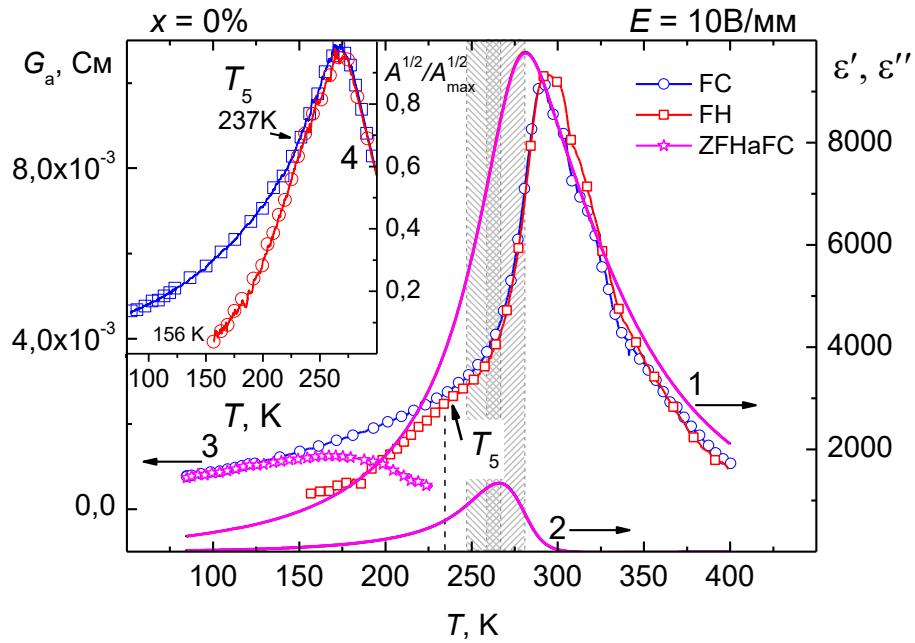


Рисунок 3.30 – Зависимости ϵ' и $A^{1/2}$ от температуры, полученные для керамики $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$ с $x = 0\%$ в режимах FH, FC и ZFHaFC при $E = 10 \text{ В/мм}$.

Заштрихованная область соответствует области релаксации ϵ' в диапазоне частот от 100Гц до 1МГц.

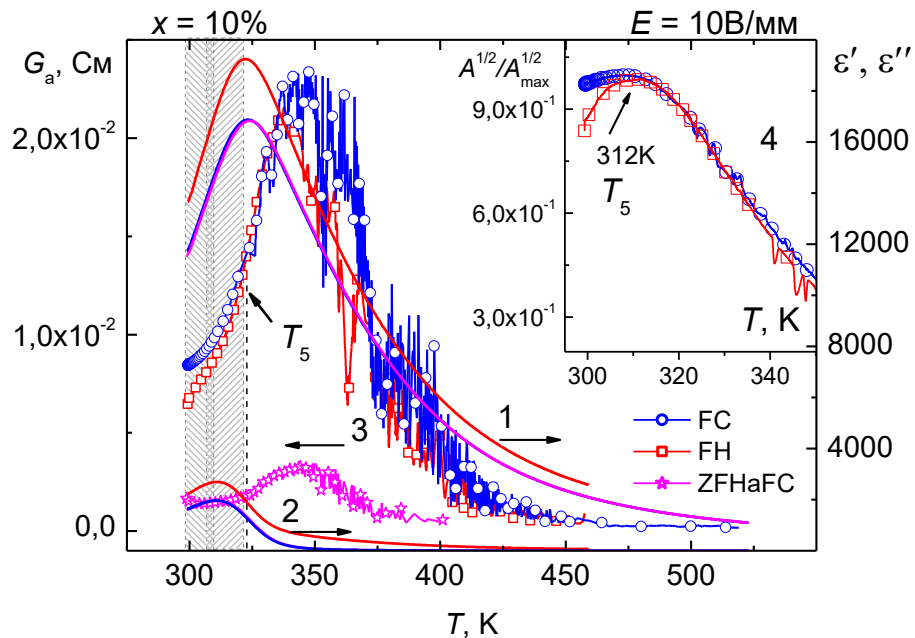


Рисунок 3.31 – Зависимости ϵ' и $A^{1/2}$ от температуры, полученные для керамики $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$ с $x = 10\%$ в режимах FH, FC и ZFHaFC при $E = 10 \text{ В/мм}$.

Заштрихованная область соответствует области релаксации ϵ' в диапазоне частот от 100Гц до 1МГц.

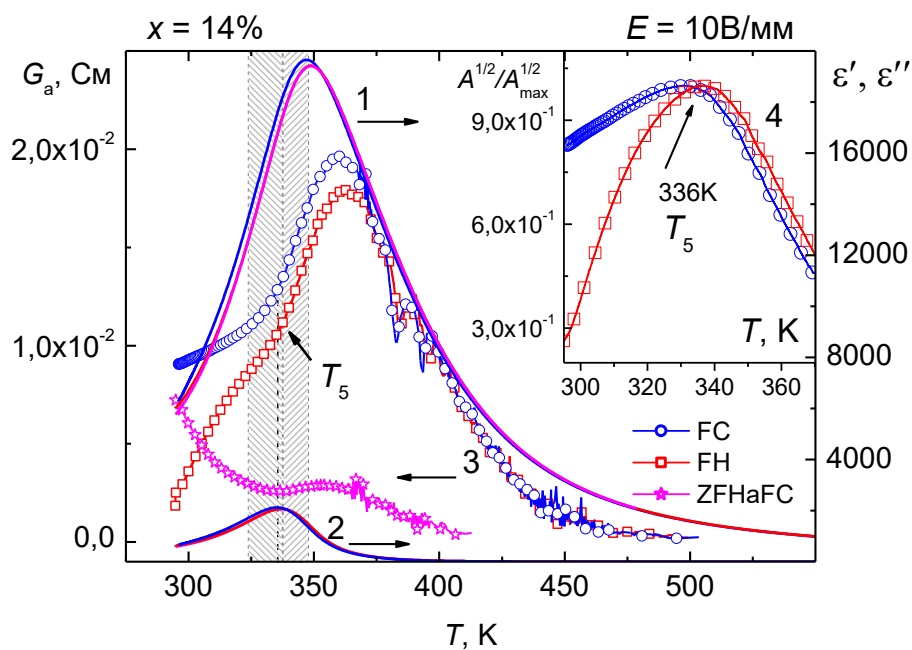


Рисунок 3.32 – Зависимости ε' и $A^{1/2}$ от температуры, полученные для керамики (1- x)PMN- x PT с $x = 14\%$ в режимах FH, FC и ZFHaFC при $E = 10$ В/мм.

Заштрихованная область соответствует области релаксации ε' в диапазоне частот от 100 Гц до 1 МГц.

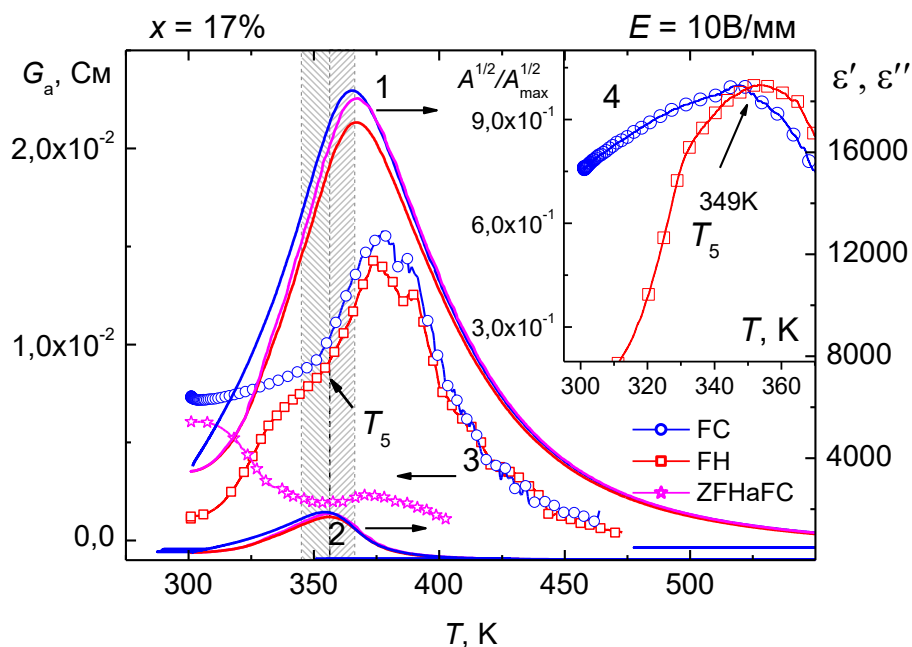


Рисунок 3.33 – Зависимости ε' и $A^{1/2}$ от температуры, полученные для керамики (1- x)PMN- x PT с $x = 17\%$ в режимах FH, FC и ZFHaFC при $E = 10$ В/мм.

Заштрихованная область соответствует области релаксации ε' в диапазоне частот от 100 Гц до 1 МГц.

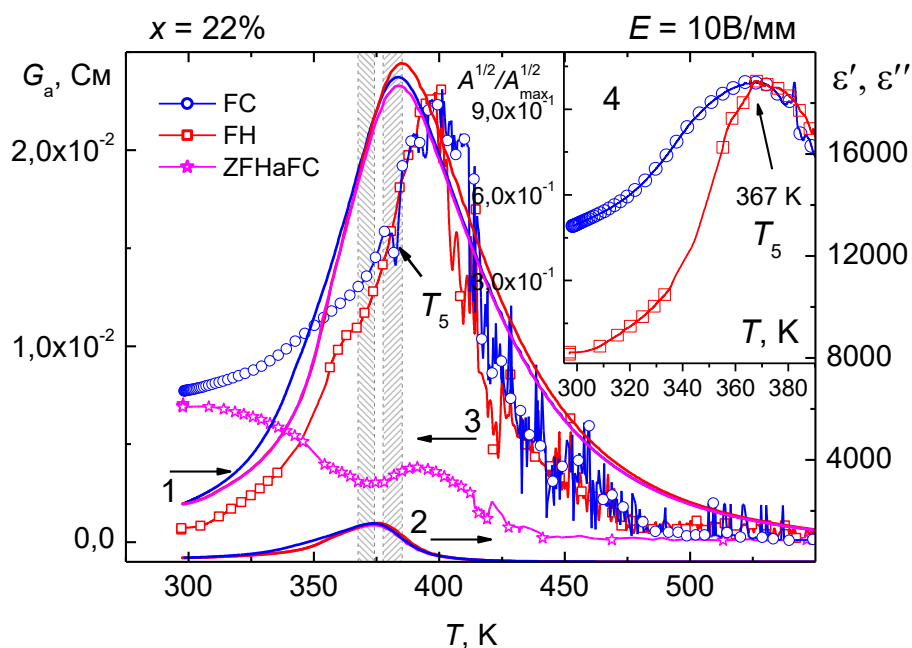


Рисунок 3.34 – Зависимости ϵ' и $A^{1/2}$ от температуры, полученные для керамики $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$ с $x = 22\%$ в режимах FH, FC и ZFHaFC при $E = 10$ В/мм. Заштрихованная область соответствует области релаксации ϵ' в диапазоне частот от 100 Гц до 1 МГц.

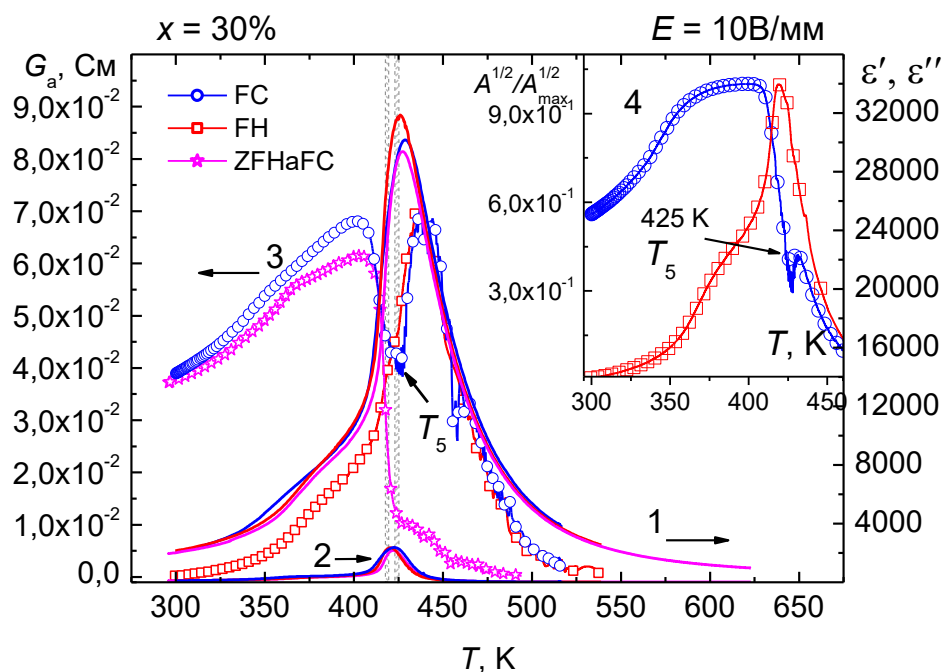


Рисунок 3.35 – Зависимости ϵ' и $A^{1/2}$ от температуры, полученные для керамики $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$ с $x = 30\%$ в режимах FH, FC и ZFHaFC при $E = 10$ В/мм. Заштрихованная область соответствует области релаксации ϵ' в диапазоне частот 100 Гц – 1 МГц.

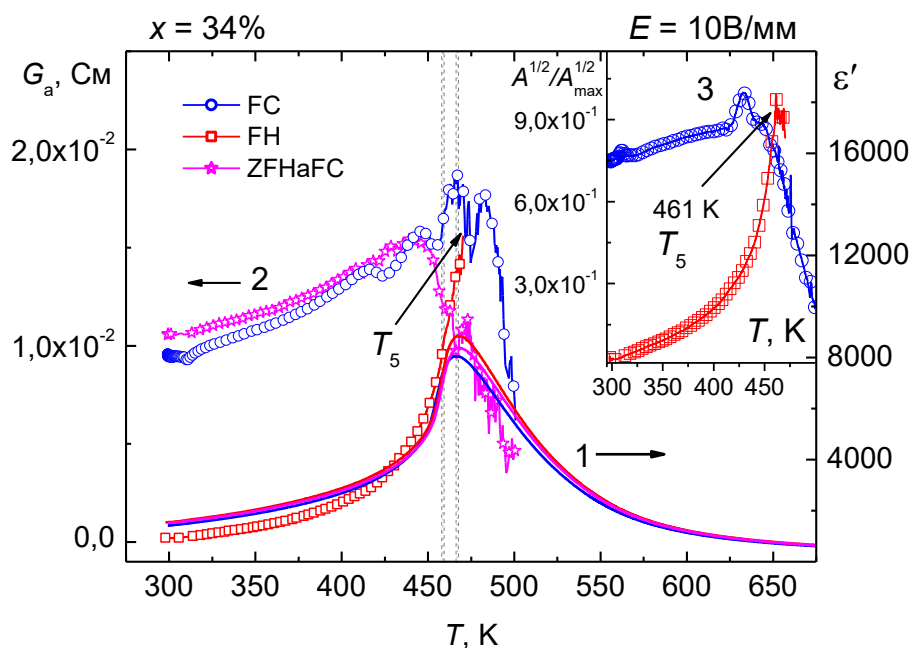


Рисунок 3.36 – Зависимости ε' и $A^{1/2}$ от температуры, полученные для керамики (1- x)PMN- x PT с $x = 34\%$ в режимах FH, FC и ZFHaFC при $E = 10$ В/мм.

Заштрихованная область соответствует области релаксации ε' в диапазоне частот от 100 Гц до 1 МГц.

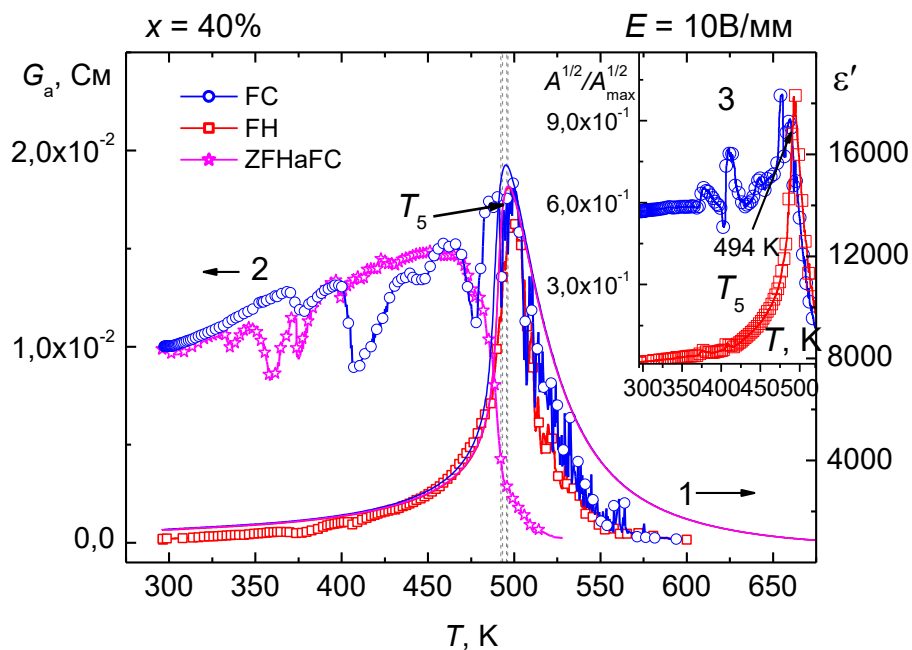


Рисунок 3.37 – Зависимости ε' и $A^{1/2}$ от температуры, полученные для керамики (1- x)PMN- x PT с $x = 40\%$ в режимах FH, FC и ZFHaFC при $E = 10$ В/мм.

Заштрихованная область соответствует области релаксации ε' в диапазоне частот от 100 Гц до 1 МГц.

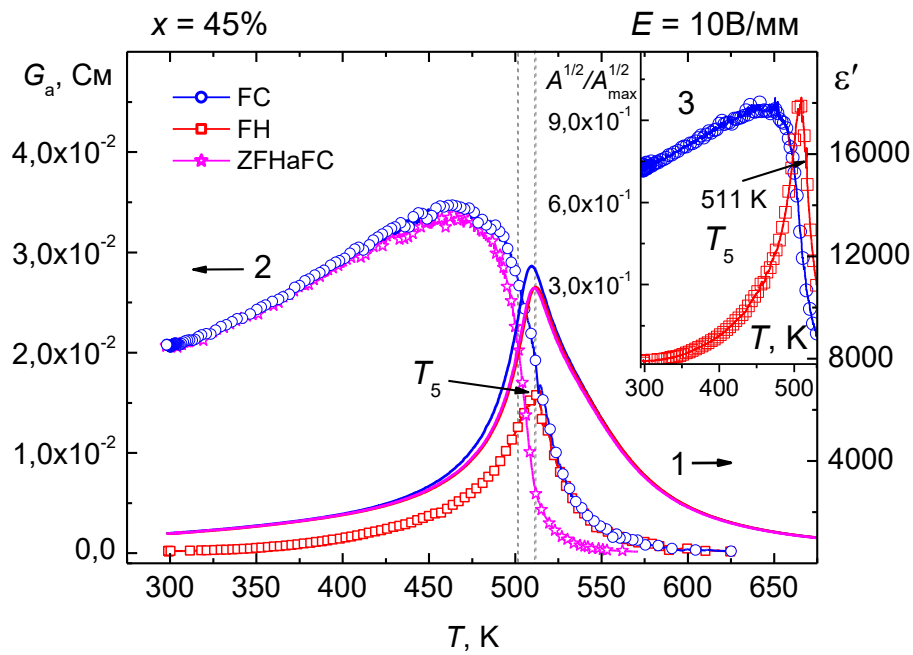


Рисунок 3.38 – Зависимости ε' и $A^{1/2}$ от температуры, полученные для керамики $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$ с $x = 45\%$ в режимах FH, FC и ZFHaFC при $E = 10$ В/мм.

Заштрихованная область соответствует области релаксации ε' в диапазоне частот от 100 Гц до 1 МГц.

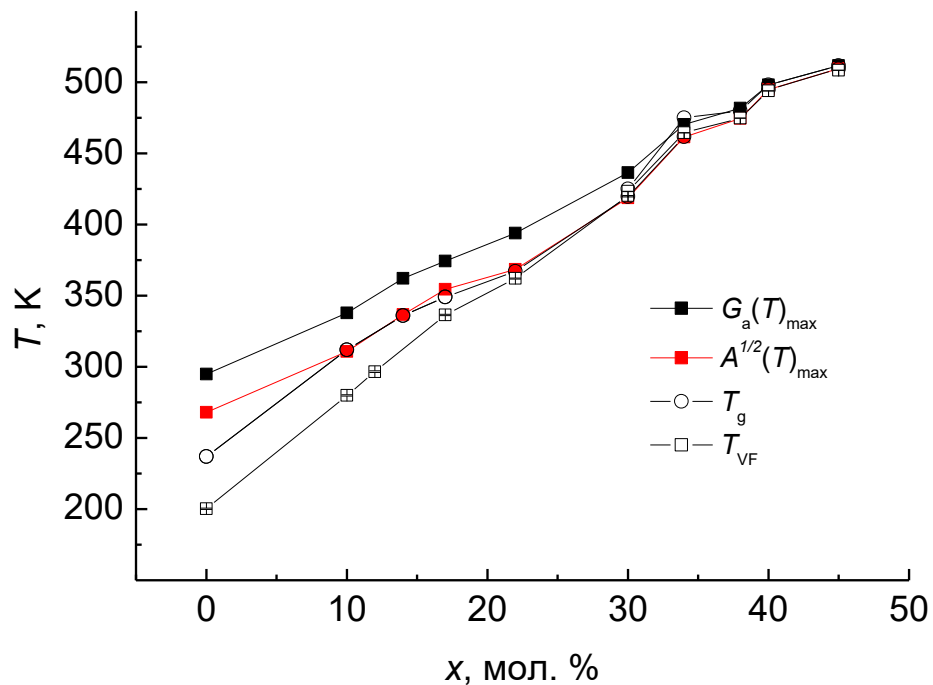


Рисунок 3.39 – Зависимости температур максимумов $A^{1/2}(T)$ и $G_a(T)$, температуры начала необратимости пьезоотклика T_g и температуры Фогеля - Фулчера T_{VF} от концентрации титаната свинца x

Из представленных рисунков 3.21 – 3.38 видно, что с увеличением x зависимости $A^{1/2}(T)$ и $G_a(T)$, измеренные в режиме FH, становятся более четкими и узкими, а при $x \geq 30\%$ на тех же зависимостях, но измеренных в режиме FC, появляются аномалии в виде минимумов, соответствующих, по-видимому, промежуточным СЭ фазовым превращениям, свойственным МО.

На рисунке 3.39 приведены зависимости характерных температур: температур максимумов кривых $A^{1/2}(T)$, $G_a(T)$, температур начала необратимости пьезоотклика T_5 и температур Фогеля – Фулчера, T_{VF} – всех изученных составов от концентрации титаната свинца x . Здесь можно выделить три концентрационные области: при $x = 0$ все указанные температуры равноудалены друг от друга; в диапазоне $0 < x \leq 0.10$ температура T_5 постепенно сближается с температурой максимума зависимости $A^{1/2}(T)$; при $x > 0.20$ сближаются температуры T_5 , $A^{1/2}(T)_{\max}$ и T_{VF} , что по-видимому, связано с возникновением здесь макроскопической доменной структуры при спонтанном переходе в СЭ состояние.

3.3 Реверсивная нелинейность индуцированного пьезорезонансного отклика и переключение поляризации в керамике (1- x)PMN- x PT в области слабых электрических полей

Данный подраздел посвящен исследованию керамических образцов ТР системы $(1-x)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 - x\text{PbTiO}_3$ ($x = 0.10; 0.14$ или 0.30). Для получения образцов использован колумбитный метод, благодаря которому получилось исключить образование в процессе синтеза несегнетоэлектрической пироклорной фазы. Поисковые измерительные образцы изготавливали в форме дисков диаметром 10 мм и толщиной 1 мм. Электроды наносили двукратным вжиганием серебрясодержащей пасты.

Выбор составов обусловлен их принципиально разным положением на фазовой диаграмме системы (при комнатной температуре): первый – глубоко в кубической области, второй – на границе с переходом в ромбоэдрическое состояние, третий – на границе с переходом в морфотропную область. Также при выборе составов для исследования принималось во внимание положение

температуры Фогеля-Фулчера относительно комнатной температуры, которые были известны из предварительных исследований.

Подробная информация об условиях получения, а также о результатах рентгенофазового анализа образцов представлены в работе [256].

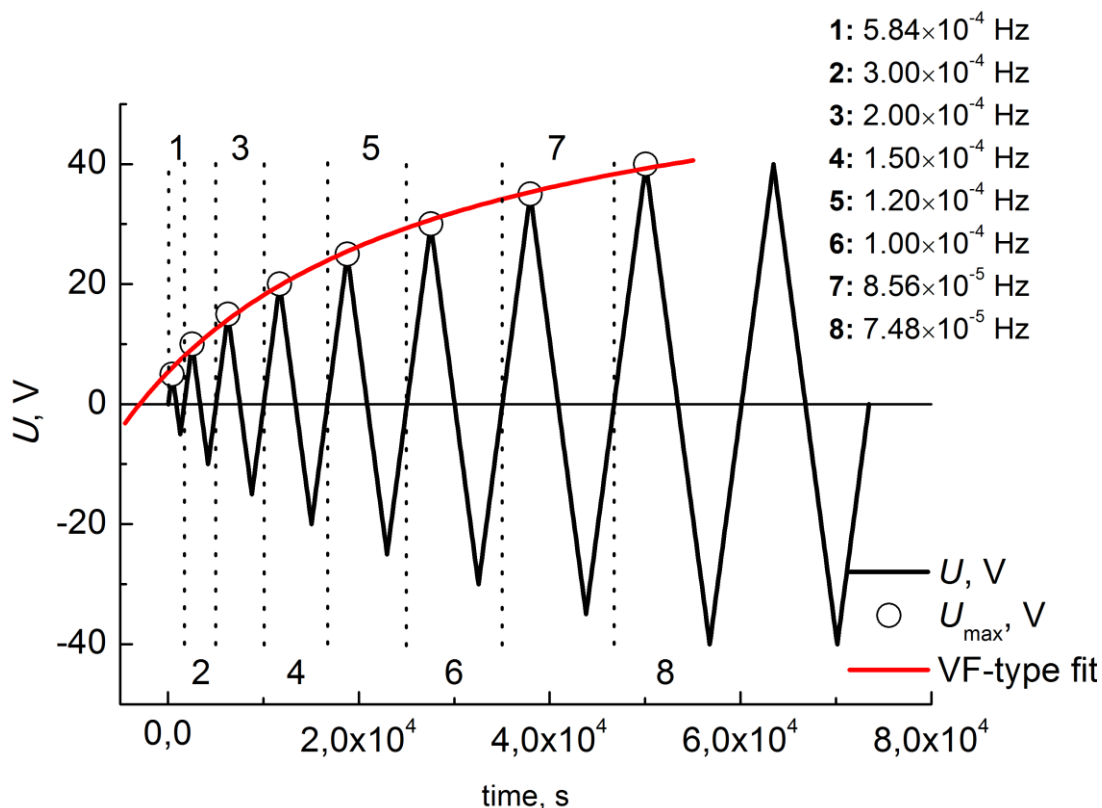


Рисунок 3.40 – Схема приложения постоянного электрического напряжения U к образцу, цифрами обозначены частоты f изменения электрического поля в локальных циклах

Для рассмотрения резонансных процессов применялась рассмотренный выше метод РПИС. Метод был использован для установления природы и возможных механизмов переключения и закрепления поляризации, закономерностей индуцирования пьезорезонансных откликов и их связь с формированием метастабильных полярных состояний, в том числе, в областях субкоэрцитивных электрических полей. Для этого были проведены исследования индуцированного пьезоэлектрического резонанса в неполяризованных керамических образцах системы PMN-PT при циклическом воздействии слабого постоянного электрического напряжения $(-40...+40)$ В при различных

температурах. При этом измерялись семейства вложенных петель с пошаговым увеличением максимального напряжения каждой вложенной петли от 5 до 40 В с шагом 5 В. Схема циклирования представлена на рисунке 3.40. На рисунках 3.4 - 3.43 приведены петли пьезоотклика, измеренные таким образом для образцов ТР с $x = 0.1, 0.14$ и 0.30 .

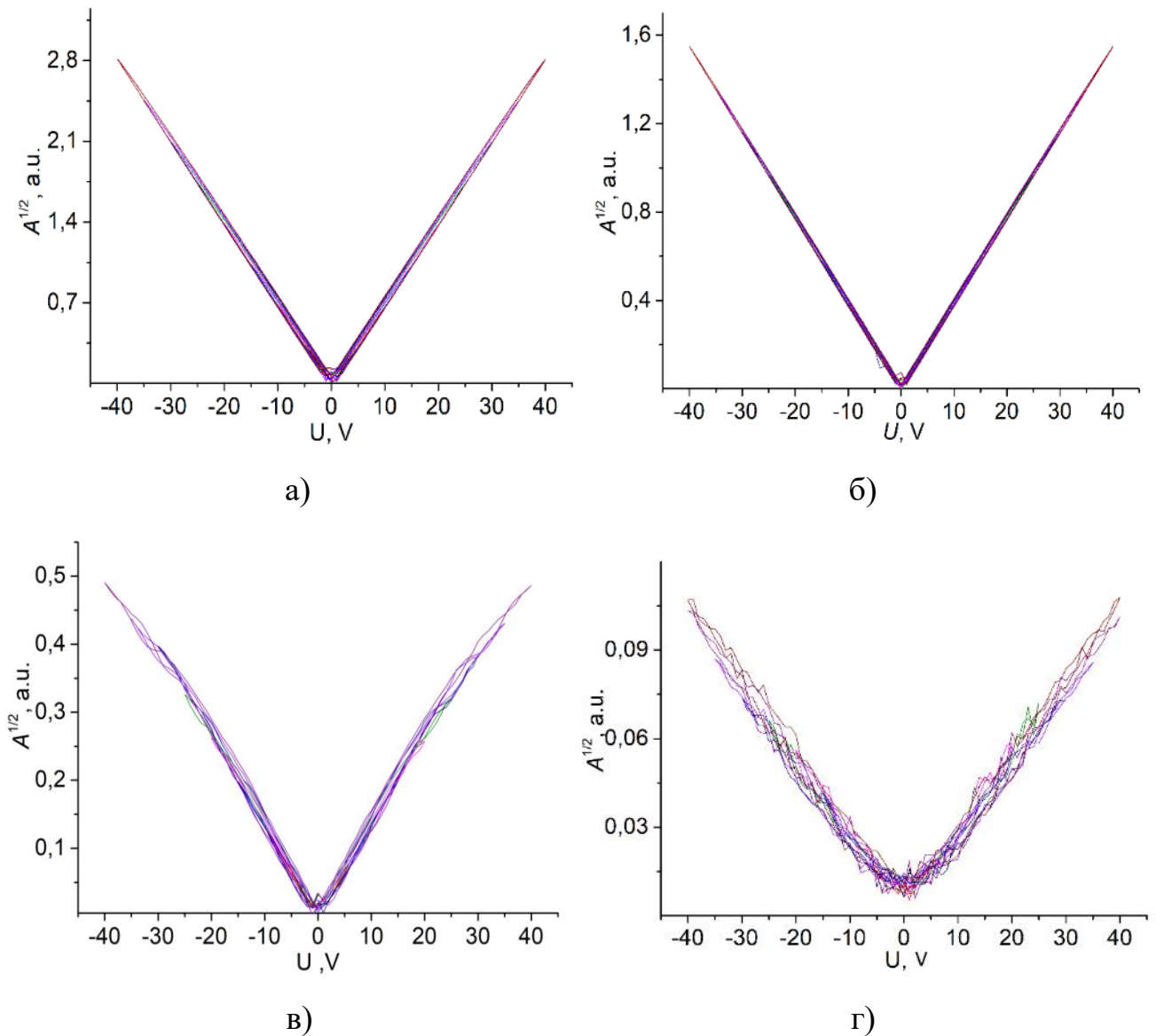


Рисунок 3.41 – Зависимости параметра $A^{1/2}$ от напряжения U для образца ТР состава 0.90PMN-0.10РТ при температурах $T = 300$ (а), 343 (б), 373 (в) и 423К (г).

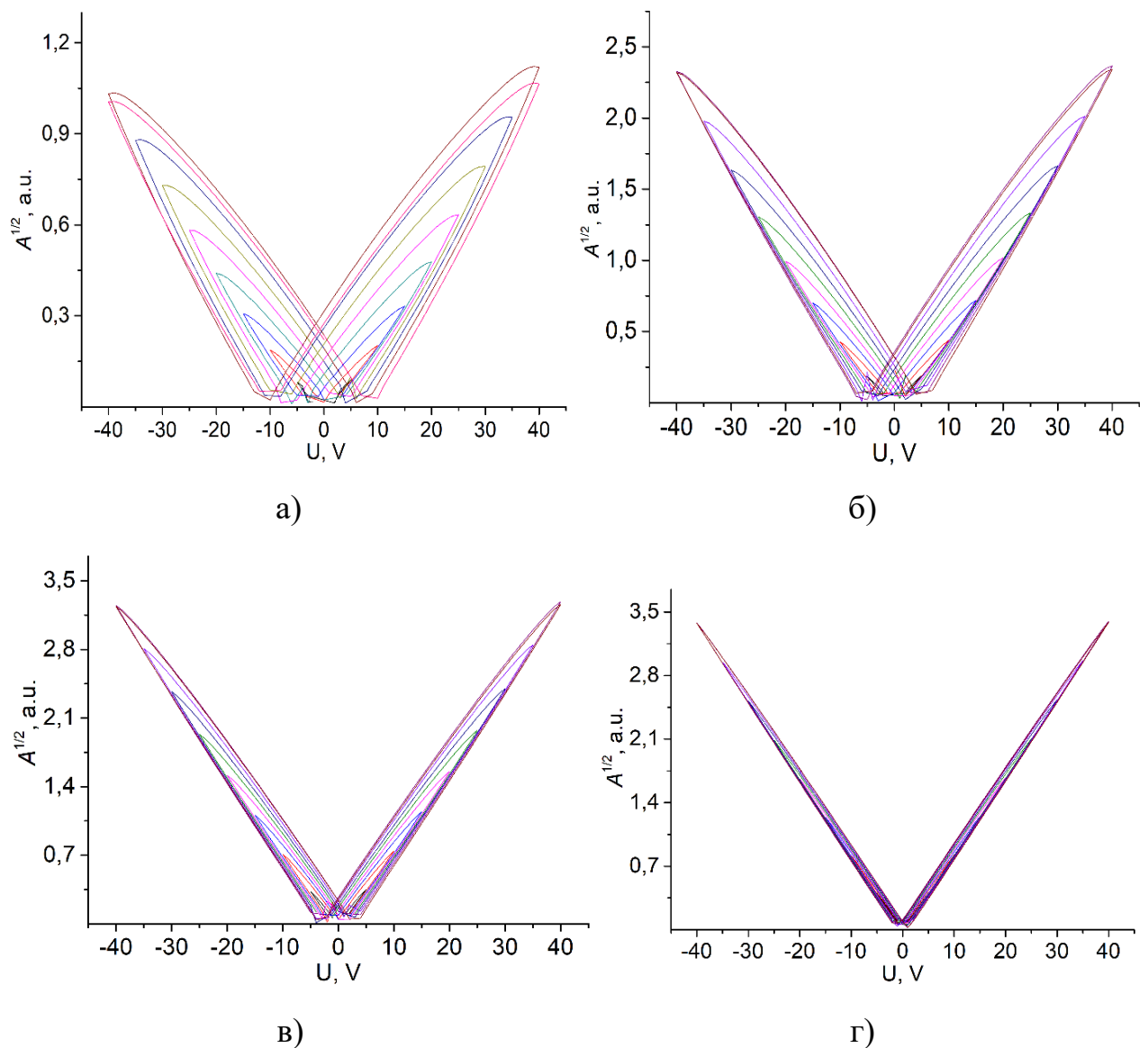


Рисунок 3.42 – Зависимости параметра $A^{1/2}$ от напряжения U для образца ТР состава 0.86PMN-0.14РТ при температурах $T = 294$ (а), 310 (б), 320 (в) и 350К (г).

Напряжение переключения искалось на положительных полупетлях последовательно при различных напряжениях. Для улучшения обработки данных, полученные при отрицательных напряжениях значения корня из площади, пропорционального пьезомодулю, умножались на минус единицу, что позволило увеличить количество точек и получить более простую зависимость данных, что позволило получать более точные данные. Пример процесса обработки данных показан на рисунке 3.44.

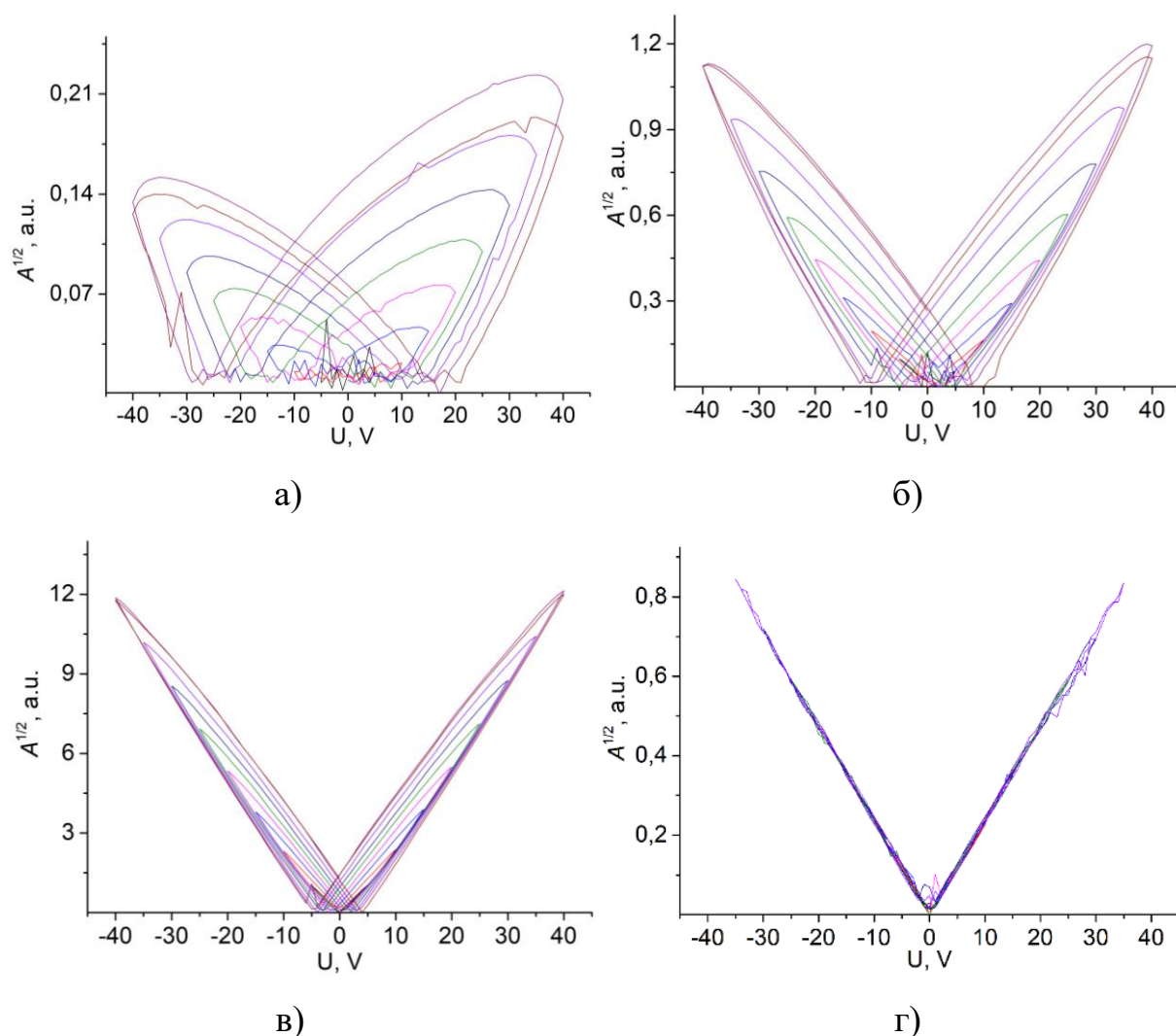


Рисунок 3.43 – Зависимости параметра $A^{1/2}$ от напряжения U для образца ТР состава 0.70PMN-0.30РТ при температурах $T = 300$ (а), 373 (б), 418 (в) и 473К (г).

Для изучения возможных корреляционных связей наблюдаемых резонансных явлений и диэлектрической релаксации были проведены исследования индуцированного электромеханического отклика и относительной диэлектрической проницаемости в выбранных объектах в широких интервалах температур в условии приложения постоянного электрического напряжения $U_{\text{bias}} = 10$ В, результаты которых представлены на рисунках 3.45 - 3.47.

Анализ полученных экспериментальных данных показал, что все изученные объекты проявляют критическое поведение индуцированного электрическим полем пьезорезонансного отклика, которое проявляется в формировании температурного гистерезиса при последовательном нагреве и охлаждении

образцов. Температура, при которой возникает гистерезис, по-видимому, является продолжением линии критических точек, характерных для твердых растворов на основе сегнетоэлектриков-релаксоров (в которой линия переходов первого рода сменяется линией переходов второго рода). В случае образца ТР с $x = 0.10$ в этой точке также наблюдается максимум напряжения переключения петель пьезорезонансного отклика, что может быть связано с критическим поведением системы в её окрестности, сопровождающимся, в том числе, значительными флуктуациями поляризации.

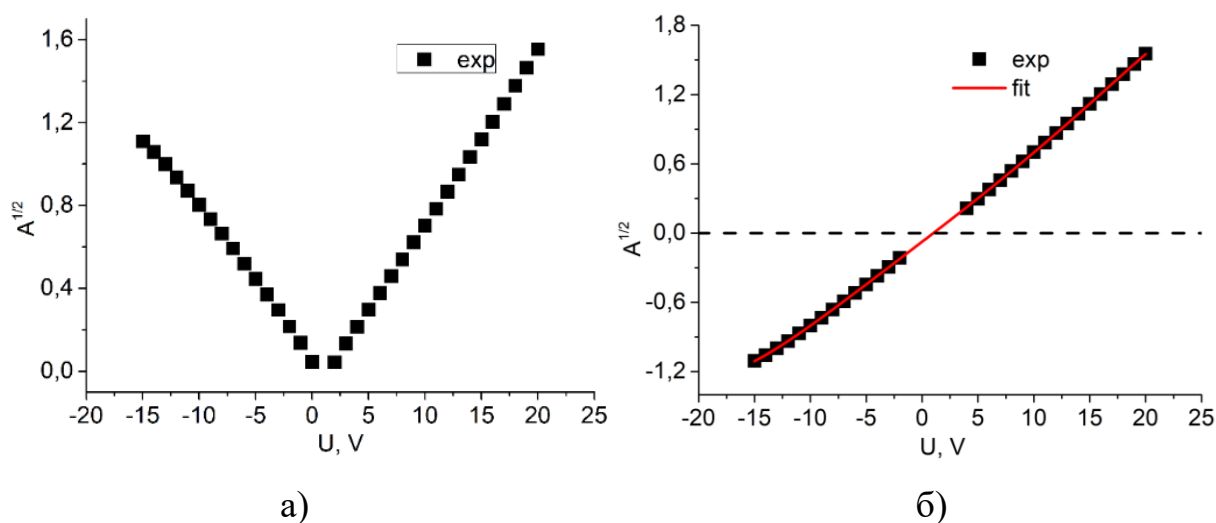


Рисунок 3.44 – Преобразование зависимости $A^{1/2}(U)$, измеренной для образца 0.86PMN-0.14PT при температуре 320 К: а) до преобразования и б) после преобразования.

Наиболее подробные исследования проведены для образца ТР с $x = 0.14$, результаты которых приведены на рисунке 3.45. Здесь показана эволюция полярных состояний при переходе через температуру Фогеля-Фулчера, которая выражается в резком увеличении напряжений переключения, полученных при различных величинах индуцирующего воздействия. Наблюдаемое поведение коррелирует с температурными зависимостями индуцированной пьезоактивности.

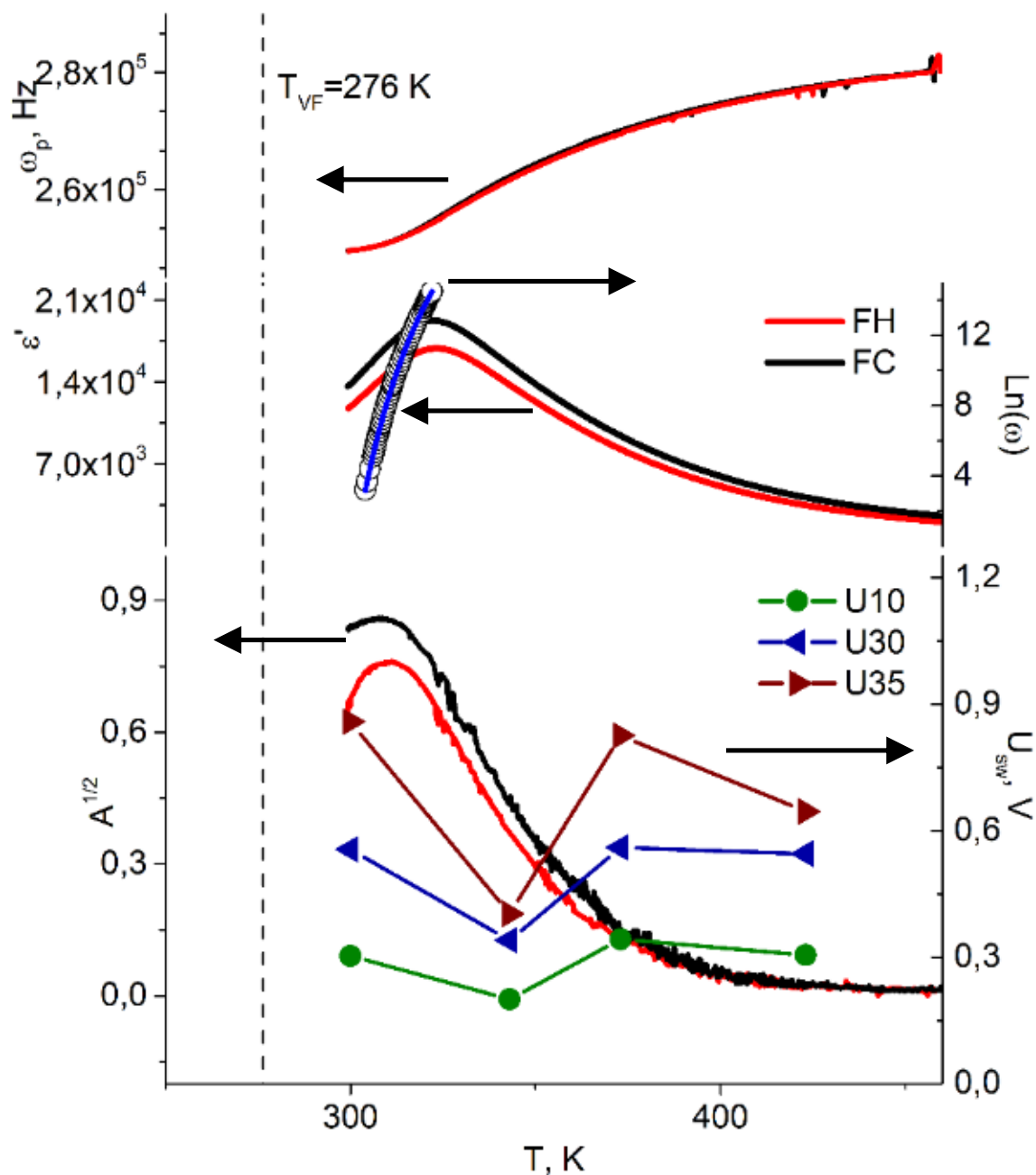


Рисунок 3.45 – РПИС исследование керамики 0.86PMN-0.10PT Слева: зависимости $A^{1/2}$, ε'' и f_r от температуры (нагрев – черные кривые, охлаждение – красные кривые): справа: зависимости U_{sw} для нескольких напряжений U_m , полученные при температуре 276 К, а также результаты аппроксимации зависимости логарифма частоты переменного измерительного поля от температуры максимумов диэлектрической проницаемости законом Фогеля-Фулчера, пунктирной линией показана температура Фогеля-Фулчера для исследуемого образца

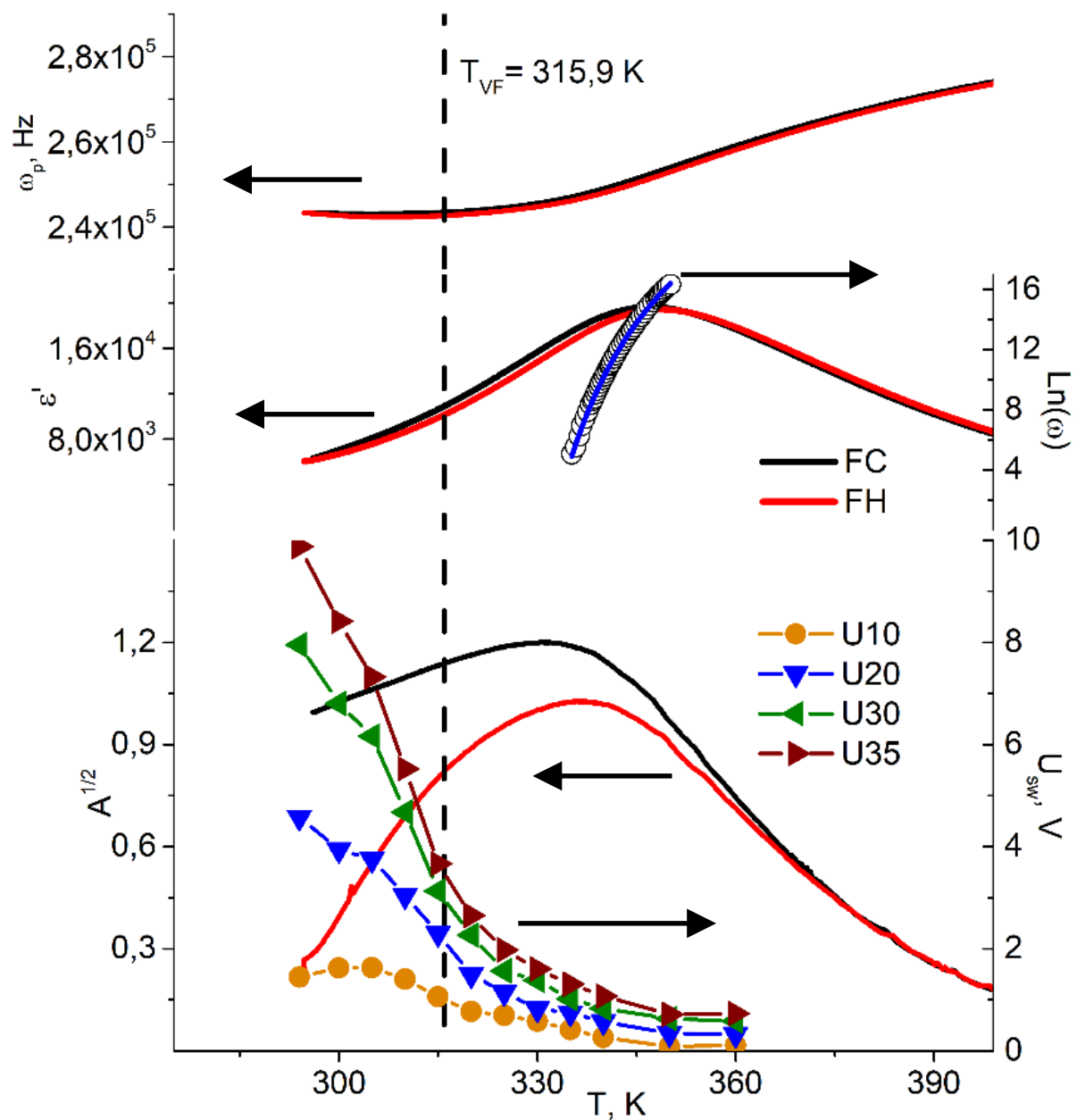


Рисунок 3.46 – РПИС исследование керамики 0.86PMN-0.14РТ.

Слева: зависимости $A^{1/2}$, ε' и f_r от температуры (нагрев – черные кривые, охлаждение – красные кривые); справа: зависимости U_{sw} для нескольких напряжений U_m , полученные при температуре 316 К, а также результаты аппроксимации зависимости логарифма частоты переменного измерительного поля от температуры максимумов диэлектрической проницаемости законом Фогеля - Фулчера, пунктирной линией показана температура Фогеля - Фулчера для исследуемого образца

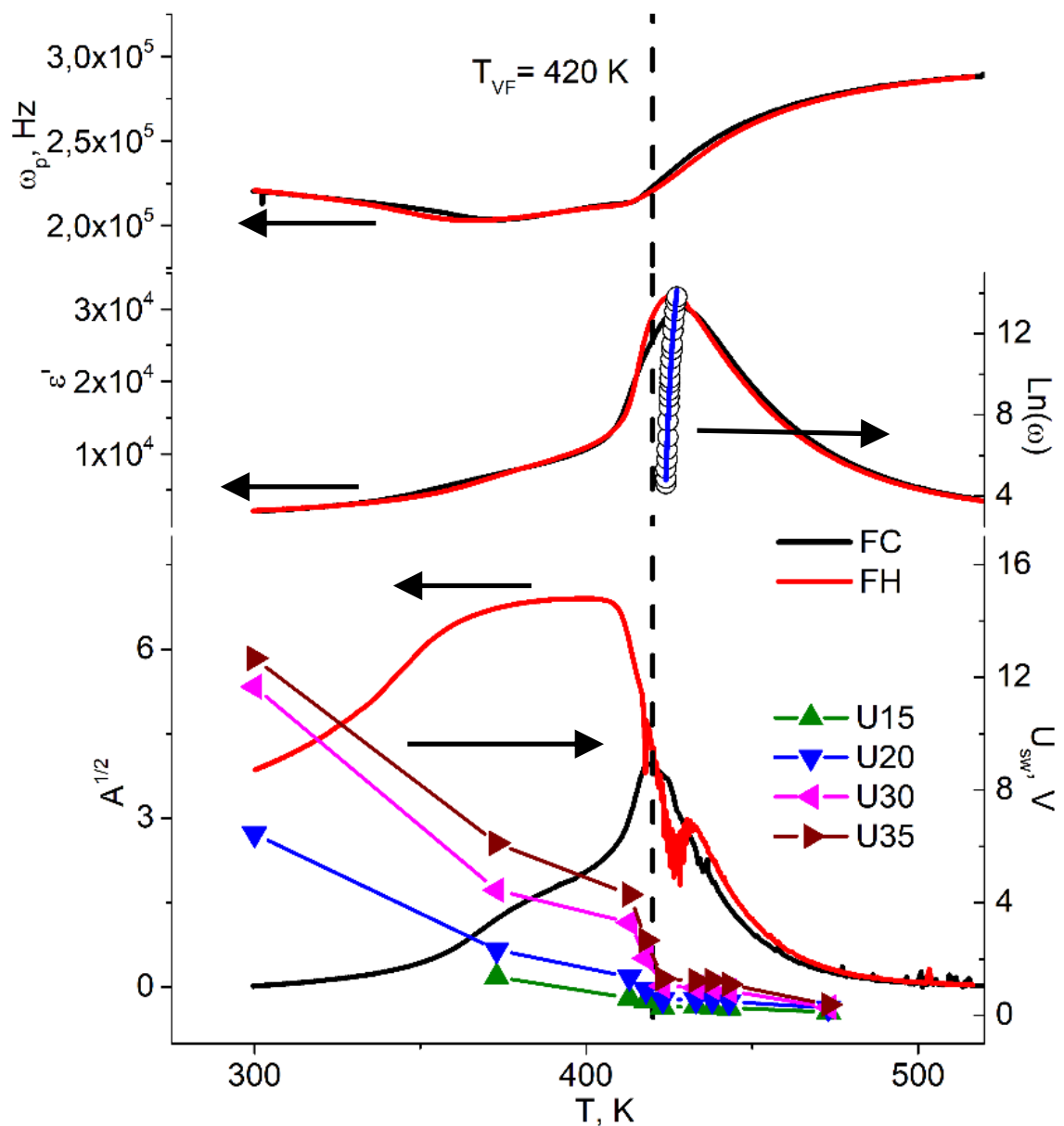


Рисунок 3.47 – РПИС исследование керамики 0.86PMN-0.30PT:

Слева: зависимости $A^{1/2}$, ε'' и f_r от температуры (нагрев – черные кривые, охлаждение – красные кривые); справа: зависимости U_{sw} для нескольких напряжений U_m , полученные при температуре 420 K, а также результаты аппроксимации зависимости логарифма частоты переменного измерительного поля от температуры максимумов диэлектрической проницаемости законом Фогеля-Фулчера, пунктирной линией показана температура Фогеля - Фулчера для исследуемого образца

В образце ТР с $x = 0.30$ (рисунок 3.47) трансформация полярных состояний имеет наиболее выраженный характер, что безусловно связано возникновением здесь спонтанного перехода в сегнетоэлектрическое состояние, характеризующегося наличием макроскопической доменной структуры. По литературным данным настоящий состав принадлежит концентрационной области системы, в которой формируются максимальные пьезосвойства. В отличие от классических сегнетоэлектрических систем (например, ЦТС [257]), данная область соответствует не центру морфотропной области, а лежит на ее границе.

Помимо классических факторов, ответственных за усиление пьезоактивности (вращение вектора спонтанной поляризации между различными кристаллографическими направлениями сосуществующих фаз), наблюдаемое может быть связано с особенностью динамики полярных нанообластей в условиях сближения температур Фогеля - Фулчера, температуры перехода в СЭ состояние и указанной выше критической точки.

3.4 Пироэлектрические и диэлектрические свойства твердых растворов системы $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$ ($0.18 \leq x \leq 0.42$) при воздействии сильного постоянного смещающего электрического поля

На рисунке 3.48 для 0.82PMN-0.18PT показаны температурные зависимости относительной диэлектрической проницаемости $\varepsilon/\varepsilon_0$ на частоте 1 кГц и пирокоэффициента γ , измеренные в режиме нагрева в поле (FH – а, b) и охлаждения в поле (FC – с, d), соответственно, при различных значениях E напряженности постоянного внешнего электрического поля. Величины напряженности E указаны рядом с соответствующими кривыми $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$ и $\gamma(T)$. Аналогичные данные были получены для керамики с $0.18 \leq x \leq 0.34$ при шаге изменения концентрации 2 мол.%. На основе данных рисунке 3.48 для $x = 0.26$; 0.32 и 0.34 построены зависимости $\gamma_{\max}(E)$, $\varepsilon_{\max}(E)$ и $T_{\max, \varepsilon}(E)$, представленные на рис. 3.16.

Рисунки 3.16 а, b, с иллюстрируют полевые зависимости высот максимумов диэлектрической проницаемости $\varepsilon_{\max}(E)$, её температуры в максимуме $T_{\max, \varepsilon}(E)$, а

также высот максимумов пьезоэлектрического коэффициента $\gamma_{\max}(E)$, соответственно. В поле рисунка 3.49 представлены условные обозначения, расшифровывающие кривые по содержанию PbTiO_3 в системе x и направлению изменения температуры исследованных образцов FC – охлаждение, FH – нагрев.

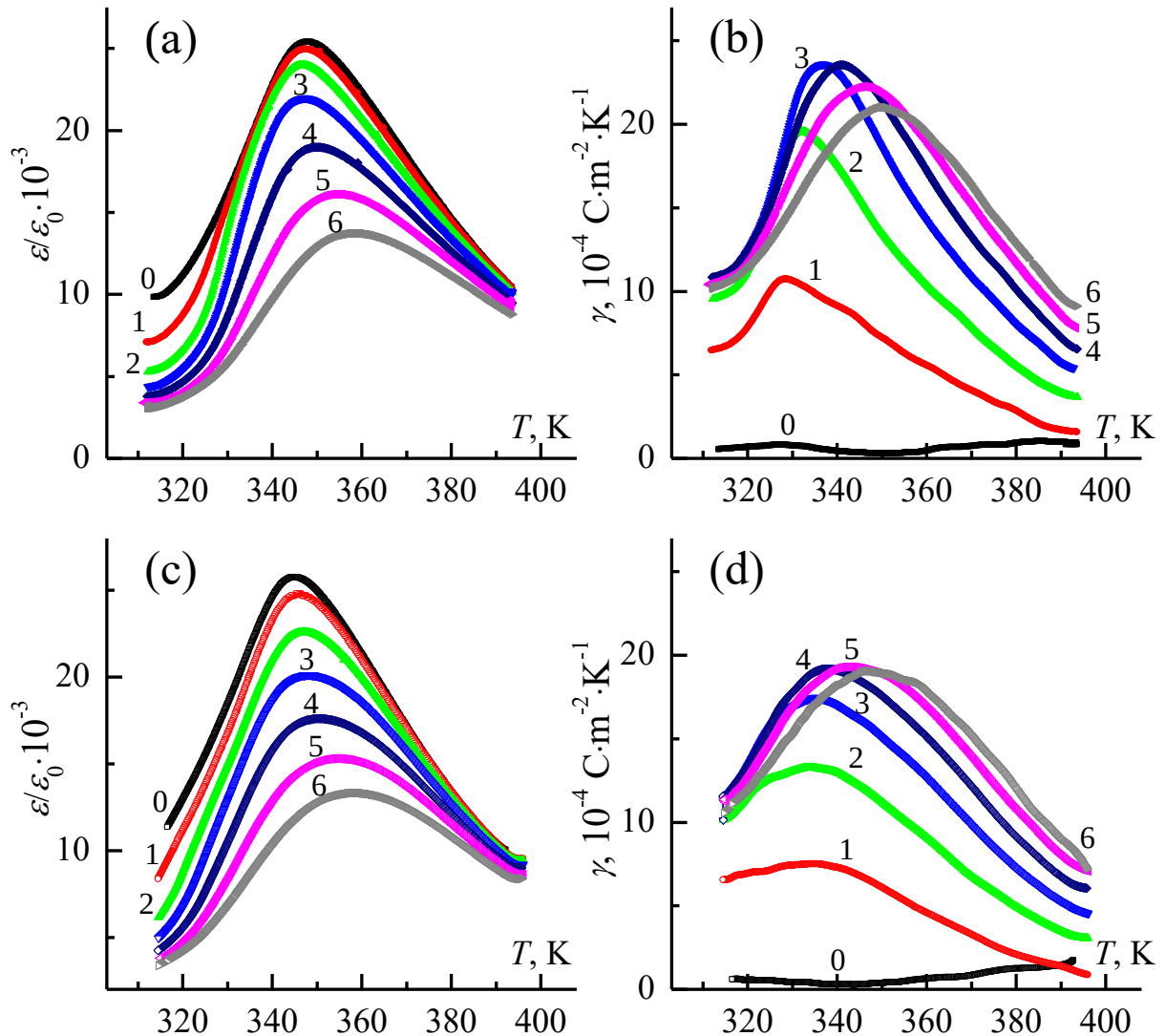


Рисунок 3.48 1 – Зависимости относительной диэлектрической проницаемости ϵ , измеренной на частоте 1 кГц, и пьезокоэффициента γ от температуры для образца ТР состава 0.82PMN-0.18PT, полученные в режиме нагрева в поле (FH – а, б) и охлаждения в поле (FC – в, г), соответственно, при различных значениях напряженности постоянного внешнего электрического поля E . Величины напряженности E (кВ/см) указаны рядом с соответствующими кривыми $\epsilon(T)$ и $\gamma(T)$.

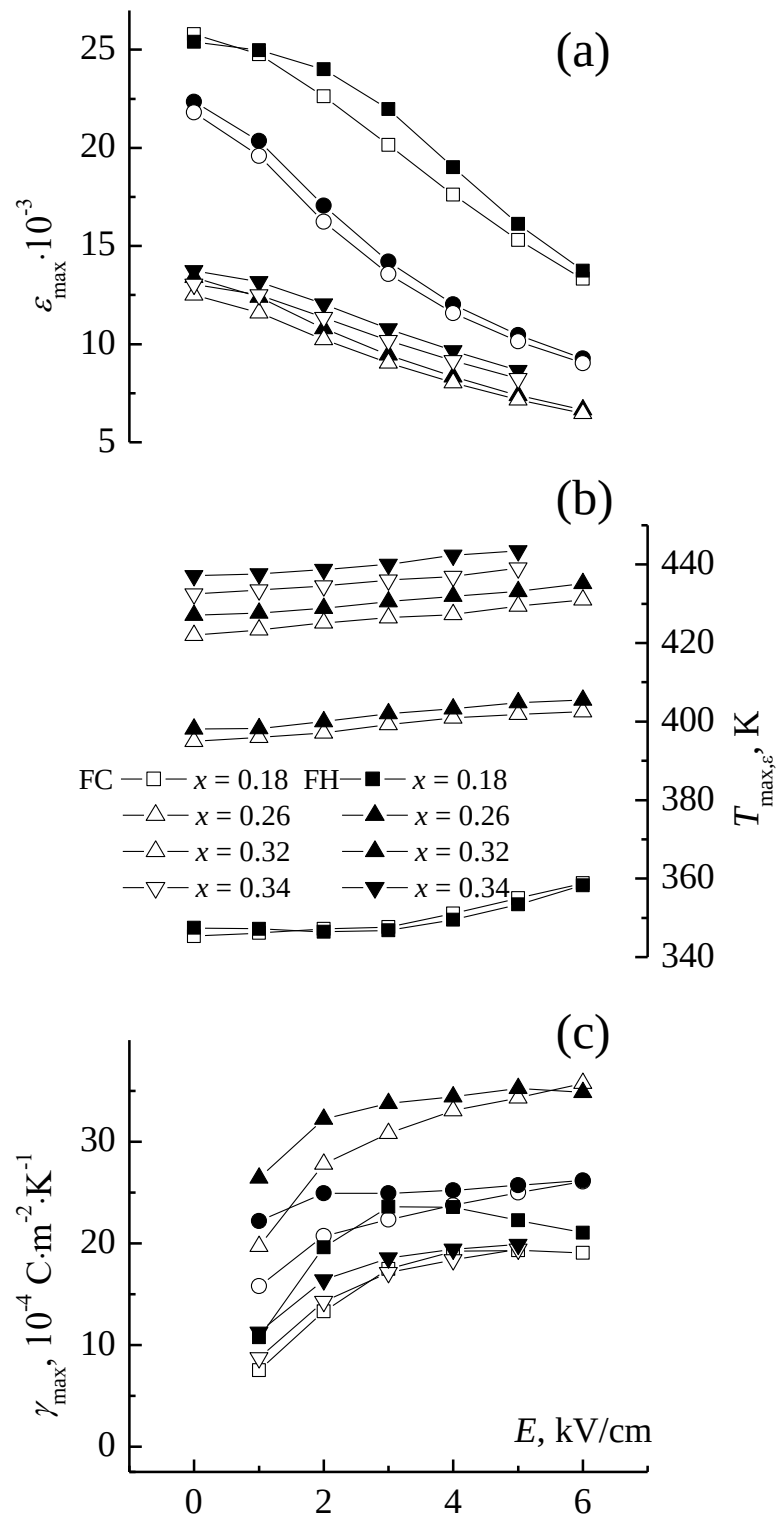


Рисунок 3.49 2 – Зависимости максимальных значений относительной диэлектрической проницаемости $\varepsilon_{\max}$, и соответствующих им температур $T_{\max, \varepsilon}$, а также максимальных значений пирозлектрического коэффициента $\gamma_{\max}$ от напряженности постоянного внешнего электрического поля E по данным измерений в режиме охлаждения в поле FC и нагрева в поле FH.

Выбор образцов керамики с $x = 0.18; 0.26; 0.32$ и 0.34 для представления результатов основан на предварительных исследованиях дисперсии $\varepsilon(T)$ керамических ТР системы PMN-PT в интервале частот от 25 Гц до 500 кГц, проведенных в [258], где было показано, что концентрация $x = 0.2$ является условной границей, разделяющей систему PMN-PT на области, в которых её ТР обладают сильными и слабыми релаксорными свойствами. Таким образом, на рисунке 3.49 представлены: типичный сегнетоэлектрик-релаксор с $x = 0.18$; слабый релаксор с $x = 0.26$ со стороны нижней границы МО для PMN-PT; очень слабые релаксоры с $x = 0.32$ и 0.34 в МО. Рассмотрим их в порядке увеличения концентрации PbTiO_3 .

Для $x = 0.18$ характерны: значительное уменьшение $\varepsilon_{\max}(E)$ с ростом E ; наличие температурного гистерезиса при FH и FC; достижение точек максимума и минимума на зависимостях FH $\gamma_{\max}(E)$ и $T_{\max,\varepsilon}(E)$, соответственно, при $E \sim 3$ кВ/см. Это позволяет предположить, что при $E \sim 3$ кВ/см устанавливается критический характер изменения пьезоэлектрического коэффициента в исследованном образце, что аналогично критической точке на линии ФП жидкость – пар [71]. Для состава с $x = 0.26$ также наблюдается значительное, но безгистерезисное уменьшение $\varepsilon_{\max}(E)$; $\gamma_{\max}(E)$ достигает максимальных значений при 1кВ/см и далее не изменяется с ростом E так же, как и $T_{\max,\varepsilon}(E)$.

Максимальное значение $\gamma_{\max}(E)$ керамики PMN-PT определены при $x = 0.32$ и соответствуют в интервале полей напряженностей от 3 до 6 кВ/см $(35...37) \cdot 10^{-4}$ Кул·К⁻¹·м⁻². Здесь также наблюдается безгистерезисная зависимость $\varepsilon_{\max}(E)$ при FH и FC. Дальнейшее повышение концентрации x до 0.42 приводит к резкому снижению $\gamma_{\max}(E)$, как это показано на рисунке 3.2 для $x = 0.34$. Максимальные значения $\gamma_{\max}(E)$ в исследованном ряду керамических ТР системы PMN-PT, достигаемые в МО при $x = 0.32$ можно предположительно связать [262] с индуцированием электрическим полем дополнительных вкладов в пьезоэффект от пьезоэффекта в микрообластях с кристаллографическими ориентациями вектора поляризации $[011]$ и $[111]$.

Таким образом, в результате проведенных экспериментальных исследований:

- изучены образцы ТР системы PMN-PT с $x=0.10$, $x=0.14$ и $x=0.30$;
- установлено, что все изученные объекты проявляют критическое поведение индуцированного электрическим полем пьезорезонансного отклика;
- показано, что в образце ТР с $x=0.10$ при температуре возникновения гистерезиса наблюдается максимум напряжения переключения петель пьезорезонансного отклика;
- установлено, что в образце ТР с $x = 0.14$ наблюдается резкое увеличение напряжений переключения, полученных при различных величинах индуцирующего воздействия, а в образце с $x = 0.30$ трансформация полярных состояний имеет наиболее выраженный характер.

Полученные нами результаты позволили выявить особенности в динамике наблюдаемых процессов переключения поляризации, связанные с релаксационной природой объекта исследования, которые могут быть полезны при моделировании и разработке мемристорных структур и сегнетоэлектрических ячеек памяти.

Таким образом, установлено, что в керамических ТР системы $(1-x)\text{PbNb}_{2/3}\text{Mg}_{1/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ в смещающем электрическом поле развивается гигантская пироэлектрическая активность, увеличивающаяся к концу интервала $0.14 \leq x \leq 0.32$. При этом в составах с $0.14 \leq x \leq 0.20$ выявлены критические величины поля, соответствующие её максимуму, и в то же время, минимуму либо положительному излому значений относительной диэлектрической проницаемости на диаграмме (E, T) . Этот эффект может соответствовать предположению, что наблюдаемые в этой керамике высокие индуцированные полем значения $\gamma(T)$ обусловлены, как и в других релаксорах, критическим поведением, связанным с наличием на диаграмме (E, T) критической точки типа жидкость - пар.

Проведенные экспериментальные исследования позволили установить:

- линейную зависимость температуры Фогеля - Фулчера от концентрации титаната свинца в системе в диапазоне $0,00 \leq x \leq 0,45$;
- нелинейную зависимость энергии активации релаксационного процесса,

стремящуюся к насыщению при $x = 0.30$, а также корреляцию последней с температурной шириной релаксации;

- наличие на исследованных зависимостях релаксационного процесса при концентрации $x = 0.45$, соответствующей тетрагональной области фазовой диаграммы системы.

Основные результаты, описанные в разделе 3, опубликованы в наших работах [A6, A39, A42, A51, A58].

4 Фазы, фазовые состояния, пьезо-диэлектрические и пироэлектрические свойства твердых растворов системы $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.36$)

4.1 Границы фазовых состояний и линии фазового перехода $R3c \rightarrow R3m$ твердых растворов ромбоэдрической области системы $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$

Раздел посвящен уточнению границ фазовых состояний ТР в ромбоэдрической области системы $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ ($0.00 \leq x \leq 1.00$) и линии фазового $R3c \rightarrow R3m$ перехода на основании детальных (с малым концентрационным шагом) высокотемпературных ($300 \text{ K} \leq T \leq 973 \text{ K}$) исследований структурных характеристик и частоты пьезоэлектрического резонанса радиальной моды колебаний поляризованных керамических образцов.

По результатам рентгенографических, пьезорезонансных и диэлектрических измерений показано, что в диапазоне $0.07 \leq x \leq 0.20$ линия перехода практически совпадает с общепринятой, а в интервале $0.20 < x \leq 0.36$ отличается от нее немонотонным поведением, в соответствии с границами фазовых состояний и областями сосуществования последних. Определена линия перехода из области сосуществования R и Rh_1 фаз, находящихся в кластеризованном состоянии, в однофазную – Rh_1 в интервалах концентраций $0.08 \leq x \leq 0.12$ и температур ($473 \dots 523$) К. Представлена полная фазовая x - T диаграмма системы $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$. Изучены дисперсионные спектры твердых растворов при вариации частоты измерительного электрического поля в интервале от 25 до 10^6 Гц и установлена их корреляция с особенностями фазовой картины.

4.1.1 Особенности рентгенограмм твердых растворов ромбоэдрической области системы $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ в интервале $0.07 < x \leq 0.36$

Рентгенографические исследования ТР Rh - области в интервале $0.07 < x \leq 0.36$ показали следующую локализацию ФС и ОСФС при комнатной температуре: ТР являются однофазными в интервалах $0.07 < x \leq 0.20$ (ФС Rh_1), $0.22 < x \leq 0.24$ (ФС Rh_2), $0.30 < x \leq 0.34$ (ФС Rh_3) и $0.35 < x \leq 0.39$ (ФС Rh_4), ОСФС расположены в интервалах $0.20 < x \leq 0.22$ ($Rh_1 + Rh_2$), $0.24 < x \leq 0.30$ ($Rh_2 + Rh_3$) и $0.34 < x \leq 0.35$

(Rh_3+Rh_4) (рисунок 4.1).

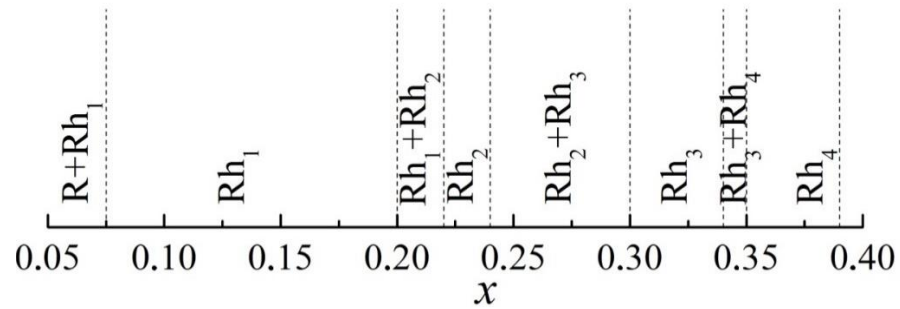


Рисунок 4.1 – Изотермическое сечение при $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ фазовой x - T диаграммы керамических ТР системы $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ в концентрационном интервале $0.07 \leq x \leq 0.36$.

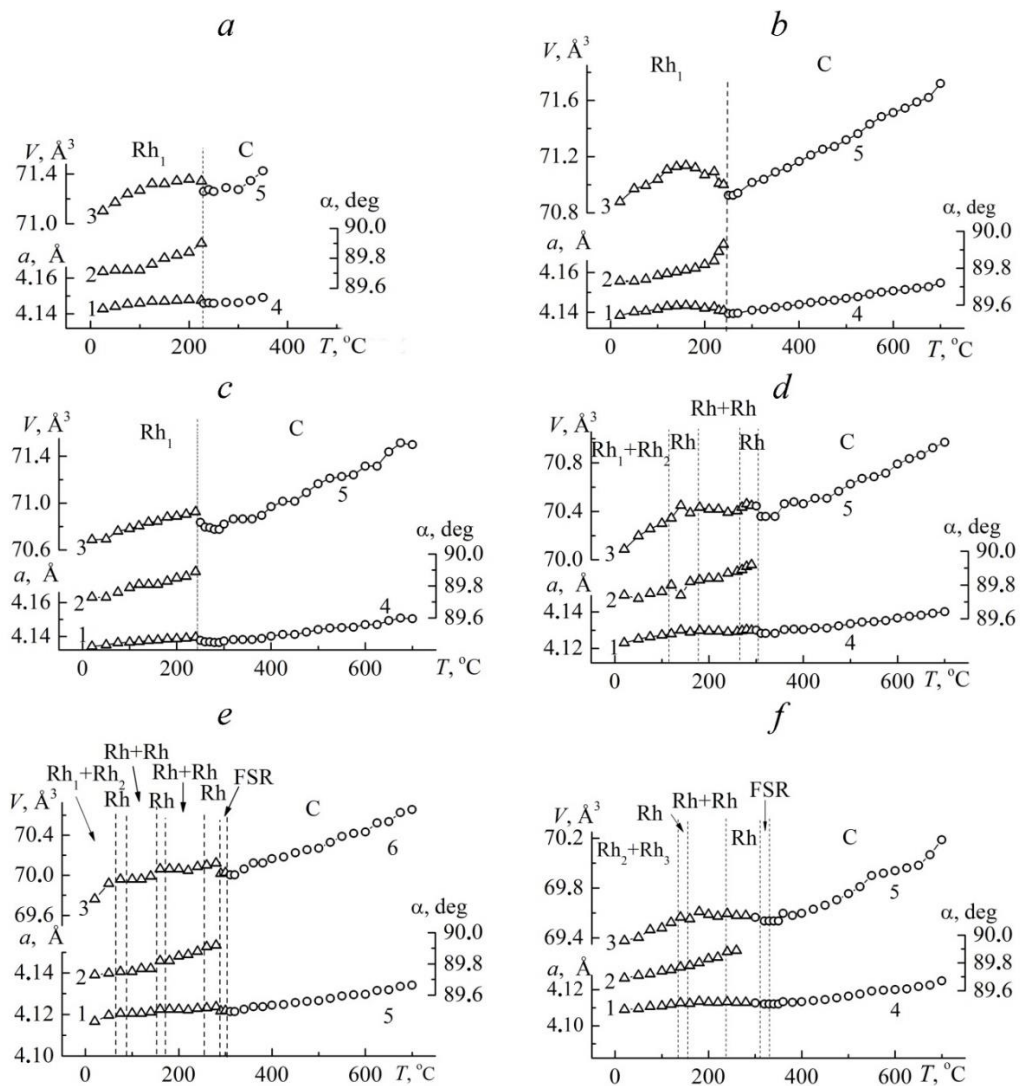


Рисунок 4.2 – Зависимости от температуры параметров перовскитной ячейки ТР системы $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ с $x = 0.10$ (a), 0.12 (b), 0.14 (c), 0.20 (d), 0.24 (e), 0.30 (f): 1, 2, 3 – a , α , V Rh - фазы, 4, 5 – a , V C - фазы, соответственно.

Как отмечалось выше, температура $R3c \rightarrow R3m$ перехода определялась по точкам изменения наклона зависимостей $\alpha(T)$ и $V(T)$, что в керамических ТР, в отличие от монокристаллов, привело к разбросу значений T_p . В качестве иллюстрирующих на рисунке 4.2 приведены эти зависимости для ТР с $x = 0.10, 0.12, 0.14, 0.20, 0.24$ и 0.30 . Видно, что при $x = 0.10$ и 0.12 $V(T)$ изменяется куполообразно, а $\alpha(T)$ имеет две точки изменения наклона, одна из которых находится в области перехода $R3c \rightarrow R3m$, вторая – вблизи перехода в C - фазу. При $x \geq 0.14$ характер зависимостей $V(T)$ и $\alpha(T)$ резко изменяется - обе увеличиваются скачкообразно.

Рассмотренные примеры демонстрируют неоднозначность в определении линии $R3c \rightarrow R3m$ перехода, что и определило необходимость проведения высокотемпературных измерений f_r .

4.1.2 Высокотемпературные пьезорезонансные исследования поляризованных керамических образцов твердых растворов системы $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$

На полученных нами зависимостях $f_r(T)$ ТР системы (рисунки 4.3 и 4.4) видно, что $f_r(T)$ ТР с $0.08 \leq x \leq 0.12$ имеют аномалии в областях $T = 80...150$ °С (см. кривые I на рисунке 4.3) и $T = 220...250$ °С (см. кривые II на рис. 4.3). Зависимости $f_r(T)$ остальных ТР имеют только одну аномалию в низкотемпературной области, соответствующей переходу $R3c \rightarrow R3m$ (рисунок 4.4). По мере увеличения температуры все исследованные ТР демонстрируют схожий характер поведения $f_r(T)$: монотонное уменьшение f_r , и рост f_r в области аномалии. При увеличении концентрации титана характер изменения $f_r(T)$ в области $R3c \rightarrow R3m$ перехода различен для ТР с $0.05 \leq x \leq 0.20$ и $0.20 < x \leq 0.36$. В первом концентрационном интервале $f_r(T)$ испытывают более резкие изменения, во втором – с ростом x наблюдается постепенное сглаживание, уширение и появление плато на зависимостях $f_r(T)$.

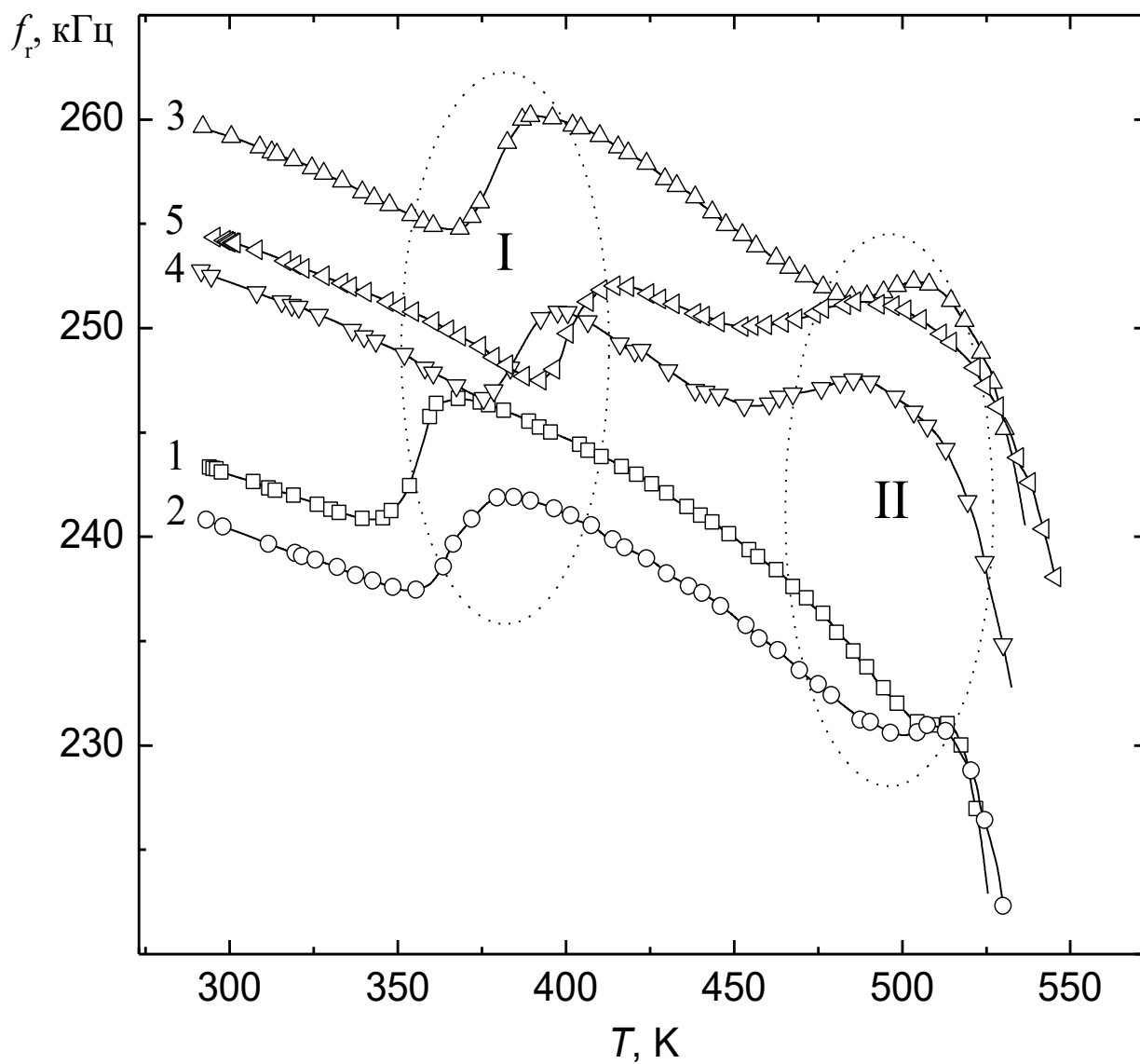


Рисунок 4.3 – Зависимости от температуры частот пьезоэлектрического резонанса, f_r , радиальной моды колебаний поляризованных керамических образцов ТР системы $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ с $x = 0.08$ (1), 0.09 (2), 0.10 (3), 0.11 (4) и 0.12 (5), измеренные в режиме нагрева.

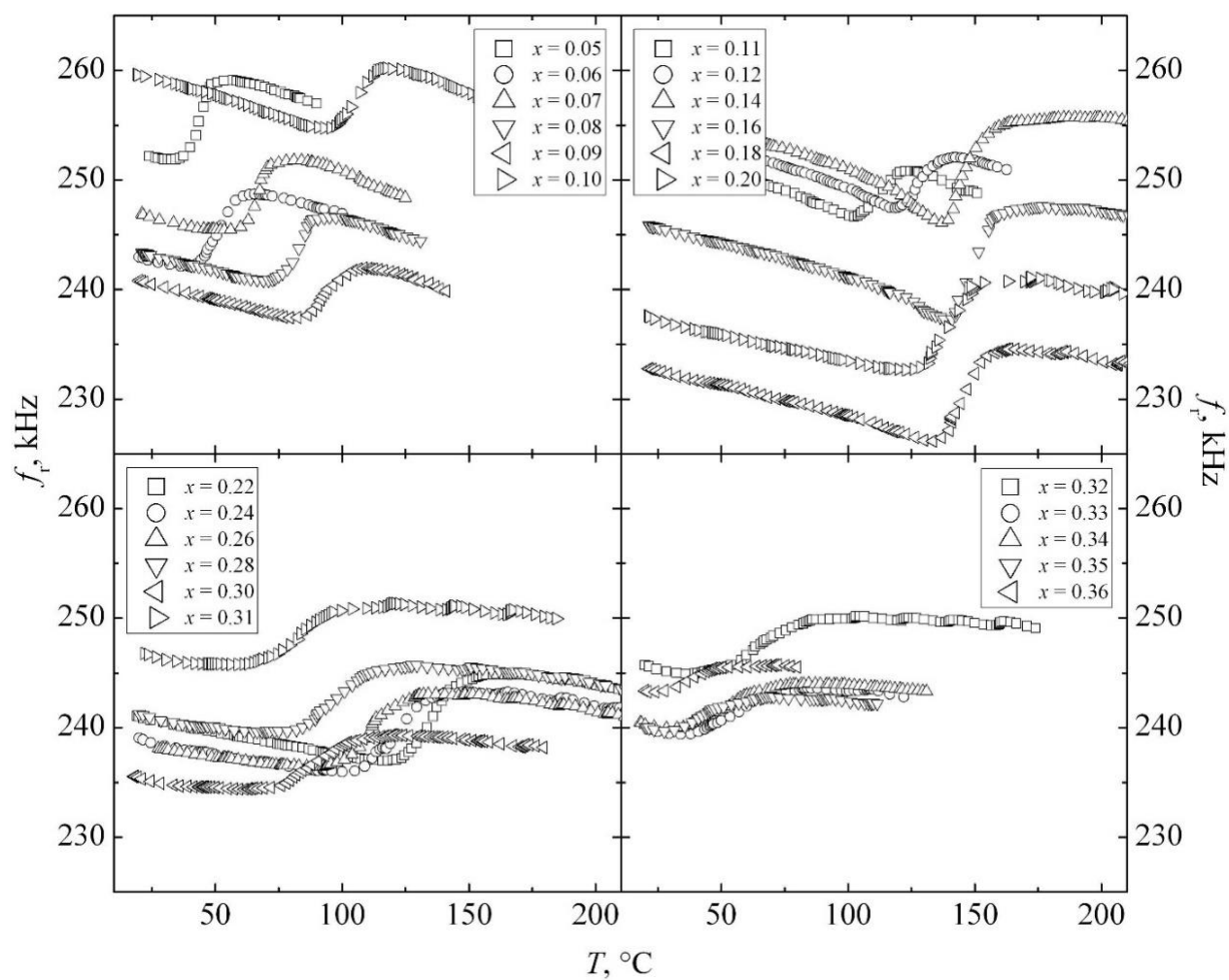


Рисунок 4.4 – Зависимости от температуры частот пьезоэлектрического резонанса, f_r , радиальной моды колебаний поляризованных керамических образцов ТР системы $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$, измеренных в режиме нагрева в области $R3c \rightarrow R3m$ перехода.

Из концентрационных зависимостей температур минимума, T_{L1} , T_{H1} , максимума, T_{L2} , T_{H2} , их средних значений, $\bar{T}_L$, $\bar{T}_H$, соответствующих низко- и высокотемпературным аномалиям зависимостей $f_r(T)$, а также величин $\Delta T_L = T_{L2} - T_{L1}$, $\Delta T_H = T_{H2} - T_{H1}$ и Δf_{rL} , Δf_{rH} , характеризующих, соответственно, протяженность (по температуре) ротационных переходов, и изменение f_r в области аномалий в каждом конкретном ТР (рисунок 4.5) видно, что в интервале $0.05 \leq x \leq 0.14$ T_{L1} , T_{L2} , $\bar{T}_L$, увеличиваются практически линейно и симбатно, достигая максимумов при $x = 0.16$, а в интервале $0.16 < x \leq 0.36$ с ростом x уменьшаются ступенчато с замедлением как вблизи границ перехода от одного ФС к другому, так и внутри. ФС.

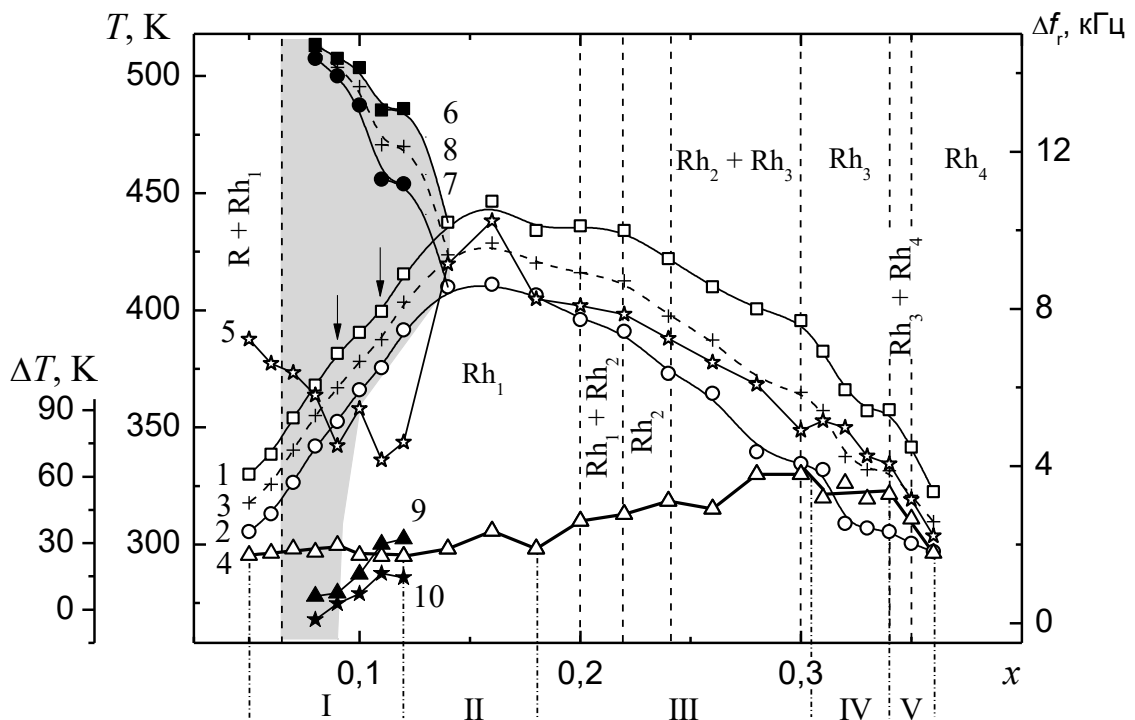


Рисунок 4.5 – Фазовая x - T диаграмма керамических ТР системы $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ в концентрационном интервале $0.07 \leq x \leq 0.36$ по данным рентгеноструктурных и пьезоэлектрических исследований. Показаны зависимости от x температур минимума, T_{L1} (2), T_{H1} (7), максимума, T_{L2} (1), T_{H2} (6), их средних значений, $\bar{T}_L$ (3), $\bar{T}_H$ (8), соответствующих низко- и высокотемпературным аномалиям на кривых $f_r(T)$, величин $\Delta T_L = T_{L2} - T_{L1}$ (4), $\Delta T_H = T_{H2} - T_{H1}$ (9) и Δf_{rL} (5), Δf_{rH} (10), соответствующих разнице значений f_r при температурах T_{L2} и T_{L1} , T_{H2} и T_{H1} . Затенена область сосуществования R и Rh_1 фаз в кластеризованном состоянии.

Поскольку измерения f_r как при T_{L1} , так и при T_{L2} проходили в одинаковых

условиях, объяснение особенностей изменения последних должно быть дано с точки зрения физической природы перехода $R3c \rightarrow R3m$. Как отмечается в [260], в $R3c$ фазе происходит подавление подвижности сегнетоэлектрических доменов за счет взаимодействия октаэдрических антифазных границ с не 180-градусными доменными стенками, вносящими значительный вклад в пьезоэлектрический отклик. Поскольку данный эффект не связан с изменением параметров Rh ячейки, увеличение пьезоэлектрического отклика за счет постепенного освобождения доменных стенок по мере протекания $R3c \rightarrow R3m$ перехода происходит плавно, так как смена ФС в этой же области температур не оказывает существенного влияния на данный процесс. В то же время усиление пьезоэлектрических свойств в $R3m$ фазе делает f_r чувствительной к фазовым превращениям, с чем, вероятно, связаны неопределенность в выборе температуры T_{L2} и, как следствие, ступенчатый вид ее зависимости от x . Чтобы лучше понять возможную природу описанных выше явлений, проведем анализ изменений параметра ΔT_L .

Зависимость $\Delta T_L(x)$ по характеру поведения можно разбить на пять участков. При $0.05 < x \leq 0.12$ величина ΔT_L минимальна и практически постоянна с незначительным увеличением до $x = 0.09$ и ступенькой в интервале $0.09 < x < 0.10$ (см. участок I на рисунке 4.5). В интервале $0.12 < x \leq 0.18$ ΔT_L формирует куполообразный максимум с наибольшим значением при $x = 0.16$ (II), в интервале $0.18 < x \leq 0.30$ – растет до максимального значения при $x = 0.30$ (III).

Далее ΔT_L уменьшается до $x = 0.31$ и остается постоянной при $x = 0.31$ – 0.34 (IV), после чего резко падает (V), достигая первоначальных (в I) значений. Наблюдаемое хорошо коррелирует со структурной эволюцией в этой части ФД системы. В области I увеличение ΔT_L в интервале $0.05 \leq x \leq 0.09$ связано с сосуществованием Rh и R фаз как в явном виде (до $x = 0.065$), так и на уровне кластеров последней. Ступенька ΔT_L вызвана исчезновением кластеров R фазы ($0.09 \leq x \leq 0.10$) [257]. В интервале $0.10 \leq x \leq 0.12$, как показано в [257], изменения структуры имеют локальный характер, поэтому ΔT_L здесь постоянна.

Отсутствие резких изменений ΔT_L в области I обусловлено тем, что в фазах R и Rh смещения сегнетоактивных ионов Pb^{2+} направлены одинаково, вдоль осей

$\langle 110 \rangle$ [261]. Изменение ΔT_L в II объясняется появлением при $x = 0.12$ кластеров T фазы [257], препятствующих переходу и, как следствие, «размывающих» его; в III – чередой последовательно возникающих ФС и областей их сосуществования, в определенной мере, также создающих «препятствия» (дополнительные межфазные границы) для осуществления перехода; резким увеличением смещения Ti при $x = 0.30$ [262]; в IV, V – кристаллизацией однофазных (Rh_3 , Rh_4) областей, в которых, как отмечено выше, протяженность перехода резко сужается и может оставаться постоянной (IV).

Наличие в Rh области при $x \geq 0.14$ трех типов смещений сегнетоактивных ионов Pb^{2+} и Ti^{4+} – в направлениях $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$, $\langle 001 \rangle$ [261, 263] и изменение их плотности с ростом x приводит к возрастанию степени структурного беспорядка. Области с однотипными смещениями ионов с большой плотностью имеют разную симметрию и отделены друг от друга межфазными границами. Как видно, чрезвычайная пространственная неоднородность структуры ТР накладывает свой отпечаток на характер изменения ΔT_L . Параметр Δf_{TL} является более чувствительным к структурным перестройкам, чем ΔT_L . Максимум Δf_{TL} совпадает с максимумом ΔT_L при $x = 0.16$, но более выражен, а при $0.09 \leq x \leq 0.11$, где изменение структуры происходит на уровне кластеров, $\Delta f_{TL}(x)$ имеет два четких минимума (см. рисунок 4.5), в то время как зависимость $\Delta T_L(x)$ при этих концентрациях изменяется незначительно. Отметим, что минимумами $\Delta f_{TL}(x)$ соответствуют едва заметные точки перегиба на кривой $T_{L2}(x)$.

Высокотемпературная аномалия зависимостей $f_r(T)$ в интервале $0.08 \leq x \leq 0.12$, вероятно, обусловлена переходом из двухфазной $R + Rh_1$ области в однофазную – Rh_1 . Значение $\Delta T_H = T_{H2} - T_{H1}$, минимальное при $x = 0.08-0.10$, аналогично наблюдаемому при переходе $R3c \rightarrow R3m$, и резко увеличивается в ТР с $x = 0.11$ и 0.12 . Казалось бы, удаление от ПЭ→СЭ перехода вглубь однофазной Rh_1 области должно приводить к уменьшению ΔT_H вследствие исчезновения границ между C и Rh_1 фазами. Однако имеет место обратный эффект, что можно объяснить появлением кластеров T фазы при более низких концентрациях титана в высокотемпературной области по сравнению с комнатной температурой. В пользу

этого говорит и поведение $\Delta f_{\text{TH}}(T)$. Действительно, в области $R3c \rightarrow R3m$ перехода Δf_{TL} с ростом x уменьшается до тех пор, пока не появляются кластеры T фазы, после чего начинается её стремительный рост. В области второй аномалии Δf_{TH} сразу растёт, достигая максимума при $x = 0.11$. Высокая температура, близость к переходу $\text{СЭ} \rightarrow \text{ПЭ}$ и своеобразная морфология области перехода $Rh \rightarrow T (MR_2)$ с сильным загибом в Rh фазу активизируют процессы образования T -кластеров и интенсифицируют их эволюцию. В работе [120] показано, что в ТР с $x = 0.10$ при 100 °С появляются сверхструктурные рефлексы $\frac{1}{2}\{110\}$, свойственные R симметрии [264], а при $x = 0.15$ эти сверхструктурные рефлексы появляются в интервале температур (165–190) °С. Это позволяет нам выделить на рисунке 4.5 и на ФД всю область сосуществования фаз R и Rh_1 в кластеризованном состоянии.

Усложнение рассматриваемого фрагмента ФД системы при $x > 0.14$, безусловно, связано с формированием области морфотропного $Rh \rightarrow T$ ФП (MR_2), приближение к которому со стороны Rh области происходит через возникновение и развитие ряда структурных образований: кластеров (T [257] и, возможно, моноклинной (M) фаз), фазовых состояний, M фазы с пр.гр $Ст$, являющейся подгруппой $P4mm$ и $R3m$, – структурным мостом между Rh ($R3m$) и T ($4mm$) фазами через общий элемент симметрии – зеркальную плоскость (m) [265].

Относительно появления ФС можно сделать следующее предположение. В [266] на примере ТР из морфотропной области системы PZT показано, что изменение симметрии при фазовом переходе происходит вследствие поворота плоскостей кристаллографического сдвига (ПКС), которые образуются в процессе исключения упорядоченных кислородных вакансий. При возрастании x количество последних увеличивается из-за переменной валентности титана. Повороты ПКС не могут происходить одновременно во всем объеме, а только по мере накопления кислородных вакансий, поэтому в односимметричных полях ФД появляются концентрационные интервалы, в которых одновременно присутствуют фазы одной

симметрии с близкими параметрами ячейки, то есть ОСФС³.

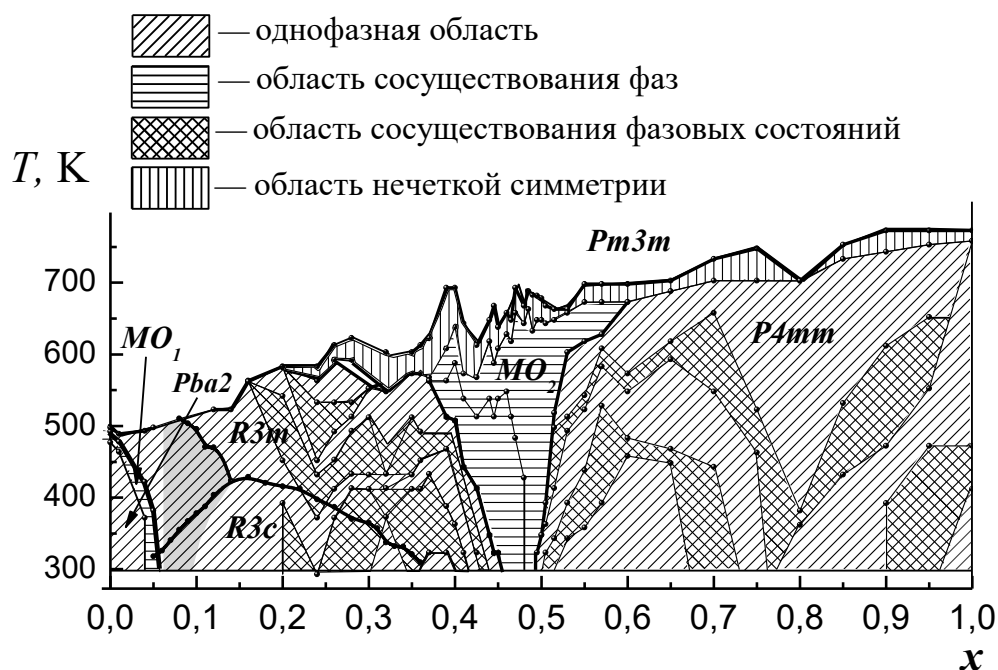


Рисунок 4.6 – Полная фазовая диаграмма системы $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1.00$, $T = 25 \dots 700$ °C) по данным работы [119]. Различной штриховкой выделены области, отличающиеся фазовыми состояниями. Затененной области соответствует область сосуществования R и Rh_1 фаз в кластеризованном состоянии по нашим данным.

Сочетание указанных различных типов несовершенств, формирующихся как в процессе образования объектов и усложнения их химического состава, так и во время предшествующих ФП, порождает сложное распределение упругих и электрических сил, в поле которых и происходит $R3c \rightarrow R3m$ переход в ТР с $x > 0.14$. Это сказывается на скорости распространения звуковой волны, степени ее рассеяния и является определяющим фактором в формировании наблюдаемых зависимостей, поскольку скорость звука $V_1^E \sim f_r$.

На полной фазовой x - T диаграмма ($25 \leq T \leq 700$ °C, $0 \leq x \leq 1.00$) системы

³ TiO_2 – рутил, один из структурообразующих оксидов, относится к бесконечно-адаптивным структурам [267]. Особенностью таких структур является то, что ПКС меняется непрерывно, поворачиваясь в своей собственной зоне от одного устойчивого направления к другому. «В гомологическом ряду $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ кристаллографический сдвиг имеет место в плоскостях $(\bar{1}21)$ для $n < 10$ и $(\bar{1}32)$ для $n > 16$. Отличительной структурной особенностью составов, для которых $n = 10-14$, является то, что плоскость $(\bar{1}21)$ непрерывно проходит от $(\bar{1}21)$ до $(\bar{1}32)$ через все возможные ориентации» [267].

$\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ по данным [119] (см. рисунок 4.6), уточненной здесь, в дополнение к определенной нами линии перехода $R3c \rightarrow R3m$, в высокотемпературной области показана линия перехода, происходящего на уровне кластеров из двухфазного состояния $(R + Rh_1)$ в однофазное (Rh_1) . Кроме того, на ФД показана затененная область, в которой сосуществуют R и Rh_1 фазы в кластеризованном состоянии. Помимо рассмотренных особенностей, следует отметить также и другие отличия представленной ФД системы от данных [119]:

- в Rh области при $x < 0.20$ однофазное состояние сохраняется до перехода в ПЭ- фазу, а при $x > 0.20$ с ростом температуры происходит последовательная смена ФС и ОСФС;

- при $x > 0.20$ переход в ПЭ- фазу происходит не через T фазу, а через «область нечеткой симметрии», характеризующуюся температурно-временной нестабильностью и простирающуюся вплоть до чистого PbTiO_3 ;

- T область характеризуется меньшей (по сравнению с Rh) насыщенностью областями сосуществования фазовых состояний вследствие большей сегнетожесткости ТР;

- линия переходов в ПЭ- фазу изрезана, особенно при $Rh \rightarrow T$ превращении;

- протяженность морфотропных областей различна и по-разному изменяется при повышении температуры: сужается при $R \rightarrow Rh$ переходе и «тюльпанообразно» расширяется при $Rh \rightarrow T$ переходе.

Таким образом, можно сформулировать *второе* научное положение, выносимое на защиту:

2. Экспериментальными исследованиями частоты пьезоэлектрического резонанса радиальной моды колебаний поляризованных керамических образцов системы $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ установлено, что на фазовой x, T -диаграмме системы в интервалах концентраций $0.08 \leq x \leq 0.12$ и температур $T = (473 \dots 523)$ К существует граница между областью сосуществования ромбической и ромбоэдрической фаз в кластеризованном состоянии и однофазной ромбоэдрической областью.

4.1.3 Корреляция между особенностями фазовой диаграммы системы $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ и поведением диэлектрических свойств её твердых растворов

Отмеченные особенности ФД системы PZT определяют и характер поведения диэлектрических свойств ТР ($\varepsilon/\varepsilon_0$ и $\text{tg}\delta$) при изменении температуры и частоты (f) измерительного электрического поля в различных областях ФД. На рис. 4.7 показаны наиболее характерных зависимостях $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$ и $\text{tg}\delta(T)$ ТР при $f = 25 \dots 10^6$ Гц для разных симметричных полей ТР с $x = 0.02$, имеющий при комнатной температуре R симметрию, характеризуется слабой дисперсией $\varepsilon/\varepsilon_0$ как до, так и при ФП в ПЭ фазу, в то время как после перехода он проявляет заметную дисперсию ε . Глубина дисперсии ε , рассчитанная в точке ФП в ПЭ фазу, составляет $\Delta(\varepsilon/\varepsilon_0)_m \approx (1,2) \cdot 10^3$. Перегиб на зависимости $\varepsilon(T)$ при $T = 200^\circ\text{C}$ (см. рисунок 4.6, когда $x=0.02$) соответствует температуре $R \rightarrow R3m$ перехода. Такое поведение $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$ и $\text{tg}\delta(T)$ объясняется тем, что вблизи PbZrO_3 при $x = 0.02$ доминирующее влияние на диэлектрические свойства ТР оказывает антисегнетоэлектрическое состояние PbZrO_3 , в котором, как известно, дисперсия $\varepsilon/\varepsilon_0$ отсутствует ниже температуры ФП.

Характерное для однофазной Rh области поведение зависимостей $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$ и $\text{tg}\delta(T)$ представлено для ТР с $x=0.08$, глубина дисперсии $\Delta(\varepsilon/\varepsilon_0)_m$ в точке ФП в ПЭ фазу составляет $\sim (3) \cdot 10^3$. Сильно изменяется ход зависимостей $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$ и $\text{tg}\delta(T)$ ТР с $x = 0.14$, в нем, как показано в работах [123, 257], уже присутствуют кластеры Т фазы. Это приводит к появлению сильных размытых максимумов $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$ в точке ФП в ПЭ фазу на низких частотах измерительного поля и дисперсии $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$ при температурах ниже ФП. По мере увеличения x в интервале $0.14 < x \leq 0.37$ характер зависимостей $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$ и $\text{tg}\delta(T)$ сохраняется.

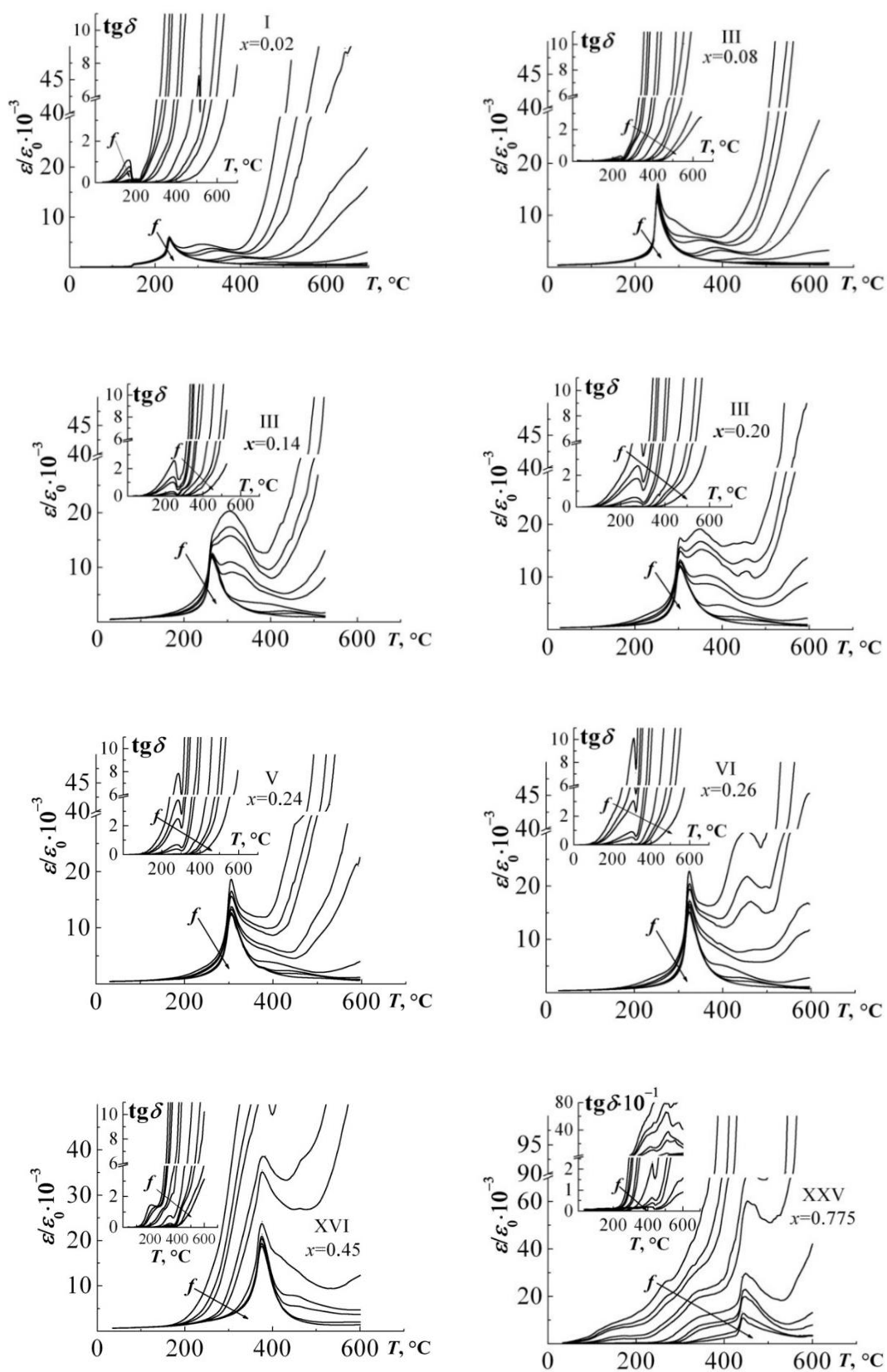


Рисунок 4.7 – Зависимости ϵ и $\text{tg}\delta$ образцов ТР системы $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ от температуры при разных частотах измерительного сигнала f .

Глубина дисперсии $\Delta(\varepsilon/\varepsilon_0)_m$ для этих ТР составляет $(6-9) \cdot 10^3$. Для ТР с x в интервале $0.37 < x \leq 0.43$ дисперсия $\varepsilon/\varepsilon_0$ до ФП в окрестности 200°C становится заметной, в момент ФП – значительной, но ещё хорошо виден максимум $\varepsilon/\varepsilon_0$ при ФП. Глубина дисперсии $\varepsilon/\varepsilon_0$ уже составляет $\Delta(\varepsilon/\varepsilon_0)_{m\Box} \approx (16-19) \cdot 10^3$. ТР в интервале $0.43 < x \leq 0.505$ характеризуются сильной дисперсией $\varepsilon/\varepsilon_0$ до ФП, начинающейся при $T \sim 150^\circ\text{C}$, и в момент ФП максимум $\varepsilon/\varepsilon_0$ при ФП уже слабо проявляется. Глубина дисперсии $\varepsilon/\varepsilon_0$ составляет $\Delta(\varepsilon/\varepsilon_0)_m \approx (18-20) \cdot 10^3$. Наблюдаемые явления связаны с тем, что при дальнейшем продвижении «вглубь» ФД системы по направлению к классическому СЭ PbTiO_3 с хорошо развитой доменной структурой увеличивает вклад в дисперсию $\varepsilon/\varepsilon_0$ доменных переориентаций, а чрезвычайно сложный характер ФД системы с фазами разной симметрии, фазовыми состояниями, областями сосуществования тех и других (см. рисунок 4.6), определяет ещё одну составляющую дисперсионного поведения ТР – движение межфазных границ и особенно его проявление в области $Rh \rightarrow T$ перехода.

Заметное усиление дисперсии $\varepsilon/\varepsilon_0$ в гетерофазных ТР, принадлежащих области МФП, может быть связано также с повышением их дефектности, а именно, с повышением концентрации решеточных вакансий (образующихся вследствие разрыва химических связей при структурных перестройках [268]), движение которых облегчено вдоль протяженных дефектов [269]. Для ТР в интервале $0.505 < x < 1.00$ характерна сильная дисперсия $\varepsilon/\varepsilon_0$ до ФП, которая начинается при температуре $\sim 100^\circ\text{C}$ и сдвигается в область комнатной температуры по мере увеличения x . В момент ФП при низких частотах проявляется «гигантская» дисперсия с гигантскими значениями $\varepsilon/\varepsilon_0$ при частотах до 500 Гц: $(\varepsilon/\varepsilon_0)_m = (100...300) \cdot 10^3$ и максимум $\varepsilon/\varepsilon_0$ при ФП уже не наблюдается. Глубина дисперсии $\varepsilon/\varepsilon_0$ составляет $\Delta(\varepsilon/\varepsilon_0)_m \approx 300 \cdot 10^3$. Сильная дисперсия $\varepsilon/\varepsilon_0$ ниже температуры перехода в ТР из T области вблизи PbTiO_3 может быть связана и с начинающейся деградацией (саморазрушением) керамики этого соединения за счет увеличивающегося отношения параметров ячейки c/a и, как следствие, роста внутренних механических напряжений, «разрывающих» керамику PbTiO_3 и ТР на

его основе на отдельные кристаллиты.

Дисперсия $\varepsilon/\varepsilon_0$ выше ФП может быть обусловлена тремя основными причинами, каждая из которых приоритетна в «своем» температурном и концентрационном интервале: движением дефектов, образующихся в момент ФП из ПЭ фазы в низкосимметричную фазу (при повышенных температурах), движением кластеров последней, возникающих в глубине ПЭ фазы, движением вакансий, образующихся при восстановлении ионов с переменной валентностью (в основном, Ti). Все перечисленные факторы могут также участвовать в формировании межслоевой поляризации по типу Максвелла - Вагнера.

4.2 Необратимое смещение температуры антисегнетоэлектрического фазового перехода керамических твердых растворов системы $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ ($0.02 \leq x \leq 0.05$)

Образцы для исследования получали двумя независимыми способами. В первом случае – по обычной керамической технологии путём двухстадийного твердофазного синтеза при $T_1 = T_2 = 870^\circ\text{C}$ и $\tau_1 = \tau_2 = 7$ часов с промежуточным помолом, гранулированием порошков и спеканием при $T_{cn} = 1220...1240^\circ\text{C}$, в зависимости от состава, $\tau_{cn} = 3$ часа. Во втором способе так же, как и в первом, использованы те же этапы обычной керамической технологии. Но, кроме того, для получения необходимой прочности образцов при спекании использовались стекла системы $0,4\text{Pb}-(0,6-x)\text{BrO}_3-x\text{GeO}_2$ с высоким содержанием оксида свинца. Рентгеноструктурные исследования показали, что при комнатной температуре полученная керамика имеет перовскитовую структуру с псевдомоноклинным искажением прототипической ячейки. Истинная симметрия орторомбическая с параметрами: $a = 5,78$, $b = 11,730$ и $c = 8,203$ Å, посторонних примесей не обнаружено.

Температурные зависимости пиротоков в динамическом $i_{dyn}(T)$ и квазистатическом $i_{st.}(T)$ режимах измерения синхронно регистрировались для каждого образца. Параллельно фиксировались температурные зависимости относительной диэлектрической проницаемости $\varepsilon(T) = \varepsilon_{33}^T / \varepsilon_0$, где ε_{33}^T -

диэлектрическая проницаемость поляризованного образца, а ϵ_0 – проницаемость вакуума, измерителем иммитанса Е7-20. Протоколирование информации, её обработка и управление программатором- регулятором температуры выполнялись с помощью персонального компьютера, оснащенного системой сбора данных и программным обеспечением "L-CARD".

На рисунке 4.8, а приведены типичные для поляризованных образцов PZT с $x = 0,02$ температурные зависимости $\epsilon(T)$, $i_{st.}(T)$ и $i_{dyn.}(T)$ в циклах "нагрев-охлаждение". Кривые 1, 2 иллюстрируют поведение $\epsilon(T)$ при нагреве (*heating*) и охлаждении (*cooling*), кривая 3 – $i_{dyn.}(T)$ и кривая 4 – $i_{st.}(T)$ при нагреве, 5, 6 – соответственно, те же зависимости при охлаждении в относительных единицах (*rel.un.*). Для удобства анализа рисунка, аномальные изменения $\epsilon(T)$, $i_{st.}(T)$ и $i_{dyn.}(T)$ выделены пунктирными линиями на температурной шкале. Здесь T_{1mh} , T_{1mc} температуры АСЭ↔СЭ ФП при нагреве и охлаждении, а T_{2mh} , T_{2mc} – температуры ФП в параэлектрическое состояние и обратно в сегнетофазу, соответственно, по данным $\epsilon(T)$.

На рисунке 4.8, б приведены аналогичные тем, что на рисунке 4.8, а зависимости для повторно поляризованных после отжига образцов PZT с $x = 0,02$. Совместное рассмотрение рисунков позволяет отметить их общие основные особенности и различия. При нагревании $\epsilon(T)$ испытывает ступенчатый подъем в области T_{1mh} , который сопровождается появлением максимумов $i_{st.}(T)$ и $i_{dyn.}(T)$, что свидетельствует о возникновении в образце остаточной поляризованности.

Дальнейший нагрев до температуры Кюри (T_{2mh}) демонстрирует пик $\epsilon(T)$ и максимумы $i_{st.}(T)$ и $i_{dyn.}(T)$, которые спадают до нуля при $T > T_{2mh}$, указывая на исчезновение остаточной сегнетоэлектрической поляризованности. При охлаждении, под действием внутреннего поля смещения, остаточная поляризованность вновь индуцируется и исчезает при переходе через T_{1mc} в антисегнетоэлектрическое состояние. Основным отличием рисунка 4.8, а и рисунка 4.8, б является увеличение T_{1mc} на 10°C после 2-часового отжига при 450°C для повторно поляризованных образцов.

Дальнейшие опыты проведения закалки при температурах до 650°C приводят

к дополнительному увеличению T_{lmc} на 2...4 °C, регистрируемому на зависимостях $\varepsilon(T)$.

Результаты аналогичных исследований для керамики с $x = 0,03$; 0,04 и 0,05 (рисунок 4.9): зависимости T_{2mh} – кривая 1; T_{lmc} – 2 и T_{lmc} – 3 от концентрационного содержания x для образцов до отжига. Кривая 4 (T_{lmc}) характеризует увеличение температурного интервала существования антисегнетоэлектрической фазы в образцах керамики этих составов после отжига. Из рисунка видно, что изменения положения T_{lmc} на температурной шкале в результате отжига увеличиваются с повышением концентрации x . Следует отметить, что многократное (более 10 циклов) термоциклирование от $T_{комн.}$ до $T_{2mh} + 50^\circ\text{C}$ не изменяет на температурной шкале положения T_{lmc} , соответствующей образцам до и после отжига.

Исследованиям механизма перехода из АЭС в СЭ состояние в ТР PZT с различными добавками посвящено большое количество работ начиная с 1952 г. Для объяснения полученного эффекта – стабилизации антисегнетоэлектрического состояния в бинарной системе PZT за счет длительного термостатирования при $T > 450^\circ\text{C}$ последовательно рассмотрим некоторые из них. Согласно [270] в PZT на основе структурных исследований методом упругого рассеяния нейтронов, дериватографического анализа и измерений температурной зависимости удельной электропроводности образцов, основными стимуляторами АСЭ↔СЭ ФП являются полярные кластеры, образованные ячейками $PbTiO_3$ и статически распределенные в матрице $PbZrO_3$, а не случайные дефекты. В работе [271] была проведена проверка этого предположения путем повышения концентрации точечных дефектов с помощью закалки при температурах от 350 до 750 °C. Температура АСЭ↔СЭ ФП определялась оптическим методом и было установлено её смещение на 4 °C в сторону низких температур при охлаждении после закалки при 350 °C. Повышение температуры закалки до 650 °C увеличило это смещение до 10 °C. По мнению авторов [271] рост концентрации точечных дефектов приводит к увеличению интервала температур существования СЭ фазы за счет повышения количества сегнетоэлектрических кластеров, стабилизированных полями дипольных моментов этих дефектов.

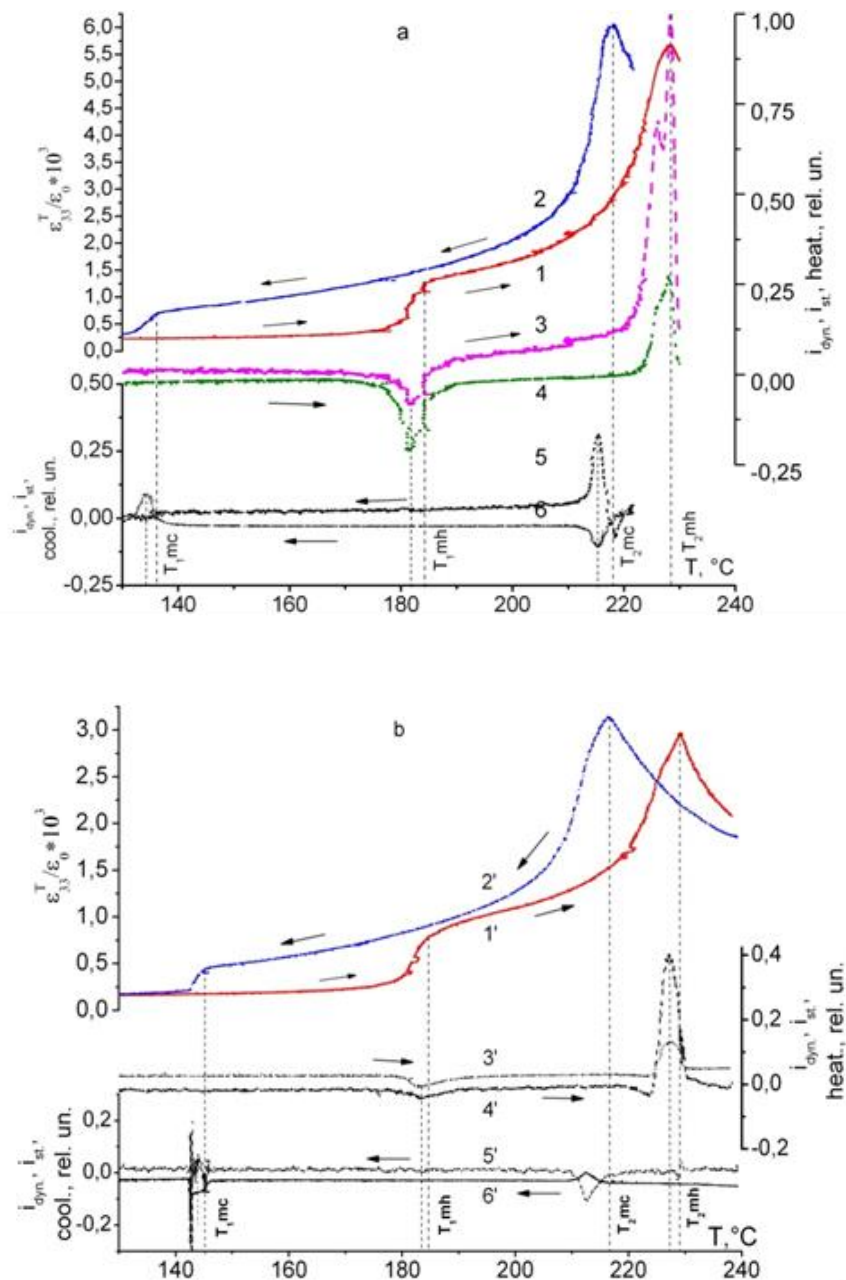


Рисунок 4.8 – Зависимости от температуры следующих параметров: ε , измеренная в режиме нагрева (1) и охлаждения (2); i_{st} . (3), i_{dyn} . (4), измеренные в режиме нагрева; i_{st} . (5), i_{dyn} . (6), измеренные в режиме охлаждения до отжига (а) и после отжига (б). T_{lmh} , T_{lmc} – температуры АСЭ↔СЭ ФП при нагреве и охлаждении, T_{2mh} , T_{2mc} – температуры ФП в парафазу и обратно при нагревании и охлаждении по данным исследования ε для образцов с $x = 0,02$.

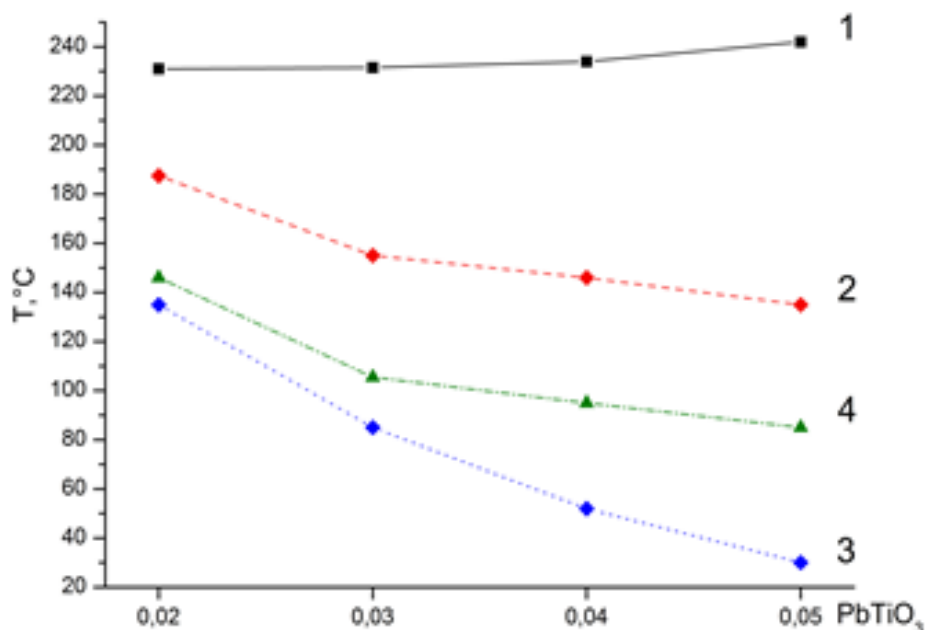


Рисунок 4.9 – Зависимости T_{2mh} , T_{1mh} и T_{1mc} (кривые 1-3, соответственно) от концентрации PbTiO_3 в системе до отжига и T_{1mc} (4) – после отжига.

Исследования мезоскопических неоднородностей в системе твердых растворов на основе $\text{Pb}_{0,85}(\text{Li}_{1/2}\text{La}_{1/2})_{0,15} - (\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y)\text{O}_3$ рентгеновским методом с помощью съемки дебаеграмм в отфильтрованном $\text{CrK}\alpha$ -излучении, для поляризованных, а затем отоженных образцов были проведены в [272]. Установлено, что в процессе отжига нарушения кристаллографического дальнего порядка имеют мезоскопический масштаб и порождают появление групп ионов в виде прослоек элементов бинарных оксидов ZrO_2 и TiO_2 , когерентно вкрапленных в кристаллическую структуру матричной фазы.

Наши исследования на 2-х независимо приготовленных партиях образцов установили следующее. Каждый из исследованных образцов до отжига прошел одинаковый термодинамический путь, соответствующий: 1 – охлаждение от $T_{\text{сп.}}$ до $T_{\text{комн.}}$; 2 – двукратный нагрев до 700°C и последующее охлаждение до $T_{\text{комн.}}$ при вжигании электродов из азотнокислого серебра. В результате такой термообработки образцы независимых партий приобрели температуры T_{1mh} в соответствии с рисунком 4.9 (кривая 3). По данным $\varepsilon(T)$ T_{1mc} не зависит от поляризации либо полной деполяризации образцов при нагревании до $T \leq 400^\circ\text{C}$. Термостатирование при $T \geq 450^\circ\text{C}$ необратимо смещает T_{1mc} в соответствии с рисунком 4.9, кривая 4.

Последующая закалка приводит только к дальнейшему увеличению T_{lmc} . По-видимому, такое термическое воздействие приводит к уменьшению количества кластеров $PbTiO_3$ [270] за счет порождения групп ионов в виде прослоек элементов бинарных оксидов ZrO_2 и TiO_2 , когерентно вкрапленных в кристаллическую матричную фазу [272]. Для проверки этого предположения необходимо провести специальное рентгеноструктурное исследование.

Проведенные исследования позволяют сформулировать *третье* научное положение, выносимое на защиту:

3. Термостатирование при температурах $T \geq 720$ К в течение 120 минут образцов сегнетокерамики системы $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ с содержанием $PbTiO_3$ от 2 до 5 мол. % необратимо увеличивает температуры фазового перехода сегнетоэлектрик $\leftrightarrow$ антисегнетоэлектрик, что связано с кластеризацией их структуры, в том числе, за счет уменьшения количества кластеров со структурой $PbTiO_3$, когерентно вкрапленных в матричную фазу, возникающих при приготовлении образцов.

4.3 Пироэффект и дисперсионное поведение диэлектрической проницаемости твердых растворов системы $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ в её морфотропной области

В этом подразделе приводятся результаты изучения пироэлектрических и диэлектрических свойств керамик ТР ЦТС, анализ которых осуществляется с позиций их реальной структуры. Актуальность таких исследований обусловлена и тем, что современные высокоэффективные сегнетопьезоматериалы на основе системы ЦТС изготавливаются в подавляющем большинстве случаев в виде керамик – объектов сложного иерархического строения, сочетающих различные типы несовершенств.

Образцы для исследования получали по обычной керамической технологии из окислов: PbO – "осч"; TiO_2 – "осч" и ZrO_2 – "осч". Диски диаметром 10 мм, толщиной 1 мм с электродами из вожжённого серебра поляризовали в постоянном поле $E = (5...7) \cdot 10^6$ В·м⁻¹ при $T \sim 140^\circ\text{C}$ в течение 40 минут с последующим охлаждением до 80°C . Регистрацию $i_d(T)$ проводили на частоте 6,5 Гц

синусоидальной модуляцией потока ИК излучения, а $i_{st.}(T)$ при нагреве и охлаждении с линейной скоростью от 0,03 до 0,1 К·с⁻¹, синхронно для каждого образца. Параллельно определялись температурные зависимости относительной диэлектрической проницаемости $\varepsilon(T)$ ($\varepsilon(T) = \varepsilon^{33}/\varepsilon_0$, где ε^{33} - диэлектрическая проницаемость поляризованного образца, а ε_0 - проницаемость вакуума) измерителем иммитанса Е7-20. Методика исследования также включала в себя термоциклирование образцов по схеме: нагрев от $T_{комн.}$ до $T_1 \rightarrow$ стабилизация T_1 во времени $t_1 \rightarrow$ охлаждение до $T_2 < T_1 \rightarrow$ стабилизация T_2 в течение t_2 . Каждый последующий цикл сопровождался повышением T_1 до значений, не разрушающих поляризованное состояние.

На температурной зависимости $i_d.(T)$ для образцов $PbZr_{0,63}Ti_{0,37}O_3$, характеризующая все этапы термически индуцированных фазовых переходов (ФП) $R3c \rightarrow R3m \rightarrow P4mm$ для данной концентрации x , определенных в работе [113] рентгеновскими исследованиями (рисунок 4.10) границы ФП обозначены пунктирными линиями, зафиксированными на максимумах $i_d.(T)$. На зависимостях $\varepsilon(T)$ и $i_{st.}(T)$ аномалий не обнаружено.

С целью определения повторяемости полученных результатов проводилось неоднократное термоциклирование с фиксацией температуры выбираемого изотермического разреза на время от 5 до 10 мин. На фрагментах процесса термоциклирования образца с $x = 0,37$ с регистрацией $i_{кв.}(T)$ и $i_d.(T)$ (рисунок 4.11, а) при нагреве и охлаждении $i_d.(T)$ обнаруживает устойчивые минимумы при $T \sim 180^\circ\text{C}$, а при достижении участка $T \sim 250^\circ\text{C}$ медленно релаксирует с уменьшением амплитуды, $i_{st.}(T)$ увеличивается с ростом T , при $T \sim const$ инвертирует знак в течение 5 минут и за 30 минут достигает максимального значения, по модулю в 1,5 раза превышающего первоначальное. И если уменьшение $i_d.(T)$ со временем при $T \sim const$ обусловлено деполяризацией, то поведение $i_{st.}(T)$ нельзя связать только с пирозэффектом сегнетоэлектрической поляризованности образца. В то время, как рисунок 4.11, б демонстрирует исчезновение динамической пироактивности при $T = 380^\circ\text{C}$ и её восстановление при охлаждении.

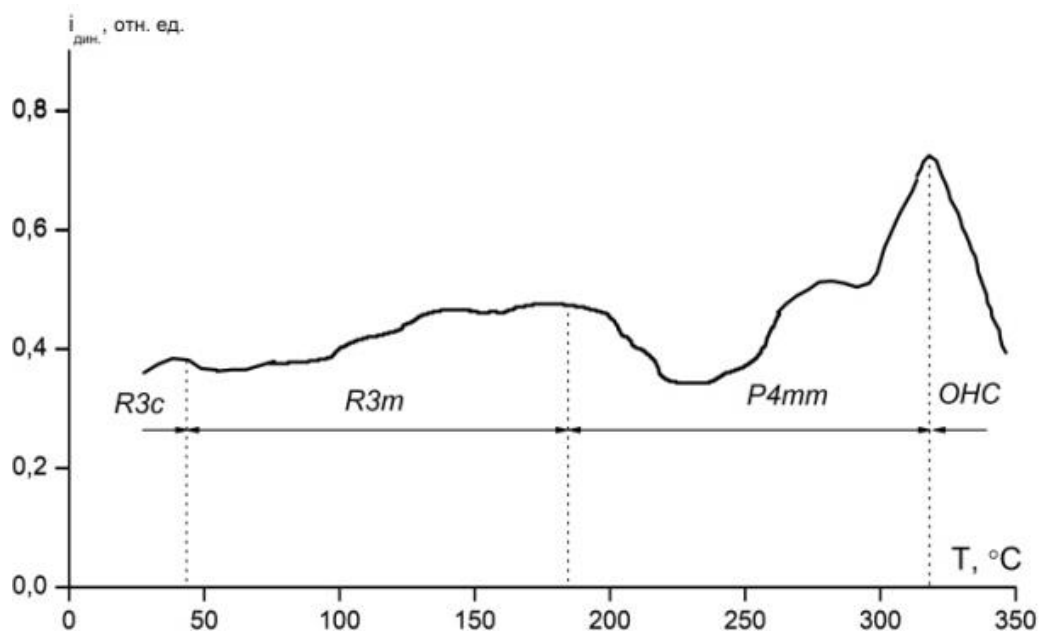


Рисунок 4.10 – Температурная зависимость $i_d(T)$ для образцов $\text{PbZr}_{0.63}\text{Ti}_{0.37}\text{O}_3$.

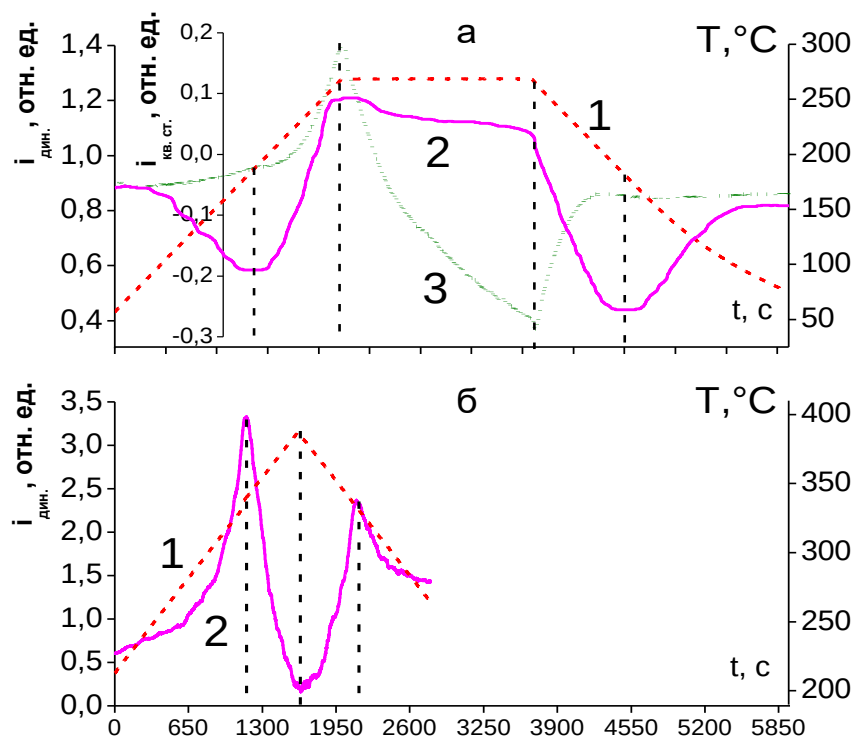


Рисунок 4.11 – График изменения температуры $T(t)$ - 1, $i_d(t, T)$ - 2, $i_{st}(T)$ - 3 при термоциклировании образца с $x = 0,37$ до $T = 250^{\circ}\text{C}$ - а и $T = 380^{\circ}\text{C}$ - б.

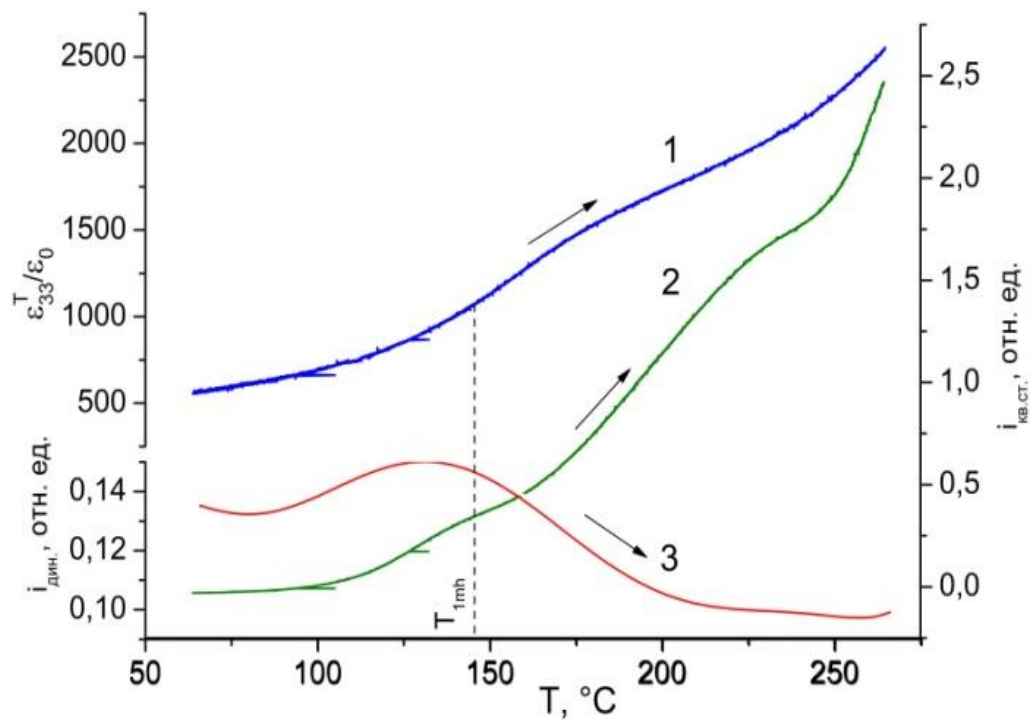


Рисунок 4.12 – Температурные зависимости $\varepsilon(T)$ – 1, $i_{st}(T)$ – 2 и $i_d(T)$ – 3 при нагревании образца $\text{PbZr}_{0,63}\text{Ti}_{0,37}\text{O}_3$, где T_{lmh} – температурный интервал проявления аномалий этих зависимостей.

Дополнительно были проведено исследование дисперсии относительной диэлектрической проницаемости образцов с повышением концентрации x , пример которого показан на рисунке 4.12 для образца $\text{PbZr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47}\text{O}_3$, где 1 – $\varepsilon(T)$, 2 – $i_{st}(T)$ и 3 – $i_d(T)$. Анализ этого примера показывает аномалии этих зависимостей в окрестности T_{lmh} , проявление которых будет обсуждено ниже.

Согласно [124] ФД по данным рентгеноструктурного анализа ТР бинарной системы $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$, образцы которой исследованы здесь, имеет вид, представленный на рисунке 4.13. Во всех ТР при повышении температуры от комнатной до некоторой определенной (своей для каждого ТР) температуры T_L искажения некубических (Rh, T) ячеек, характерные для $T < T_{L0}$, уменьшаются ($c/a - 1 \rightarrow 0$; $\alpha \rightarrow 90^\circ$) и ячейки при $T = T_L$ становятся практически кубическими (C) (дифракционные отражения близки к одиночным, без расщеплений, свойственных низкосимметричным фазам). Но максимумы $\varepsilon/\varepsilon_0$ при этой температуре не достигаются.

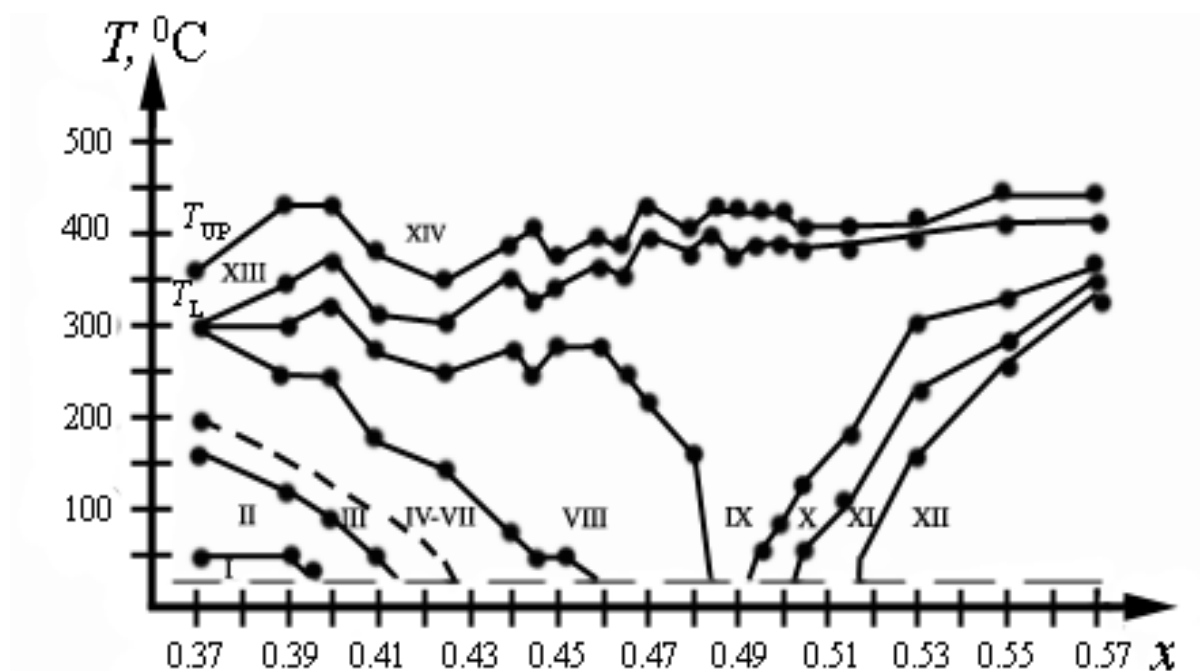


Рисунок 4.13 – Фазовая x - T -диаграмма системы в исследуемом интервале концентраций компонентов. Обозначение фаз:

I: Rh ₁	VI: Rh ₃ +PSC ₁	XI: T ₁ +T ₂
II: Rh ₁ +Rh ₂	VII: Rh ₃ +PSC ₁ +PSC ₂	XII: T ₂
III: Rh ₂	VIII: Rh ₃ +PSC ₁ +PSC ₂ +T ₁	XIII: ISR
IV: Rh ₂ +Rh ₃	IX: PSC ₂ +T ₁	XIV: C
V: Rh ₃	X: T ₁	

При повышенных температурах перед температурой Кюри рентгеновскими исследованиями была выявлена область, в которой четко не определялись параметры кристаллической решетки, в результате чего её называли областью нечеткой симметрии. На рисунке 4.14 приведена зависимость ширины этой области от концентрации x . Рассмотрение данных [124], приведенных на рисунках 4.15 и 4.14, показывает, что для ТР бинарной системы ЦТС для $0,37 \leq x \leq 0,57$ на изотермических сечениях области ромбоэдрически (P_3) – тетрагонального (Т) ФП содержатся две промежуточные фазы, классифицированные (в силу слабых расщеплений линий) как псевдокубические (ПСК₁ и ПСК₂), а также область с нечеткой симметрией, границы которой сближаются с увеличением x . В результате на изотермических сечениях для $0,37 \leq x \leq 0,51$ могут существовать отдельно и сосуществовать области с различными фазовыми состояниями кристаллической решетки ЦТС.

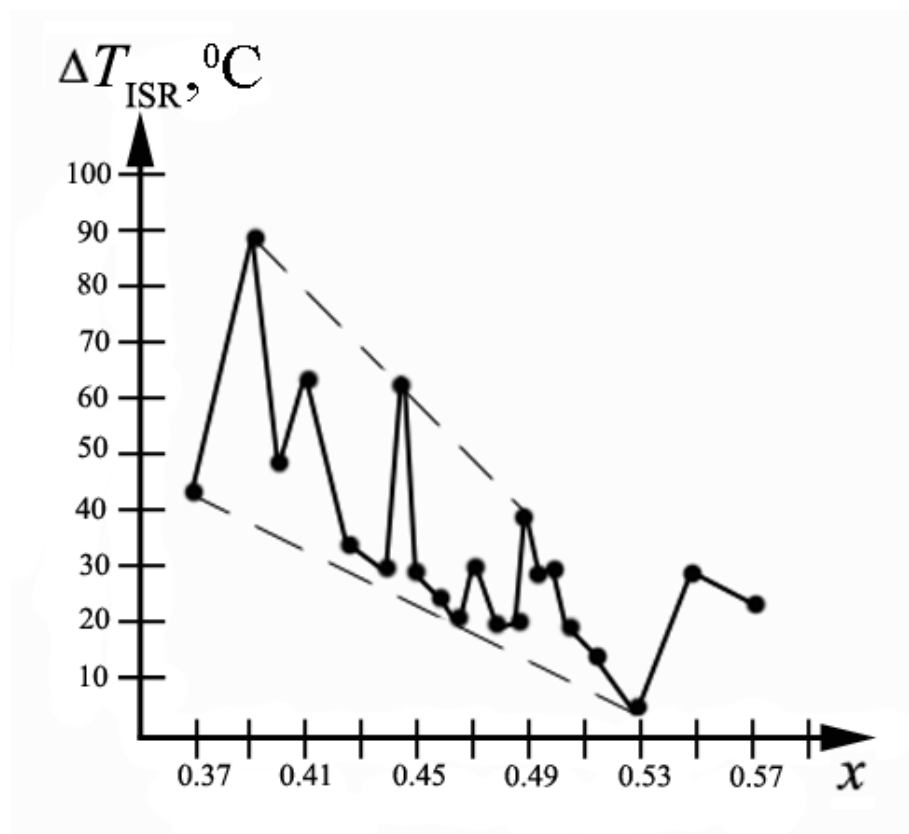


Рисунок 4.14 – Зависимость ширины области нечёткой симметрии, ΔT_{IRS} , от x .

Изменения температуры, а также термостатирование образцов будут приводить к нарушению существующего и установлению нового энергетического баланса в таких областях. Этот процесс значительно усложняется присутствием дефектов: точечных (вакансии), обусловленных гетерофазностью составов и переменной валентностью Ti, а также протяженных (плоскости кристаллографического сдвига, несовершенства, связанные с бесконечно адаптивной структурой TiO_2 , пространственная неоднородность керамик), особенно проявляющихся в областях фазовых превращений. Таким образом, зависимости $i_{st}(t, T)$ (рисунок 4.11, а), интегрирующие изменение всех видов поляризованности и термостимулированных токов, потребуют специальных методов для их расшифровки. Возможно, это будут более низкие ступени циклического нагрева и более длительные периоды термостатирования и так далее, но в рамках уже другого исследования. Зависимость $i_d(T)$ (рисунок 4.11, б) демонстрирует переход в ОНС. Его появление при охлаждении, по-видимому, индуцируется интегральным внутренним полем смещения.

Зависимости $\varepsilon(T)$, $i_d(T)$ и $i_{st}(T)$ четко иллюстрируют переход между фазовыми состояниями VIII в состояние IX в соответствии с ФД [124], (рисунок 4.12), либо $R3c \rightarrow P4mm$ для ФД [113]. Для $i_d(T)$ – ярко выраженный максимум, а для $\varepsilon(T)$ и $i_{st}(T)$ – это плавные ступенчатые изломы на кривых 1 и 2.

Уточнены по результатам детальных рентгеноструктурных исследований границы фазовых состояний и областей их сосуществования в Rh области системы в интервале концентраций $0.07 < x \leq 0.36$ и линия фазового перехода $R3c \rightarrow R3m$ по высокотемпературным измерениям частоты пьезоэлектрического резонанса радиальной моды колебаний поляризованных образцов, f_r .

Установлено, что температура $R3c \rightarrow R3m$ перехода увеличивается линейно с ростом x в однофазной области и уменьшается ступенчато на тех участках фазовой диаграммы ($x \geq 0.20$), где происходит периодическая смена фазовых состояний и областей их сосуществования. Показано, что точное рентгенографическое определение температур ФП $R3c \rightarrow R3m$ в ТР с $0.07 < x \leq 0.36$ неоднозначно из-за чрезвычайной пространственной неоднородности их структуры. Обнаружена высокотемпературная аномалия зависимостей $f_r(T)$ в интервале $0.08 \leq x \leq 0.12$. Проведено сопоставление полученных данных с результатами рентгеноструктурных исследований, сделано предположение о связи наблюдаемых явлений с переходом из двухфазной $R + Rh_1$ области в однофазную – Rh_1 . Построена полная фазовая x - T - диаграмма системы $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ ($T = 25\text{--}700$ °С, $0.00 \leq x \leq 1.00$) с учетом полученных результатов. Показано, что изменение глубины дисперсии диэлектрических спектров ТР с ростом x обусловлено особенностями фазовой картины и отмечена существенная роль дефектной (реальной) структуры ТР в их формировании. Термостатирование при $T > 450$ °С необратимо смещает T_{lmc} (рисунок 4.9, кривая 4). Последующая закалка приводит только к дальнейшему увеличению T_{lmc} . По-видимому, такое термическое воздействие приводит к уменьшению количества кластеров $PbTiO_3$ за счет порождения групп ионов в виде прослоек элементов бинарных оксидов ZrO_2 и TiO_2 , когерентно вкрапленных в кристаллическую матричную фазу.

Возможность уменьшения температурного гистерезиса $AC \leftrightarrow C$ ФП за счет

повышения T_{Imc} при целенаправленном выборе её значения на температурной шкале изменением концентрации x , имеет большие перспективы для создания высокочувствительных пиро- и пьезодатчиков, а также преобразователей тепловой и механической энергии в электрическую.

Исследование пирозффекта в динамическом и квазистатическом режимах измерения позволяет с высокой точностью по температуре определять в образцах сегнетоматериалов изотермические сечения, на которых происходят фазовые изменения и превращения, а также наблюдать релаксационные и другие физические явления ими обусловленные. Это существенно дополняет информацию о состоянии сегнетоэлектрической поляризованности, получаемой рентгеновскими методами.

Основные результаты, описанные в разделе 4, опубликованы нами в работах [A5, A24, A40, A59].

5 Фазовые состояния и электрофизические свойства твердых растворов многокомпонентной системы $\text{PbTiO}_3\text{--PbZrO}_3\text{--PbNb}_{2/3}\text{Mg}_{1/3}\text{O}_3\text{--PbGeO}_3$

Предварительные исследования [273] показали огромную перспективу многокомпонентных твердых растворов (ТР), основой которых выступали бинарные системы $(1-x)\text{PbZrO}_3\text{--}x\text{PbTiO}_3$ (ЦТС, PZT) и $(1-x)\text{PbNb}_{2/3}\text{Mg}_{1/3}\text{O}_3\text{--}x\text{PbTiO}_3$ (PMN-PT), среди которых были обнаружены составы по совокупности существенных признаков опережающие промышленные аналоги. Однако, неполнота информации о формировании кристаллической структуры и электрофизических свойств ТР данной системы, в том числе, при воздействии постоянных смещающих полей, побудила нас продолжить и развить эти исследования, введя в оборот новые разрезы. Настоящая работа является продолжением и развитием предпринятых ранее исследований.

Основные описанные ниже результаты наших исследований опубликованы нами в работах [A1, A3-A5, A7, A11, A14, A16, A20, A23, A26, A32 - A39, A41, A53, A55, A56].

5.1 Фазовые состояния и электрофизические свойства твердых растворов многокомпонентной системы $\text{PbTiO}_3\text{--PbZrO}_3\text{--PbNb}_{2/3}\text{Mg}_{1/3}\text{O}_3\text{--PbGeO}_3$ при комнатной температуре

На тетраэдре составы указанной в заголовке системы ТР с выделенными разрезами, расположенными в треугольнике Гиббса вдоль сторон (рисунок 5.1), соответствуют (рисунок 5.1) бинарным системам PZT (I, II разрезы, 5 и 15 мол % $\text{PbNb}_{2/3}\text{Mg}_{1/3}\text{O}_3$, соответственно), PMN-PT (III, IV разрезы, 5 и 15 мол %, PbZrO_3 соответственно) и постоянному отношению концентрации $\text{PbNb}_{2/3}\text{Mg}_{1/3}\text{O}_3$ и PbZrO_3 (V разрез). Результаты исследования ТР I, III, V разрезов были подробно описаны в [273]. Здесь представлены результаты наших исследований ТР II и IV разрезов системы.

Высокие $\rho_{\text{эксп}}$ керамических образцов ($\rho_{\text{эксп}} = 0.93\text{--}0.97 \rho_{\text{рентг}}$), а также отсутствие разброса значений $\rho_{\text{эксп.}}$ между дисками, вырезанными из средних

частей столбиков, и воспроизведение интегральной плотности говорит о достаточно высокой однородности исследуемых объектов.

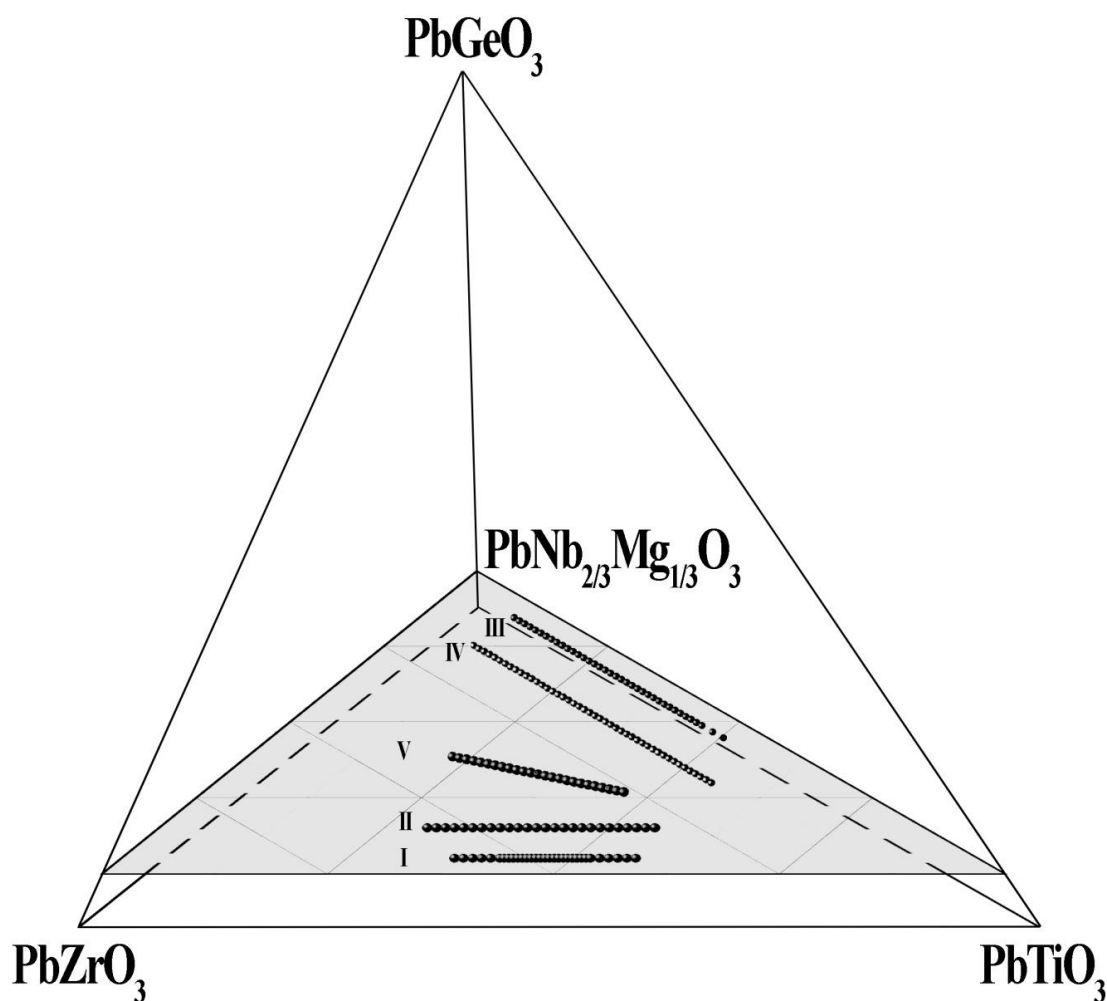


Рисунок 5.1 – Тетраэдр составов системы PZT-PMN с выделенными разрезами.

Рентгенофазовый анализ ТР показал отсутствие примесей во всех образцах, за исключением двух ТР II разреза с $x = 0.35$ и 0.36 , которые содержали небольшое количество ZrO_2 (относительная интенсивность сильной линии, $I_{отн} = 7$). Это дает основание считать полученные нами экспериментальные результаты достоверными и надежными.

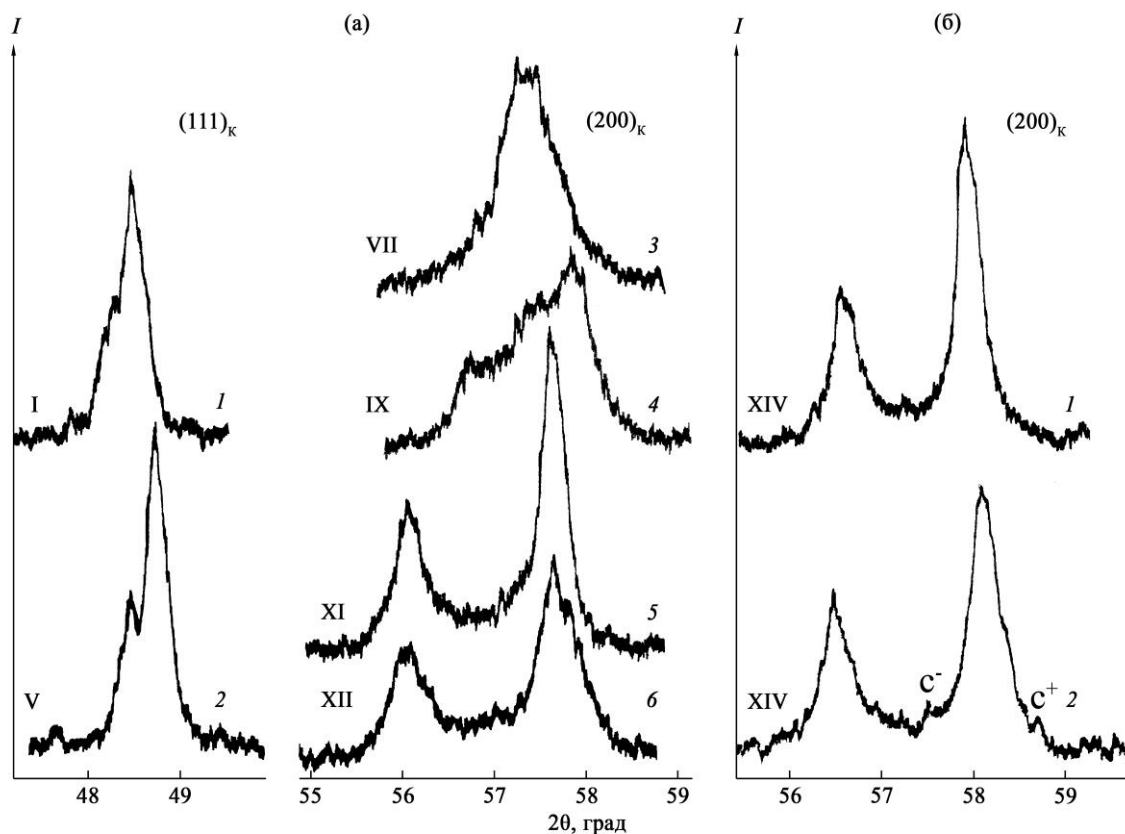


Рисунок 5.2 – Фрагменты дифрактограмм: (а) дифракционные отражения $(111)_\kappa$ в Рэ фазе и $(200)_\kappa$ в Т фазе ТР II разреза системы PZT-PMN с $x=0.30$ (1), 0.38 (2), 0.41 (3), 0.43 (4), 0.49 (5), 0.51 (6); (б) дифракционные отражения $(200)_\kappa$ ТР IV разреза системы с $x=0.48$ (1), 0.53 (2). Обозначения на рисунке: c^- и c^+ – сателлиты со стороны, соответственно, меньших и больших углов 2θ , относительно основного пика; римские цифры – области, отличающиеся фазовым составом, расшифровка которых приведена в подписи к рисункам 3, 4.

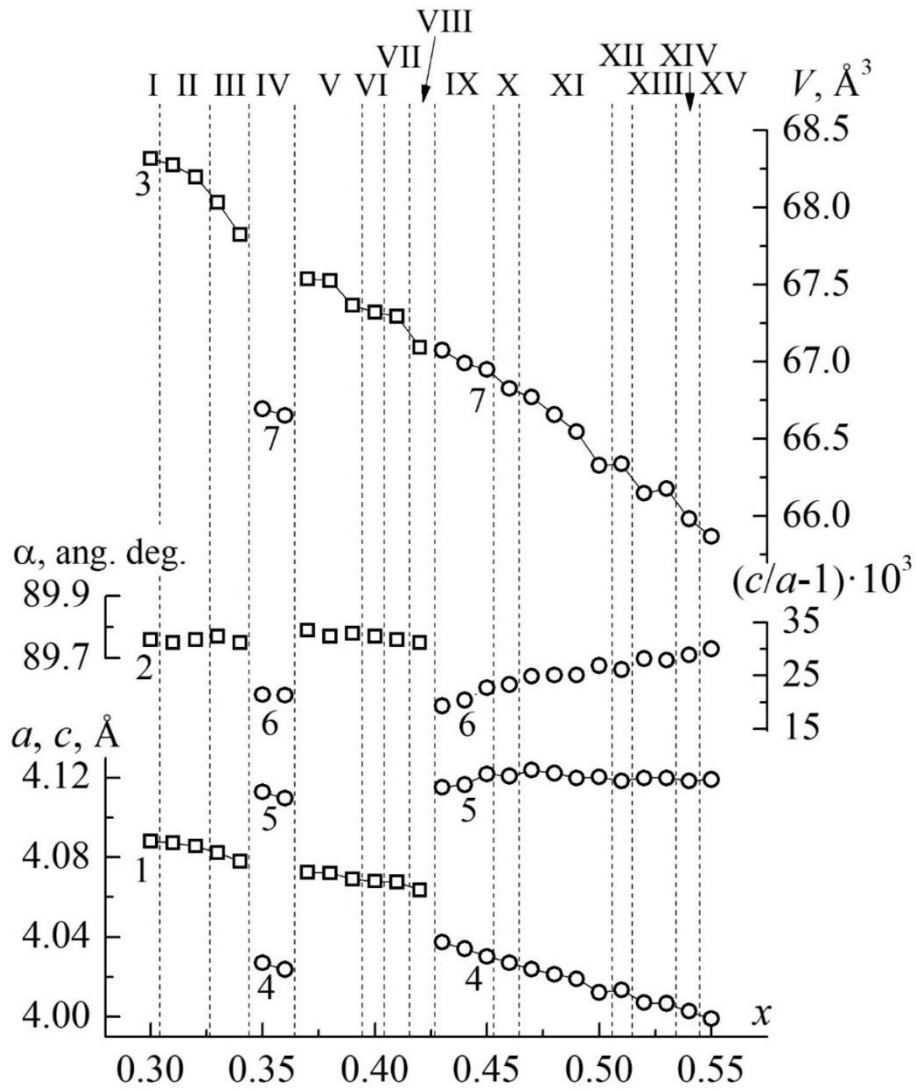


Рисунок 5.3 – Зависимости структурных характеристик ТР II разреза системы PZT-PMN от содержания PbTiO_3 . Римскими цифрами обозначены области, отличающиеся фазовым составом, нижние индексы обозначают последовательность появления фаз.

Обозначения на кривых: 1- a_{Pz} , 2- угол α , 3- V_{Pz} , 4- a_{T} , 5- c_{T} , 6- $(c/a-1) \cdot 10^3$, 7- V_{T} .

Локализация фаз – I: $\text{P}\alpha_1 + \text{P}\alpha_2$ ($x \leq 0.30$), II: $\text{P}\alpha_2$ ($0.30 < x \leq 0.32$), III: $\text{P}\alpha_2 + \text{P}\alpha_3$ ($0.32 < x \leq 0.34$), IV: $\text{T} + \text{Пск}_{1,2}$ ($0.34 < x \leq 0.36$), V: $\text{P}\alpha_3$ ($0.36 < x \leq 0.39$), VI: $\text{P}\alpha_3 + \text{Пск}_1$ ($0.39 < x \leq 0.40$), VII: $\text{P}\alpha_3 + \text{Пск}_1 + \text{Пск}_2$ ($0.40 < x \leq 0.41$), VIII: $\text{P}\alpha_3 + \text{Пск}_1 + \text{Пск}_2 + \text{T}_1$ ($0.41 < x \leq 0.42$), IX: $\text{T}_1 + \text{Пск}_1 + \text{Пск}_2$ ($0.42 < x \leq 0.45$), X: $\text{T}_1 + \text{Пск}_2$ ($0.45 < x \leq 0.46$), XI: T_1 ($0.46 < x \leq 0.50$), XII: $\text{T}_1 + \text{T}_2$ ($0.50 < x \leq 0.51$), XIII: T_2 ($0.51 < x \leq 0.53$), XIV: $\text{T}_2 + \text{T}_3$ ($0.53 < x \leq 0.54$), XV: T_3 ($0.54 < x \leq 0.55$).

Рентгенографически было показано, что так же, как в системах ЦТС [123, 124], PMN-PT [274] и в ТР I, III и V разрезов исследуемой системы [273], в ТР II и IV разрезов существуют области фазовых состояний (ФС) – ТР с ромбоэдрической (Рэ) или тетрагональной (Т) симметрией, области их сосуществования (ОСФС) – две Рэ или Т фазы с близкими параметрами ячейки, и МО (фазовое состояние – область на фазовой диаграмме внутри существования одной фазы, в которой имеет место качественное и количественное различие в поведении кристаллографических параметров). На рисунок 5.2, а представлены фрагменты рентгенограмм, включающие рентгеновские линии $(111)_k$ и $(200)_k$, ТР II разреза, характерные для перечисленных областей.

Поскольку II разрез расположен на треугольнике Гиббса параллельно стороне, соответствующей системе ЦТС, Рэ→Т переход в нем происходит через промежуточные фазы, аналогично тому, как это имеет место в бинарной системе. Симметрию промежуточных фаз из-за большой ширины и наложения рентгеновских линий в МО однозначно определить не удалось, поэтому мы идентифицировали их как псевдокубические (по данным [274] в бинарной системе одна из них является моноклинной).

На рисунке 5.3 приведены зависимости параметров и объема перовскитной ячейки ТР II разреза от x , штриховыми линиями выделены 15 областей, обозначенных римскими цифрами, отличающихся фазовым составом (расшифровка фаз дана в подписи к рисунку). На рисунке видно, что ТР с $x = 0.35$ и 0.36 имеют Т искажение кубической ячейки и вклиниваются в Рэ область фазовой диаграммы. Это не является морфотропным фазовым переходом (МФП), а объясняется неполным растворением оксида циркония, в результате чего концентрация титана в этих ТР значительно выше, чем задано стехиометрией. Характер зависимостей параметров и объема ячейки от x соответствует тому, что наблюдалось в бинарной системе ЦТС и в ТР I разреза системы PZT-PMN. Существенным отличием является сдвиг МО в сторону меньшего содержания Ti и увеличение её ширины.

Таблица 5.1 – Положение и ширина морфотропной области в бинарных PZT, PMN-PT и в I–V разрезах системы PZT-PMN

	PZT [124]	PZT-PMN-PT I разрез [273]	PZT-PMN-PT II разрез	PMN-PT [256]	PZT-PMN-PT III разрез [273]	PZT-PMN IV разрез	PZT-PMN-PT V разрез [273]
МО	0.45÷0.49	0.425÷0.47	0.39÷0.45	0.29÷0.43	0.27÷0.42	0.26÷0.47	0.35÷0.42
Δx	0.04	0.045	0.06	0.14	0.15	0.21	0.07

В таблице 5.1 приведены положение и ширина МО в бинарной системе ЦТС [124], в первом [273] и во втором разрезах системы PZT-PMN. Из таблицы видно, что добавление к системе ЦТС 5 мол.% PMN незначительно увеличивает ширину МО и сдвигает её на 2.5 мол % в сторону PbZrO_3 .

Введение 15 мол % PMN смещает МО на 6 мол % в сторону PbZrO_3 и увеличивает её ширину в полтора раза. В IV разрезе системы PZT-PMN также выделены 15 концентрационных областей, отличающихся фазовым составом. В Рэ фазе ТР характеризуются малым искажением кубической перовскитной ячейки, вследствие чего рентгеновские линии имеют очень слабое расщепление. Кроме того, на рентгенограммах образцов из ОСФС и МО присутствует сильное диффузное рассеяние, поэтому разделение на области с различным фазовым составом проводилось с учётом изменения как профилей дифракционных отражений, так и полуширины одиночных рентгеновских линий 200 в Рэ фазе и 111 в Т фазе, приведенных на рисунке 5.4, где представлены зависимости параметров и объема перовскитной ячейки (V) ТР IV разреза от x , штриховыми линиями выделены границы областей, отличающихся фазовым составом (расшифровка фаз дана в подписи к рисунку). Интервал $0.47 < x \leq 0.55$ соответствует однофазному состоянию T_3 , однако, нехарактерное для него постоянство объема ячейки при $0.47 < x \leq 0.53$ (область XIV) позволило нам разделить его на две части. Ступенчатый характер зависимости $V(x)$ с большим количеством участков постоянства V обусловлен насыщенностью фазовой диаграммы межфазными границами, вблизи которых обычно имеет место «инвариный» эффект. Последний, наблюдаемый в обл. XIV, говорит о том, что здесь также происходит структурная перестройка.

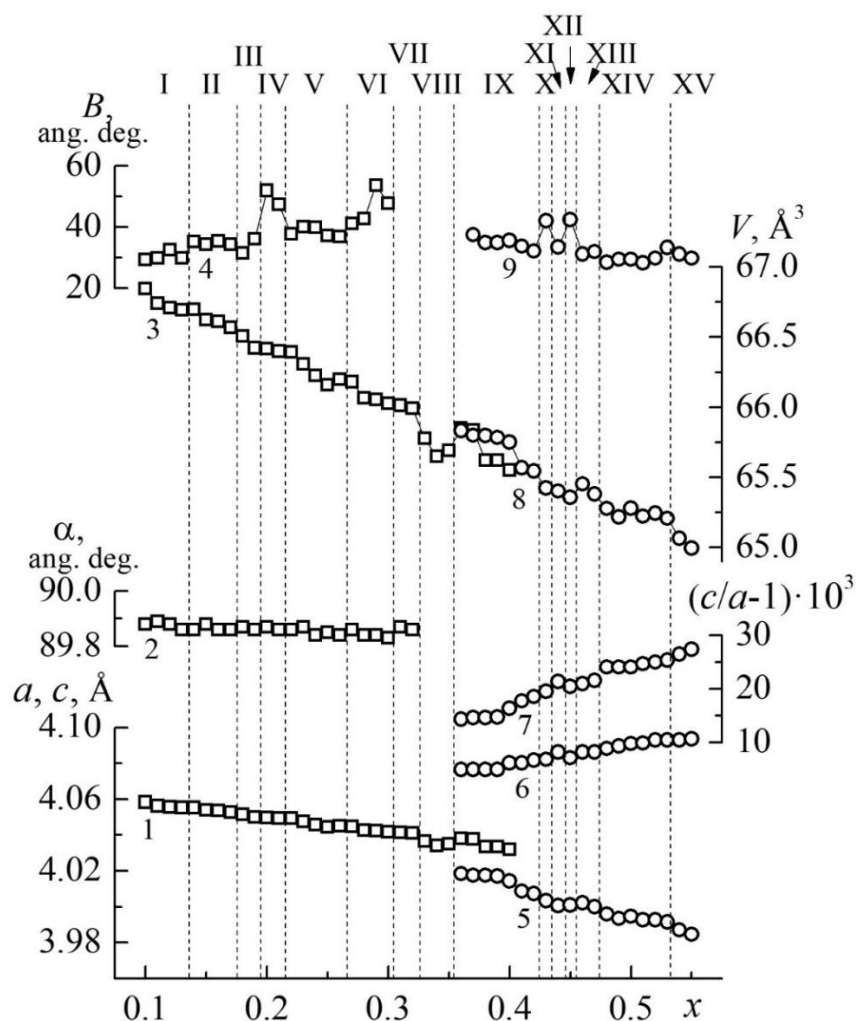


Рисунок 5.4 – Зависимости структурных характеристик ТР IV разреза системы PZT-PMN от содержания PbTiO_3 . Римскими цифрами обозначены области, отличающиеся фазовым составом, нижние индексы обозначают последовательность появления фаз.

Обозначения на кривых (б): 1- a_{P} , 2- угол α , 3- V_{P} , 4- B_{200} , 5- a_{T} , 6- c_{T} , 7- $(c/a-1) \cdot 10^3$, 8- V_{T} , 9- B_{111} . Локализация фаз – I: $\text{P}\alpha_1$ ($0.1 \leq x \leq 0.13$), II: $\text{P}\alpha_1 + \text{P}\alpha_2$ ($0.13 < x \leq 0.17$), III: $\text{P}\alpha_2$ ($0.17 < x \leq 0.19$), IV: $\text{P}\alpha_2 + \text{P}\alpha_3$ ($0.19 < x \leq 0.22$), V: $\text{P}\alpha_3$ ($0.22 < x \leq 0.25$), VI: $\text{P}\alpha_3 + \text{Пск}_1$ ($0.25 < x \leq 0.30$), VII: $\text{P}\alpha_3 + \text{Пск}_1 + \text{Пск}_2$ ($0.30 < x \leq 0.32$), VIII: $\text{P}\alpha_3 + \text{Пск}_1 + \text{Пск}_2 + \text{T}_1$ ($0.32 < x \leq 0.35$), IX: $\text{T}_1 + \text{P}\alpha_3 + \text{Пск}_2$ ($0.35 < x \leq 0.42$), X: $\text{T}_1 + \text{T}_2 + \text{Пск}_2$ ($0.42 < x \leq 0.43$), XI: $\text{T}_2 + \text{Пск}_2$ ($0.43 < x \leq 0.44$), XII: $\text{T}_2 + \text{T}_3 + \text{Пск}_2$ ($0.44 < x \leq 0.45$), XIII: $\text{T}_3 + \text{Пск}_2$ ($0.45 < x \leq 0.47$), XIV: T_3 ($0.47 < x \leq 0.53$), XV: T_3 ($0.53 < x \leq 0.55$).

Присутствие сателлитов, симметрично расположенных рядом с отражением 200 ТР с $x = 0.53$, крайнего справа в этой области (рисунок 5.2, б), позволяет предположить, что эта перестройка может быть связана с образованием модулированной структуры в результате появления упорядоченных областей и распределения их во всем объеме кристаллитов. Длина волны модуляции, Λ , в направлении $[100]$, рассчитанная по положению сателлита относительно основного пика $[275]$, равна $\approx 240 \text{ \AA}$, что составляет 60 ячеек. Отличие фазовой диаграммы ТР IV разреза от бинарной системы PMN-PT и ТР I разреза состоит в сдвиге МО в сторону уменьшения x и существенном её расширении (см. табл. 5.1).

На концентрационных зависимостях электрофизических характеристик ТР II и IV разрезов (рисунки 5.5 и 5.6) видно, что экстремальные значения параметров реализуются при переходах из одной фазы в другую. Максимальные значения основных характеристик $\varepsilon/\varepsilon_0$, $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$, K_p , $|d_{31}|$ соответствуют МО. При переходе из одного фазового состояния в другое электрофизические параметры испытывают незначительные изменения («скачки», перегибы).

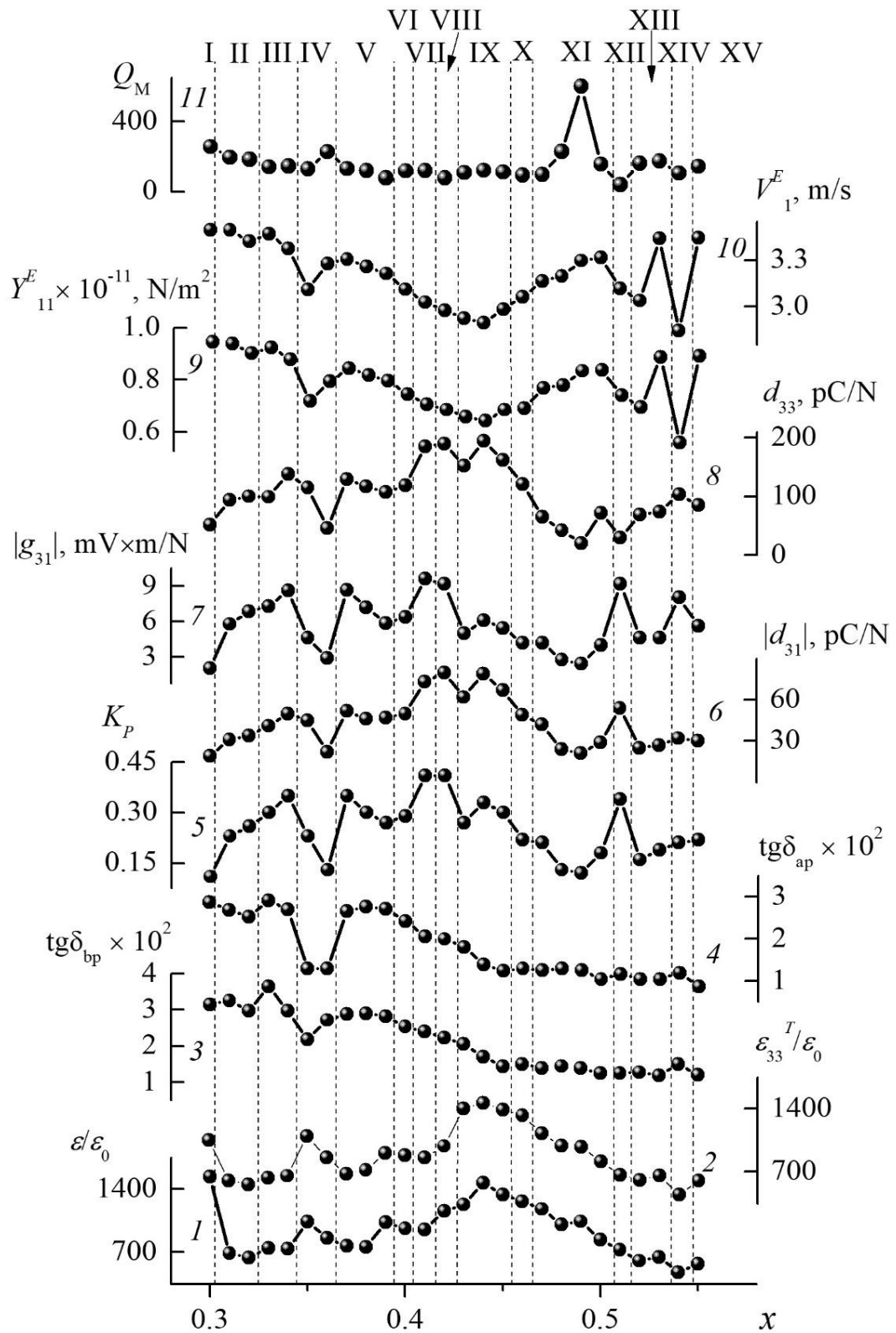


Рисунок 5.5 – Зависимости электрофизических характеристик ТР II разреза системы PZT-PMN от содержания PbTiO_3 : $\varepsilon/\varepsilon_0$ (1), $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ (2), $\text{tg}\delta_{\text{дп}}$ (3), $\text{tg}\delta_{\text{мп}}$ (4), K_p (5), d_{31} (6), g_{31} (7), d_{33} (8), Y_{11}^E (9), V_1^E (10), Q_m (11). Расшифровка фаз, ФС, МО, ОСФС приведена в подписи к рисунку 5.3.

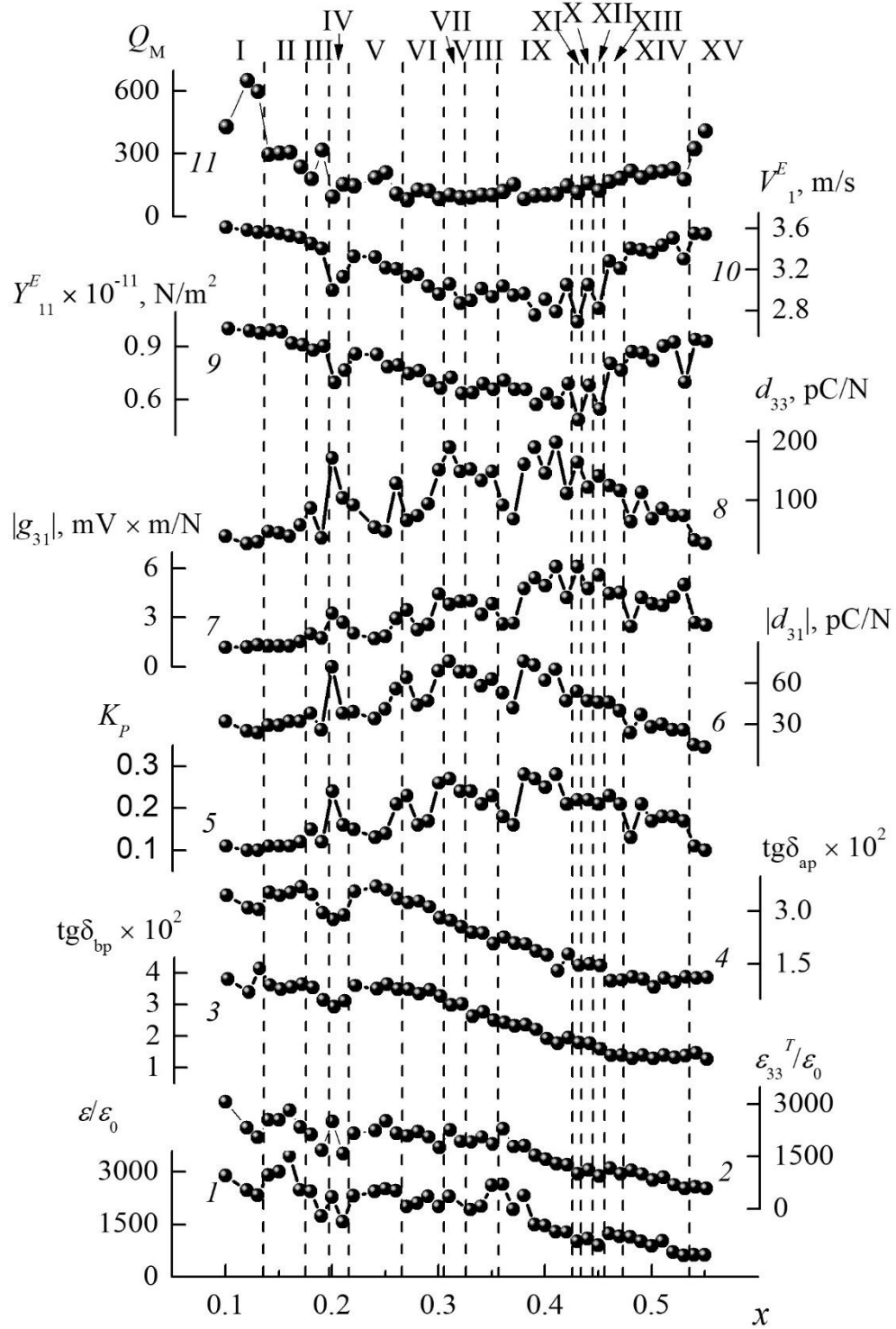


Рисунок 5.6 – Зависимости электрофизических характеристик IV разреза системы PZT-PMN от содержания PbTiO_3 : $\varepsilon/\varepsilon_0$ (1), $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ (2), $\text{tg}\delta_{\text{дп}}$ (3), $\text{tg}\delta_{\text{пш}}$ (4), K_p (5), d_{31} (6), g_{31} (7), d_{33} (8), Y_{11}^E (9), V_1^E (10), Q_m (11). Расшифровка фаз, ФС, МО, ОСФС приведена в подписи к рисунку 5.4.

Значительную роль в формировании максимумов пьезоэлектрических и диэлектрических параметров ТР многокомпонентной системы в МО играет, по-видимому, ее основной признак – многофазность, которая предполагает наличие ряда факторов, включающего, в том числе, и вращение вектора спонтанной поляризации между направлением $[001]$ тетрагональной и $[111]$ ромбоэдрической фазы, и большую подвижность малоразмерных доменов (нанодоменов), формирующихся в окрестности МФП, и кристаллохимические особенности A - и B -катионов и структурообразующих кислородных октаэдров. Минимумы Q_M , Y_{11}^E и V_1^E в МО связаны с повышенной здесь дефектностью составов, обусловленной, как было указано ранее, увеличением количества межфазных и доменных границ и их подвижности.

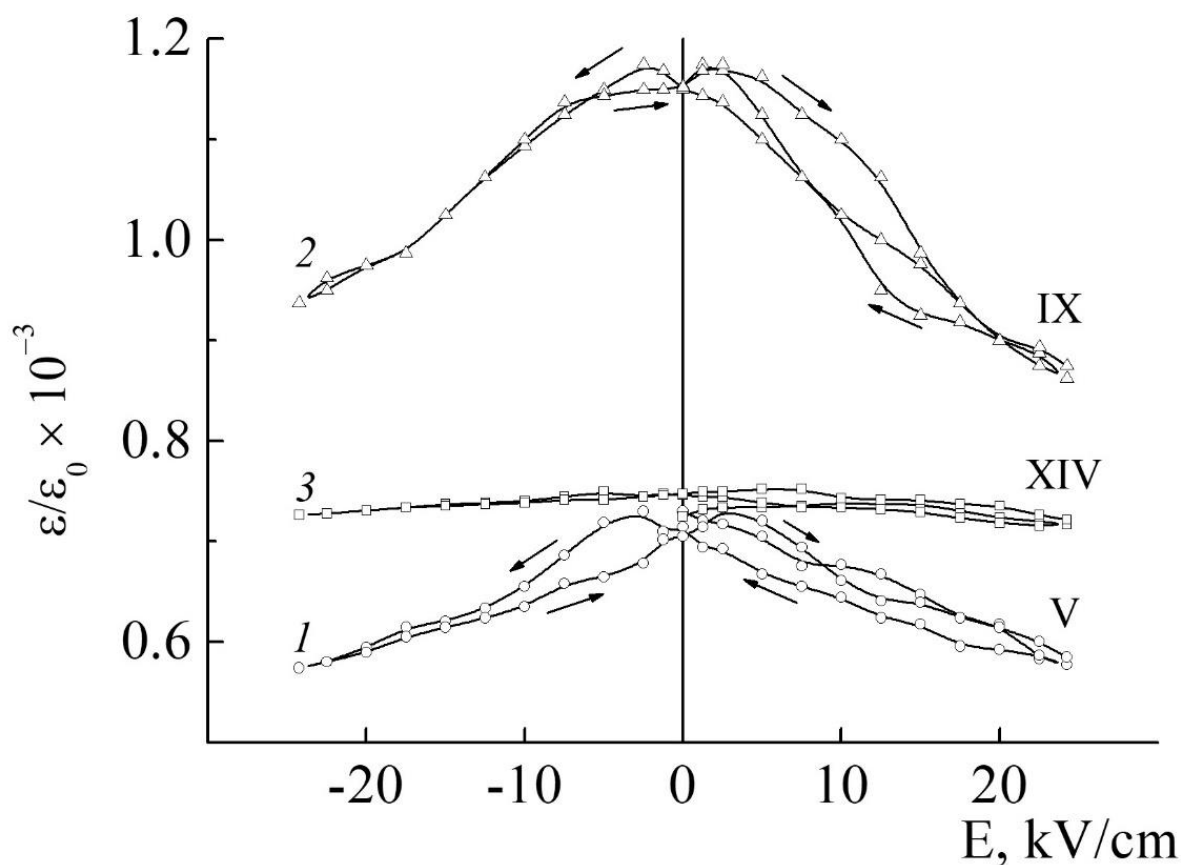


Рисунок 5.7 – Зависимости $\varepsilon/\varepsilon_0(E)$ ТР II разреза с $x = 0.38$ (1), 0.43 (2) и 0.51 (3) системы PZT-PMN. Римскими цифрами обозначены области, отличающиеся фазовым составом, расшифровка которых приведена в подписи к рисунку 5.3.

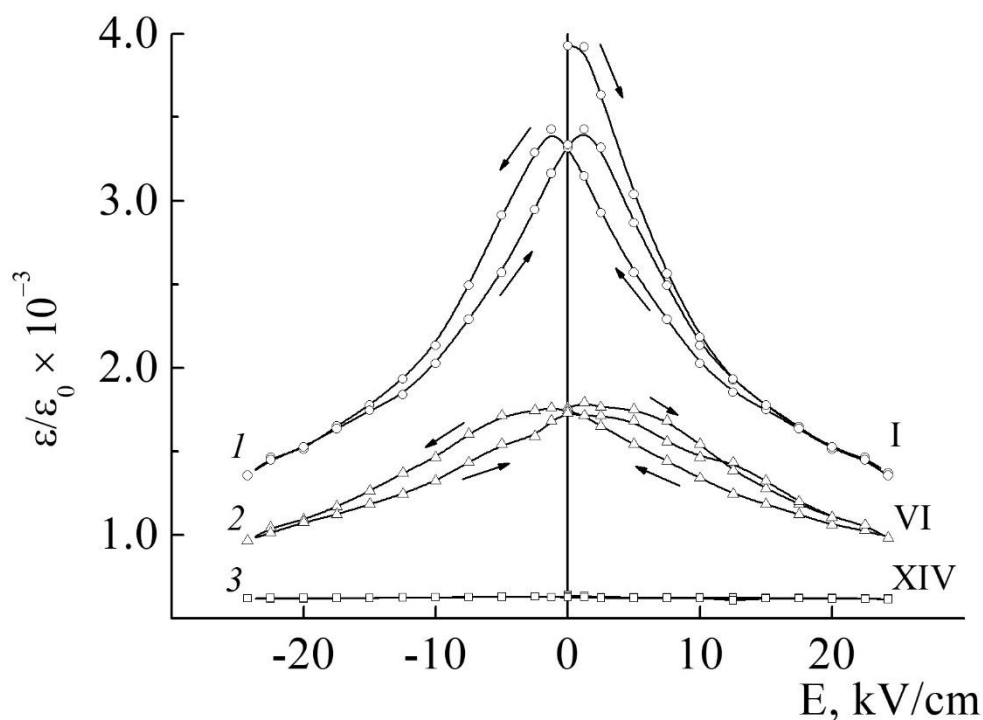


Рисунок 5.8 – Зависимости $\varepsilon/\varepsilon_0(E)$ ТР IV разреза с $x = 0.10$ (1), 0.30 (2) и 0.55 (3) системы PZT-PMN. Римскими цифрами обозначены области, отличающиеся фазовым составом, расшифровка которых приведена в подписи к рисунку 5.4.

Обращает на себя внимание исключительная размытость концентрационных зависимостей электрофизических параметров ТР по сравнению с базовыми системами ЦТС [124], PMN-PT [256] и ТР I, III и V разрезов исследуемой системы [273], обусловленная, по-видимому, большим количеством фаз, ФС и ОСФС и, как следствие, различного рода дефектов, демпфирующих распространение акустических колебаний, возникающих в следствие электромеханического взаимодействия в исследованных объектах.

На рисунках 5.7 и 5.8 приведены реверсивные характеристики образцов ТР II и IV разрезов системы с указанием x и симметрии объектов. Полученные результаты свидетельствуют о том, что свойства ТР исследуемой системы претерпевают существенные изменения при изменении состава и соответствуют трем характерным типам кривых $\varepsilon/\varepsilon_0(E)$: колоколообразным, практически безгистерезисным с разной степенью "размытия" указанных зависимостей, характерным для сегнетоэлектриков-релаксоров (тип 1), имеющим вид размытых

петель-”бабочек” (тип 2) и практически линейным, безгистерезисным, свойственным сегнетожестким материалам (тип 3). Следует отметить, что зависимости типа 3 при хорошей стабильности проявляют достаточно высокие значения $\varepsilon/\varepsilon_0 \sim 600$.

5.2 Пьезодиэлектрические свойства керамических образцов твердых растворов системы PMN-PZT при воздействии высоких температур

В соответствии с рентгенофазовым анализом, проведенным в [273], можно утверждать, что ТР разреза V системы резко отличаются от I-го и III-го разрезов: число фазовых состояний и промежуточных фаз в них не меньше, чем в бинарных системах PZT и PMN-PT. Это может быть следствием специфического положения ТР этого разреза на ФД системы PZT-PMN, которому соответствует, в том числе, трехфазная область, содержащая, кроме ромбоэдрической (Рэ) и тетрагональной (Т) фаз, псевдокубическую (ПСК) фазу.

На наиболее характерных зависимостях электрофизических параметров образцов ТР V-го разреза системы от температуры (рисунок 5.9) при концентрациях титаната свинца в системе (x): 0.24 (а); 0.36 (б); 0.41 (в); 0.52 (г) видно, что при комнатной температуре образцы с $x = 0.24$ и 0.52 принадлежат однофазным областям ФД системы и обладают Рэ и Т-симметрией, соответственно, тогда как образцы с $x = 0.36$ и 0.41 локализуются внутри двух МО системы, содержащих смесь Рэ и моноклинной (М) фаз в первом случае, Т и ПСК-фаз – во втором.

Во всех исследуемых ТР по мере приближения к ФП из СЭ в ПЭ состояние происходит ожидаемое увеличение $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ с одновременным уменьшением пьезоэлектрических параметров. Зависимости $|d_{31}|(T)$ проходят через пологий максимум задолго до максимума $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0(T)$ во всех исследованных образцах, кроме ТР с $x = 0.41$, что может быть связано с присутствием здесь ПСК фазы, которая вносит свой вклад в генерацию дефектов, стабилизирующих доменную структуру объектов. Следует также отметить, что в области концентраций $0.34 \leq x \leq 0.37$ на зависимостях $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0(T)$ перед температурой ФП из СЭ в ПЭ состояние, наблюдаются аномалии в виде плавного ступенчатого подъёма, которые

сопровождаются максимумом на зависимостях $|d_{31}|(T)$ и перегибом на зависимостях $K_p(T)$. Наблюдаемые аномалии, скорее всего, соответствуют перераспределению соотношения существующих сегнетоэлектрических фаз в объекте.

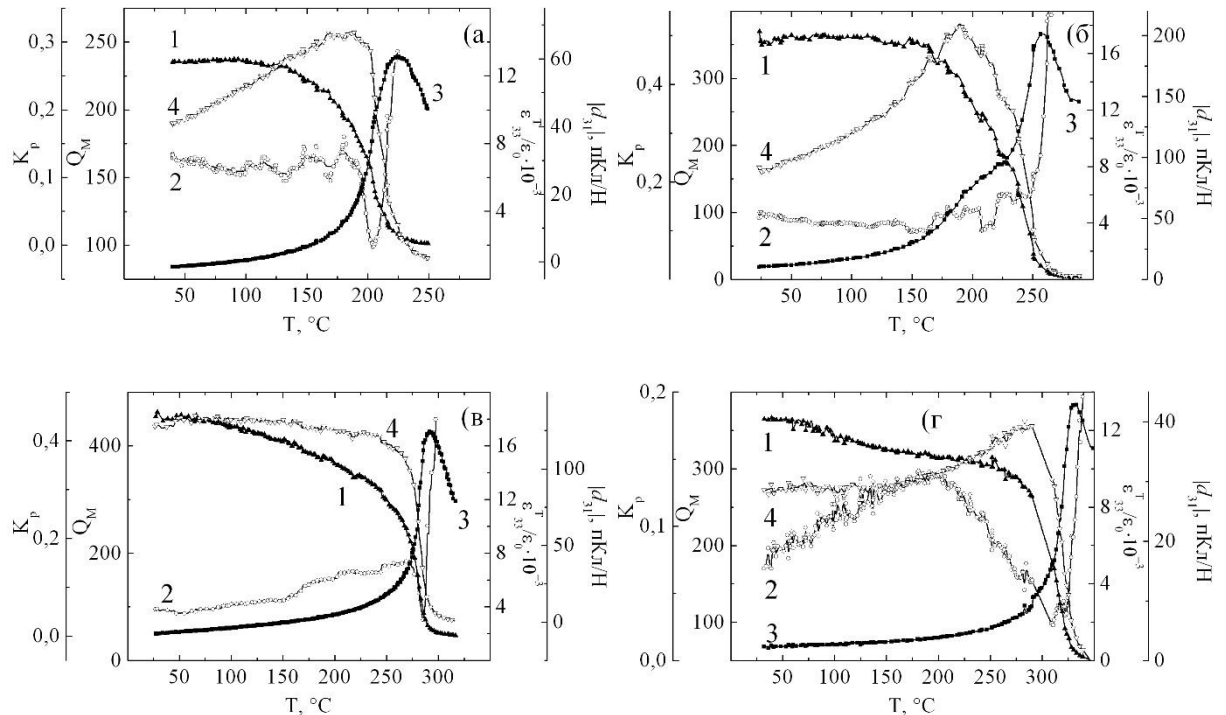


Рисунок 5.9 – Зависимости коэффициента электромеханической связи планарной моды колебаний, K_p (1), электромеханической добротности, Q_M (2), относительной диэлектрической проницаемости, $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ (3), измеренной на частоте 1 кГц, и пьезомодуля, $|d_{31}|$ (4), от температуры, полученные для поляризованных образцов ТР многокомпонентной системы при различных концентрациях титаната свинца в системе: $x = 0,24$ (а); $0,36$ (б); $0,41$ (в) и $0,52$ (г).

Из рисунка 5.9 видно, что в области температур $30...100$ °С максимальные значения основных характеристик соответствуют МО системы. Значительную роль в формировании максимумов пьезоэлектрических параметров ТР многокомпонентной системы в МО играет, как и в случае рассмотренных ранее ТР системы ЦТС, её основной признак – многофазность, так как последняя приводит к максимальным значениям степени доменных переориентаций, совершенных в процессе поляризации, и реориентационной поляризации. Этими же факторами обусловлена крайняя степень нелинейности зависимостей $|d_{31}|(T)$ в объектах,

входящих в МО. Максимальной пьезоэлектрической активностью при комнатной температуре обладают образцы ТР с $x = 0,41$, тогда как абсолютный максимум указанного параметра достигается при $x = 0,36$ в интервале температур (140 - 220) °С, что, может быть, связано с принадлежностью его к МО и существованию здесь М-фазы, либо оптимальным соотношением тетрагональной и ромбоэдрической фаз и, как следствие, большей подвижностью малоразмерных доменов (нанодоменов) [276], формирующихся в окрестности морфотропного фазового перехода в указанной области температур и концентраций.

На рисунке 5.10 приведены температурные зависимости наиболее важных параметров, а именно пьезомодуля $|d_{31}|$ и коэффициента электромеханической связи планарной моды колебаний K_p образцов ТР многокомпонентной системы при изменении концентрации титаната свинца x в системе.

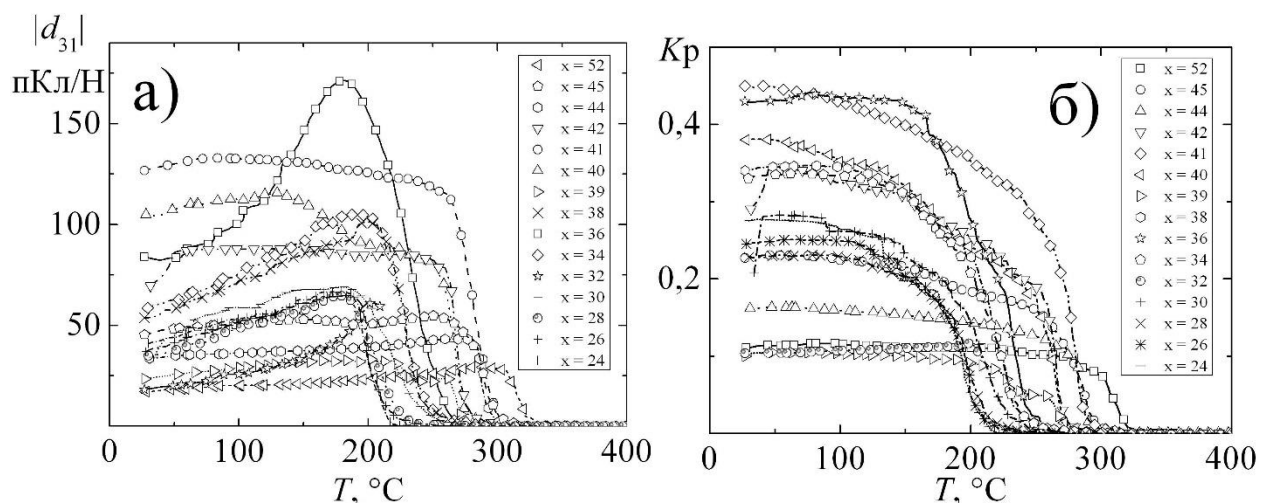


Рисунок 5.10 – Температурные зависимости пьезомодулей $|d_{31}|$ (а) и коэффициентов электромеханической связи планарной моды колебаний K_p (б) образцов ТР многокомпонентной системы с различной концентрацией титаната свинца x .

Образцы ТР с концентрацией x , выходящей за пределы МО (при комнатной температуре), проявляют, с одной стороны, высокую температурную стабильность зависимостей $|d_{31}|(T)$, а с другой – низкие значения $|d_{31}|$, что вполне укладывается в логику приведенных выше предположений.

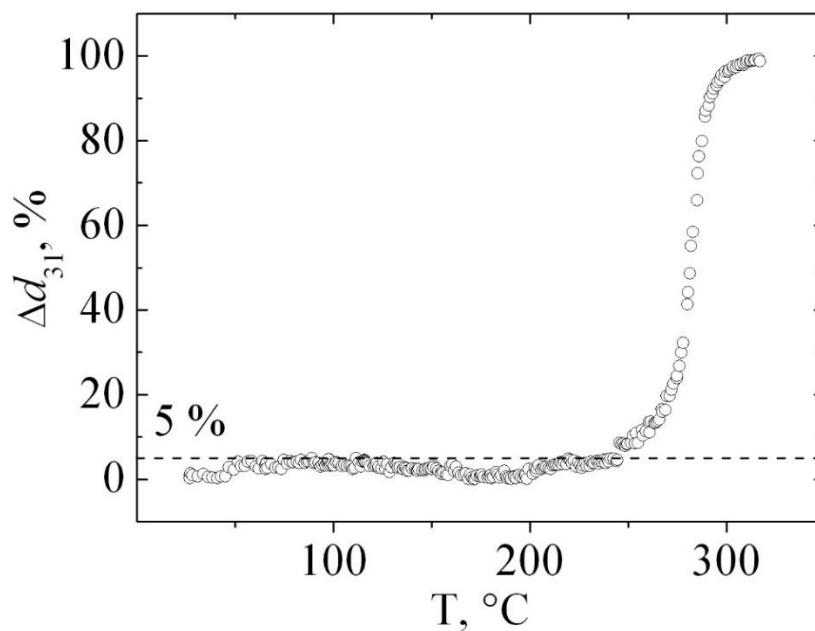


Рисунок 5.11 – Температурная зависимость параметра

$$\Delta|d_{31}| = |(d_{31(\theta)} - d_{31(25^\circ\text{C}})) / d_{31(25^\circ\text{C}})| \cdot 100\%, \text{ где } \theta = (25 \dots 240)^\circ\text{C ТР}$$

многокомпонентной системы с концентрацией титаната свинца $x = 0,41$

Однако обращает на себя внимание тот факт, что образцы ТР с $x = 0,41$ обладают одинаково высокой пьезоактивностью и температурной стабильностью последней. Для визуализации наблюдаемого эффекта был рассчитан коэффициент температурной стабильности пьезомодуля $\Delta|d_{31}| = |(d_{31(\theta)} - d_{31(25^\circ\text{C}})) / d_{31(25^\circ\text{C}})| \cdot 100\%$, где $\theta = (25 \dots 240)^\circ\text{C}$ (рисунок 5.11). Видно, что в интервале температур $(25 - 240)^\circ\text{C}$ коэффициент $\Delta|d_{31}|$ не превышает 5%. Данный фактор может быть связан с особым, граничным, положением данной концентрационной точки на фазовой диаграмме системы относительно её МО. По-видимому влияние оказывают и технологические факторы, в частности введение в материал дополнительного компонента – оксида германия GeO_2 , что привело к улучшению керамических характеристик объекта: более однородной микроструктуре с зёрнами правильной формы и более прочными межзёрненными границами; – за счет образования в системе $\text{TiO}_2 - \text{GeO}_2$ низкотемпературной эвтектики [277], приводящей при синтезе и спекании рассматриваемого ТР к выделению жидкой фазы, облегчающей процессы диффузии, массопереноса и формирования более совершенной кристаллической структуры.

Поскольку радиус Ge (0,53 Å) близок к радиусам, допускаемым в структуре типа перовскита ($R_A \geq 0,90$, $R_B = 0,51 \dots 1,1$ Å, $R_A \geq R_B$ Å [133]), то можно предположить достаточно "широкое" по концентрации вхождение Ge в решетку материала и, как следствие, положительное его влияние на спекаемость объектов, их структуру и микроструктуру. Роль жидкой фазы, кроме вышеуказанной, заключается и в цементировании кристаллитов, облегчении массопереноса при спекании и изменении механизма последнего от диффузионно-вакансионного к диффузионно – вязкостному перемещению элементов кристаллической структуры [273]. Все это минимизирует флуктуации состава, плотности, зеренного строения и пр., и, как следствие, стабилизирует структуру материала и его пьезоэлектрические свойства при сохранении высоких значений последних.

Таким образом, построены концентрационные фазовые диаграммы (при комнатной температуре) двух разрезов многокомпонентной системы, на каждой из которых локализованы 15 областей, отличающихся фазовым составом. Установлено, что добавление к системе ЦТС 5 мол.% PMN незначительно увеличивает ширину МО и сдвигает ее на 2.5 мол % в сторону PbZrO_3 , введение 15 мол % PMN смещает МО на 6 мол % в сторону PbZrO_3 и увеличивает её ширину в полтора раза.

Показано, что сложная фазовая диаграмма коррелирует с немонотонными концентрационными зависимостями электрофизических характеристик ТР, абсолютные экстремумы которых находятся в области Рэ–Т перехода, а относительные соответствуют переходам между областями с разным фазовым наполнением.

Особенности поведения электрофизических характеристик ТР исследуемой системы позволяют рекомендовать их для использования в устройствах, активные элементы которых функционируют в условиях циклического воздействия сильных постоянных электрических полей.

В результате проведенных исследований температурных зависимостей основных пьезоэлектрических характеристик ($|d_{31}|$, K_p) ТР многокомпонентной системы $0,98(x\text{PbTiO}_3 - y\text{PbZrO}_3 - z\text{PbNb}_{2/3}\text{Mg}_{1/3}\text{O}_3) - 0,02\text{PbGeO}_3$, было обнаружено,

что их максимальные значения соответствуют МО системы. Установлено, что абсолютный максимум пьезоэлектрической активности ТР системы достигается при $x = 0,36$ в интервале температур (140 - 220) °С.

Наибольший интерес вызвали ТР с $x = 0,41$, обладающие максимальным $|d_{31}|$ при комнатной температуре, а в интервале температур (25 - 240)°С проявляющие повышенную температурную стабильность пьезоотклика с коэффициентом $\Delta|d_{31}|$, не превышающим 5% во всем указанном температурном интервале. Данный результат указывает на перспективность использования рассматриваемого материала в электромеханических преобразователях, стабильно работающих в диапазоне температур от 25°С до 240°С, с повышенными требованиями к стабильности коэффициента преобразования при воздействии высокой температуры и пределу допускаемой дополнительной погрешности измерения, вызванной изменением температуры окружающей среды от нормальной до конечных значений диапазона рабочих температур.

6 Релаксационные явления в сегнетомагнетиках на основе феррониобата свинца и феррита висмута

Целью исследования, представленного в этом разделе, явилось детальное изучение диэлектрических свойств феррониобат свинца $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ (PFN) в широких температурном (300...520 К) и частотном (от 25 Гц до 2 МГц) диапазонах, а также выявление их взаимосвязи с пьезоэлектрическими свойствами, изучение которых проводилось на тех же образцах в том же температурном диапазоне.

Результаты исследования кристаллической структуры и зеренного строения керамик были представлены в опубликованных ранее работах [278, 279]. Приведенные здесь результаты наших исследований в основном описаны в опубликованных нами работах [A1, A3 - A7, A11, A14, A16, A20, A23, A26, A32 - A39, A41, A53, A55, A56].

6.1 Диэлектрическая релаксация в сегнетомагнетиках на основе феррониобата свинца

6.1.1 Особенности формирования диэлектрической релаксации в мультиферроике $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ под влиянием модифицирования Li_2CO_3

При анализе зависимостей $\varepsilon'/\varepsilon_0$ и $\varepsilon''/\varepsilon_0$ керамики PFN и PFNL от температуры и частоты измерительного сигнала (f) (рисунок 6.1) мы исходили из следующих предпосылок. Как известно, несмотря на присущий PFN кристаллохимический беспорядок, это соединение не проявляет ярко выраженных релаксационных свойств, в частности, релаксации диэлектрической проницаемости, что является предметом долгих научных дискуссий. В частности, отмечается [280, 281], что подобное поведение может быть связано с отсутствием локального упорядочения ионов Fe^{3+} и Nb^{5+} .

Одной из причин разногласий является сложность получения беспримесных образцов PFN и строгая зависимость его свойств от технологических факторов, что побуждает исследователей применять различные подходы к получению объектов. В настоящем исследовании использован метод химического модифицирования

карбонатом лития на этапе синтеза.

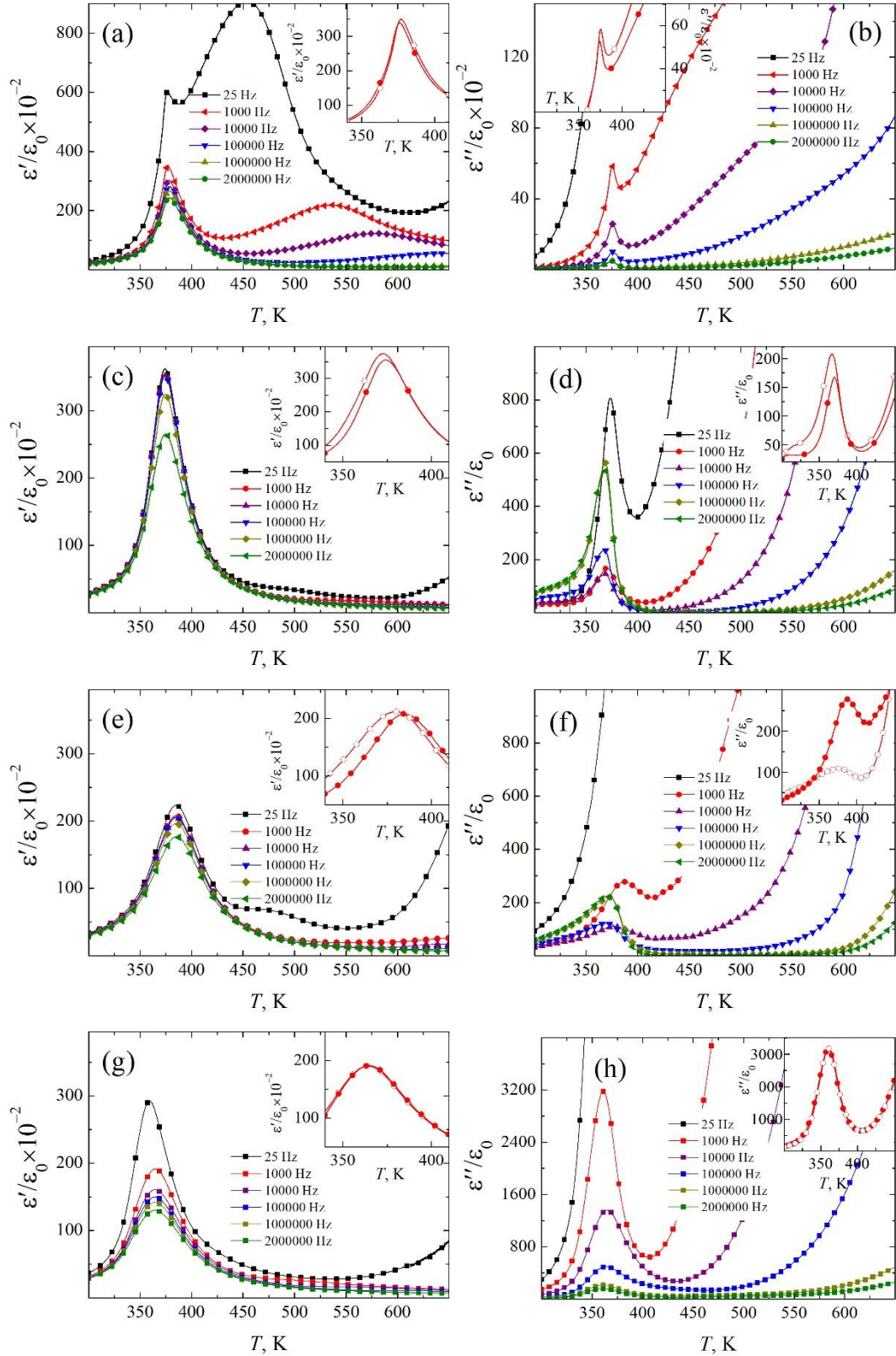


Рисунок 6.1 – Зависимости ϵ'/ϵ_0 и ϵ''/ϵ_0 от температуры, измеренные для керамик PFN (a, b), PFNL1 (c, d), PFNL2 (e, f) and PFNL3 (g, h), соответственно. На вставках показаны соответствующие зависимости, измеренные на частоте 1 кГц в режиме нагрев (заполненные маркеры) –охлаждение (пустые маркеры).

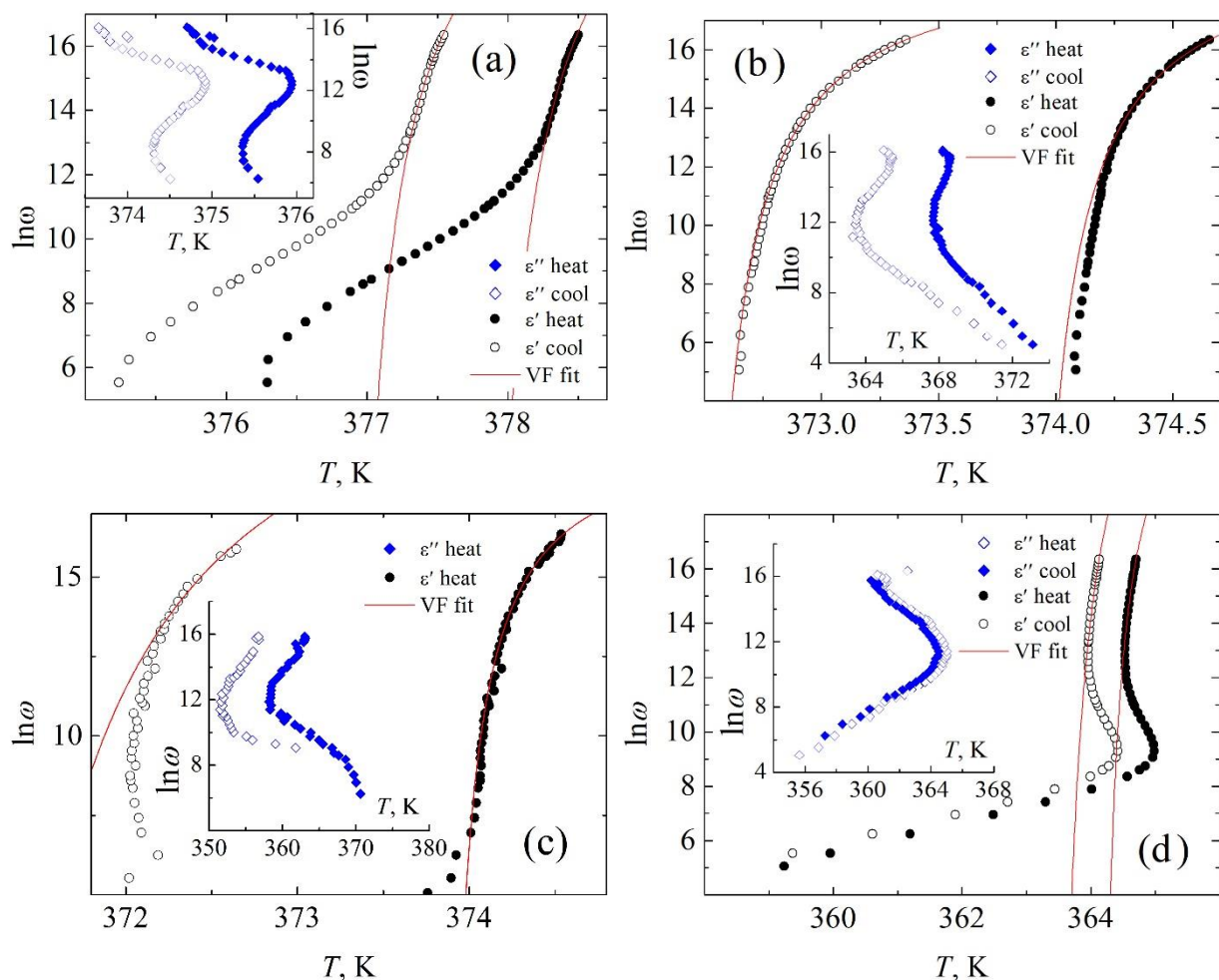


Рисунок 6.2 – Зависимости логарифма частоты переменного измерительного сигнала ω от температуры максимумов зависимостей $\epsilon'/\epsilon_0(T, \omega)$ для керамики PFN (a), PFNL1 (b), PFNL2 (c) and PFNL3 (d), соответственно. Сплошные линии иллюстрируют выполнение закона Фогеля-Фулчера (VF). На вставках показаны аналогичные зависимости для максимумов $\epsilon''/\epsilon_0(T, \omega)$. Заполненные маркеры соответствуют данным, полученным в режиме охлаждения, заполненные – режиму нагрева.

Как было указано ранее в работе [279], при нестехиометрическом введении малых концентраций карбоната лития возможны несколько путей его внедрения в структуру материала. Во-первых, большая его часть, скорее всего, при синтезе участвует в образовании жидких фаз и локализуется при рекристаллизационном спекании в межкристаллитных прослойках. Это приводит к стабилизации электрических свойств (см. рисунок 6.1, d и e).

В силу малости радиуса иона Li^+ (0.68 Å) также можно предположить их

частичное встраивание в вакантные (за счет летучести Pb) *A*-позиции кристаллической перовскитной решетки, сопровождающееся возникновением кислородных вакансий по схеме $\text{Pb}_{1-x}\text{Li}_x(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_{3-x/2}\square_{x/2}$ ($\square$ – кислородная вакансия). Хорошо известно [282], что даже небольшое стехиометрическое введение карбоната лития на место атомов свинца приводит к существенному снижению температуры фазового перехода (ФП) из СЭ в параэлектрическое (ПЭ) состояние. Следовательно, такой механизм внедрения лития при нестехиометрическом введении должен выражаться в умеренном снижении температуры ФП, что и наблюдается нами в эксперименте.

Третий механизм предполагает внедрение ионов лития в *B*-положения с возникновением кислородных вакансий по схеме $\text{Pb}^{2+}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})^{4+}_{1-x}\text{Li}^{1+}_x\text{O}_{3-3x/2}\square_{3x/2}$. Это, вероятно, может изменить условия, препятствующие формированию полярных областей и, как следствие, может повлиять на формирование релаксационных свойств объекта за счёт усиления кристаллохимического беспорядка в системе.

Первые два упомянутых механизма хорошо проявляют себя в эксперименте. Видно (см. рисунок 6.1), что при добавлении Li_2CO_3 значительно снижается дисперсия, практически полностью подавляется высокотемпературная релаксация, стабилизируются диэлектрические потери. Также хорошо видно, что температур ФП снижается на ~ 4 К, что свидетельствует о частичном встраивании Li в *A*-позицию кристаллической решетки.

Для рассмотрения вопроса реализации третьего механизма (заполнения литием вакансий в *B*-позиции) нами также были использованы данные диэлектрической спектроскопии, при этом мы использовали описанный ранее в разделе 3 программный подход к определению температур максимумов диэлектрической проницаемости, который заключался в сглаживании экспериментальных кривых и их последующем интерполировании.

Такой подход позволил зафиксировать смещения максимумов зависимостей $\varepsilon'/\varepsilon_0(T)$ и $\varepsilon''/\varepsilon_0(T)$ как в случае PFN, так и в случае PFNL (см. рисунок 6.2), иллюстрируются зависимости логарифма частоты $\omega = 2\pi f$ от температуры

максимумов (T_m) зависимостей $\varepsilon'/\varepsilon_0(T, \omega)$ и $\varepsilon''/\varepsilon_0(T, \omega)$. В случае PFN (см. рисунок 6.1, а) на зависимости $\ln\omega(T_{me})$ можно выделить две области, отличающиеся различным характером релаксации. Первая, низкотемпературная, на первый взгляд, имеет классический активационный характер, однако применение закона Аррениуса дает неадекватные значения энергии активации ($E_a \approx 30$ eV) как в случае данных для $\varepsilon'/\varepsilon_0$, так и в случае $\varepsilon''/\varepsilon_0$. По всей видимости, в этой области происходит суперпозиция нескольких релаксационных процессов, подробный анализ которых представлен в работах [283 - 286]. Также наблюдаемое может являться проявлением переходного процесса к более высокотемпературной релаксации, удовлетворительно описываемой законом Фогеля - Фулчера (6.6)? (см. сплошные линии на рисунке 6.2). Значения коэффициентов (E_a – средней высоты потенциального барьера, ω_0 – предэкспоненциального фактора и T_{VF} – температуры «замерзания» процесса релаксации) для PFN приведены в таблице 6.1.

Ширина релаксации в области частот от 190 kHz до 2 MHz составляет не более половины градуса – как отмечается в [242], такая слабая релаксация может наблюдаться, например, в СЭ ТР с релаксационными компонентами, в которых характеристическая температура T_{VF} , ограничивающая область релаксации, достаточно высока и близка к температуре возникновения классической доменной структуры в результате перехода в СЭ состояние. В таком случае, значительно и однозначное смещение T_m должно наблюдаться в значительно более широком частотном диапазоне, чем в типичном диэлектрическом эксперименте (в области частот от 20Hz до 10MHz). В нашем случае легко подсчитать, что смещение T_m на 10...20 К может быть достигнуто в гигагерцовом диапазоне, экспериментальное подтверждение чему можно найти в литературе [287].

Характерной особенностью релаксационной кривой $\ln\omega(T_{me})$ является наличие области «антирелаксации», то есть уменьшения T_m при увеличении частоты сигнала. Подобное явление можно наблюдать в некоторых ниобий-содержащих СЭ материалах [288], где его обычно связывают с восстановительными процессами $Nb^{5+} \rightarrow Nb^{4+}$, в результате которых возникают кислородные вакансии. В многоэлементных композициях можно ожидать снижения температуры

восстановления Nb и, соответственно, появление таких вакансий в СЭ области. В случае PFN это может сформировать дополнительный вакансионный механизм диэлектрической релаксации, взаимодействие которого с описанными ранее механизмами, что, в случае протекания таких процессов в области перехода СЭ-ПЭ, и предопределяет сдвиг температур максимумов влево.

В случае PFN аномальное поведение T_m может иметь аналогичную природу: многочисленные исследования указывают на определяющую роль кислородных вакансий, как присущих материалам кислородно-октаэдрического типа, так и формирующихся за счет присутствия Fe^{2+} и Nb^{4+} , в формировании макроскопических свойств PFN, в частности, петель гистерезиса, о чем будет сказано ниже.

В случае PFNL зависимость $\ln\omega(T_{me'})$ имеет вид, характерный для СЭ-релаксоров, следуя закону Фогеля - Фулчера. Как и в случае аналогичных зависимостей PFN, наилучшим образом закону соответствует высокотемпературная (высокочастотная) часть кривой. С одной стороны, это можно объяснить более существенным смещением T_m с ростом частоты и, соответственно, уменьшением ошибки определения позиции последней. С другой стороны, небольшое отклонение от модельной кривой может быть связано с присутствием «вакансионных» низкотемпературных (низкочастотных) релаксационных процессов, свойственных PFN. В пользу этого говорит релаксационная кривая, полученная в режиме охлаждения, демонстрирующая лучшую корреляцию с модельным представлением, что, по-видимому, связано с отжигом пространственного заряда, накопленного на ловушках и, следовательно, исключением его вклада в формирование макросвойств керамики.

Параметры закона Фогеля - Фулчера, полученные для PFN и PFNL (см. таблица 6.1): коэффициенты для PFN рассчитаны с большой погрешностью, что связано с меньшим количеством экспериментальных точек и большим их разбросом, чем в случае PFNL. Тем не менее, с учетом ошибок аппроксимации полученные параметры двух релаксационных процессов оказались очень близки. Это ставит под сомнение гипотезу о том, что атомы Li встраиваются в В-позиции

кристаллической ячейки.

Таблица 6.1 – Результаты аппроксимации релаксационных процессов зависимостей $\varepsilon'/\varepsilon_0(T, \omega)$ керамики PFN и PFNL законом Фогеля - Фулчера

Состав	T_{VF} , К	E_a , эВ	ω_0 , рад/с
PFN	377.69	5.71×10^{-4}	5.33×10^{10}
PFNL1	373.84	2.42×10^{-4}	3.84×10^8
PFNL2	373.81	2.25×10^{-4}	4.45×10^8
PFNL3	364.02	5.07×10^{-4}	7.45×10^{10}

Следует отметить, что зависимость $\ln \omega(T_{m\varepsilon})$ керамики PFNL также проявляет «антирелаксационный» характер и лишь участок линейного роста T_m смещается в область более высоких частот. По-видимому, природа этого явления никак не связана с межзеренной проводимостью, свойственной PFN, являясь отражением активационных механизмов проводимости, реализующихся за счет присутствия ионов Fe^{2+} и эффекта зажатия доменных границ за счет диффузии кислородных вакансий [283], что косвенно подтверждается результатами исследования термостимулированного тока (см. ниже), где зависимость плотности тока от температуры выше перехода из СЭ в ПЭ состояние демонстрирует активационных характер с $E_a \approx 1.2$ эВ.

Другим физическим явлением, обычно наблюдаемым в объектах, обладающих релаксороподобными свойствами, является размытие максимума диэлектрической проницаемости, соответствующего ФП из ПЭ в полярное (СЭ) состояние. Одним из общепризнанных критериев такого размытия является положительная разность температур Кюри-Вейсса T_{CW} и температуры максимума диэлектрической проницаемости $T_{m\varepsilon}$. Расчет T_{CW} осуществлялся с помощью линейной аппроксимации зависимостей $1/\varepsilon'$, измеренных во всем указанном частотном диапазоне, пример которой приведен для некоторых частот (см. рисунок 6.3).

На рисунке 6.4, а приведены зависимости разностей температур T_{CW} и $T_{m\varepsilon}$, вычисленных для всех изученных керамик, от частоты измерительного сигнала, а на рисунок 6.4, б – зависимости T_{CW} , $T_{m\varepsilon}$ и $T_{CW} - T_{m\varepsilon}$ от концентрации LCO.

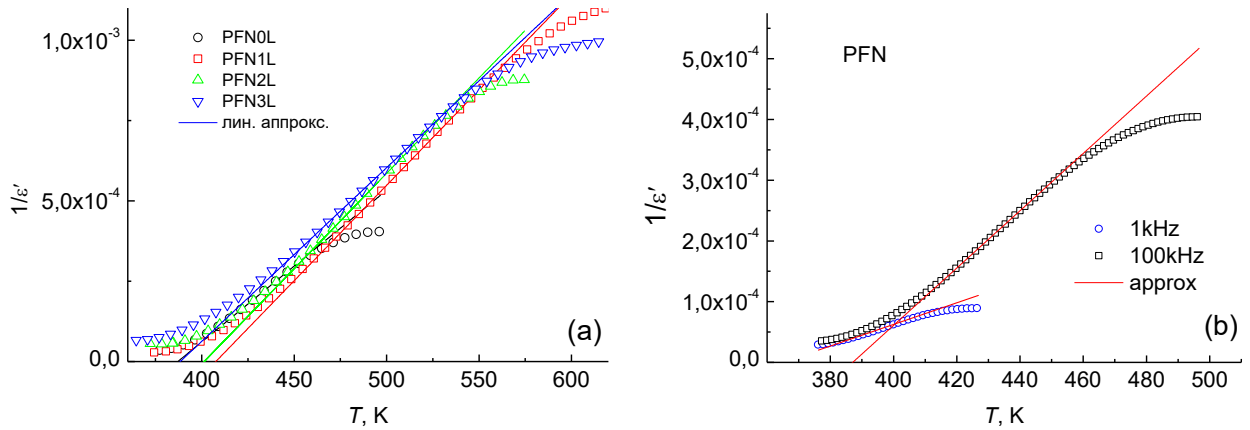


Рисунок 6.3 – Зависимости $1/\varepsilon'(T)$ для всех изученных керамик PFN, измеренные на частоте 100 кГц (а), сравнение зависимостей $1/\varepsilon'(T)$ немодифицированной керамики PFN, измеренной на частотах 1 и 100 кГц (б).

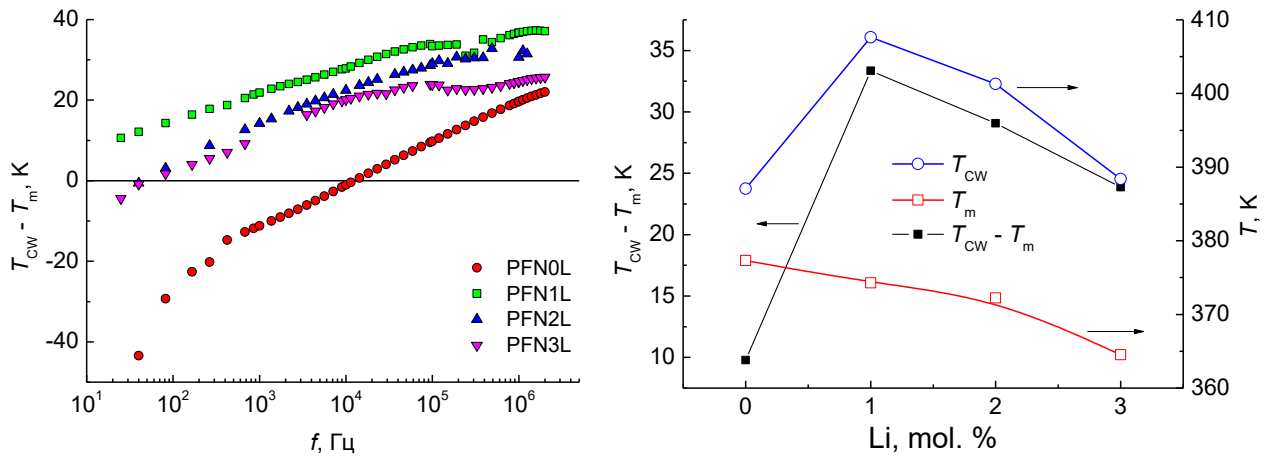


Рисунок 6.4 – (а) Зависимости разностей температур T_{CW} и $T_{m\varepsilon}$, вычисленных для всех изученных керамик, от частоты измерительного сигнала f , (б) зависимости T_{CW} , $T_{m\varepsilon}$ и $T_{CW} - T_{m\varepsilon}$ от концентрации LCO

Видно, что разность температур T_{CW} и $T_{m\varepsilon}$ отрицательна только для немодифицированной керамики PFN при частотах ниже 10 кГц. Также для чистого

PFN характерны заниженные значения T_{CW} (см. рисунок 6.4, b). Все это можно объяснить некорректностью расчетов из-за искажения диэлектрических спектров паразитной релаксационной составляющей, влияние которой проявляется особенно сильно в низкочастотной области спектров.

Для качественного и количественного описания СЭ ФП в образцах PFN и PFNL мы также использовали выражение (1.2), пример использования которого для керамики PFN представлен на рисунке 6.5. На рисунке 6.6 приведены параметры T_A , ε_A , и δ_A , рассчитанные таким образом в зависимости от частоты, а также их зависимости от концентрации LCO, рассчитанные по данным, измеренным при частоте 100кГц.

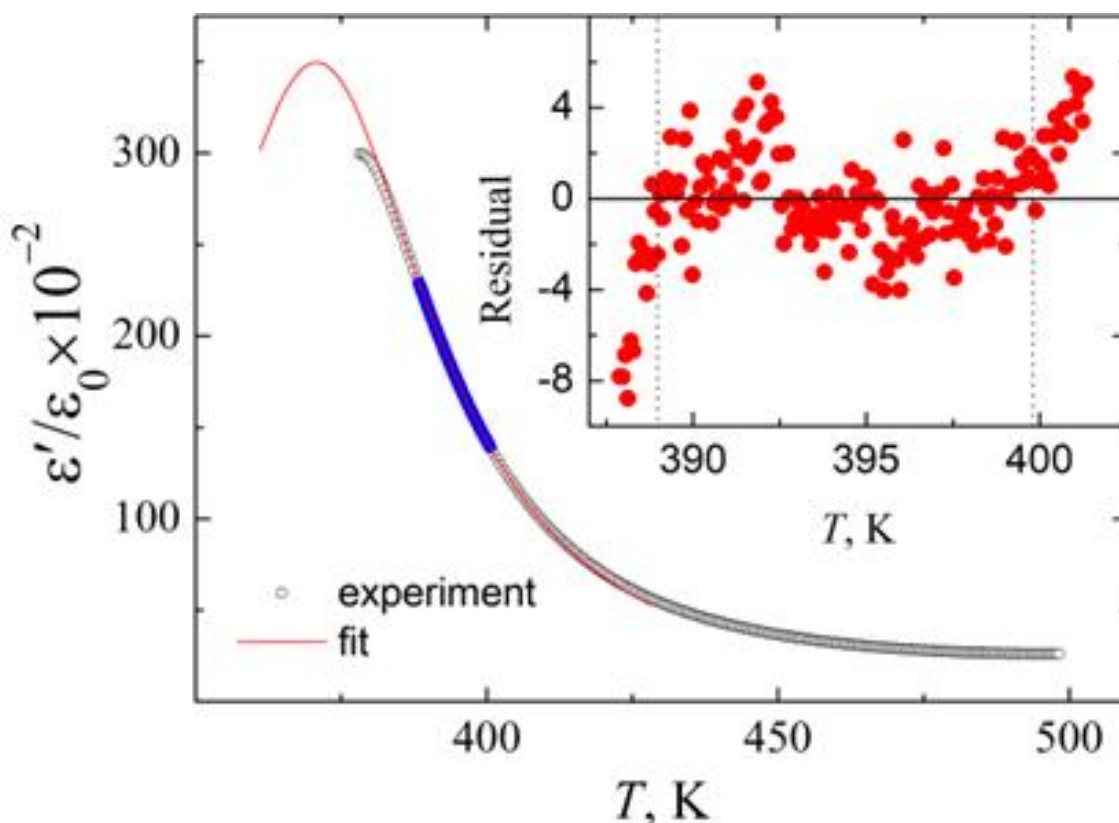


Рисунок 6.5 – Зависимость $\varepsilon'/\varepsilon_0$, измеренной на частоте 100 кГц, аппроксимированная выражением (1.2), от температуры для керамики PFN. Цветом выделена область, в которой модель наилучшим образом соответствует экспериментальным данным, на вставке приведена ошибка аппроксимации.

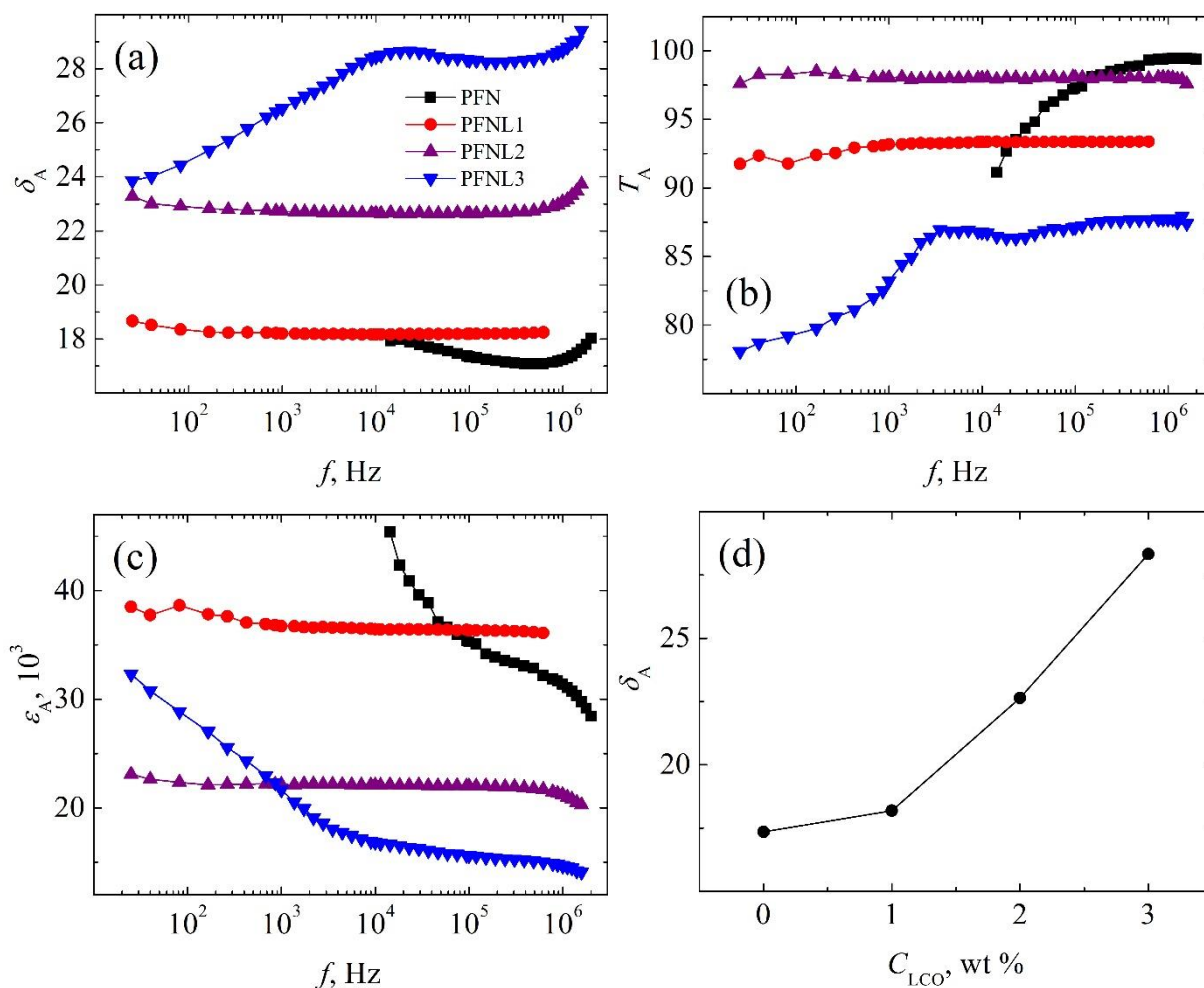


Рисунок 6.6 –Зависимости параметров выражения (1.2) для керамик PFN и PFNL от частоты измерительного сигнала (а-с) и зависимость степени размытия (δ_A) от концентрации LCO (d).

Хорошо видно, что в случае PFNL1 и PFNL2 указанные параметры практически не зависят от частоты. Нелинейность, наблюдаемую выше 1 МГц, мы связываем с ростом погрешности измерения, тогда как низкочастотное поведение связано с вкладом сквозной проводимости. Однако, последняя оказывает куда большее влияние на параметры в случае PFN и PFNL3, что подтверждает накопление в этих объектах большего количества дефектов структуры. Причем, если в случае PFN основным видом дефектов являются кислородные вакансии, то в случае PFNL3 за дефектообразование, по-видимому, ответственны атомы лития, занимающие нерегулярные позиции в кристаллической решетке материала. Можно предположить, что именно этот механизм ответственен за монотонный рост параметра размытия при увеличении концентрации LCO.

Анализ полученных результатов показал, что при увеличении количества атомов Li в системе происходит существенное уменьшение как значения диэлектрической проницаемости при температуре ФП, так и его размытия, при этом параметры диэлектрической релаксации меняются незначительно. Это позволяет сделать заключение, что при концентрации LCO выше 1 мол. % атомы Li предпочитают занимать нерегулярные позиции в кристаллической структуре, увеличивая дефектный беспорядок, не формируя при этом локально упорядоченных областей (нанодоменов) и приводя лишь к увеличению степени размытия ФП в объектах.

Также приведены (рисунок 6.7) наиболее характерные зависимости электрофизических параметров поляризованных образцов PFN от температуры. По мере приближения к T_C происходит ожидаемое увеличение $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ с одновременным уменьшением пьезоэлектрических параметров. Зависимости $|d_{31}|(T)$ проходят через острый максимум задолго до T_C – при температуре ≈ 360 К (отмечена на рисунке пунктирной линией), при этой же температуре наблюдается излом на зависимости $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0(T)$.

По всей видимости при этой температуре образец испытывает ФП из ромбоэдрической (или, по другим данным, моноклинной [281]) в тетрагональную фазу. Следует отметить, что из-за крайне небольших изменений параметров ячейки при этом переходе, его крайне сложно подтвердить рентгенографически, что являлось причиной разногласий в литературе по этому поводу. Тем не менее, такая перестройка структуры сопровождается разрушением поляризованного состояния в образце и, впоследствии, приводит к стремительной его деполяризации, что и наблюдается нами в эксперименте.

Обращает на себя внимание факт сохранения пьезоэлектрической активности выше T_C – полная деполяризация образца происходит при $T \approx 400$ К, что указывает на присутствие в объеме материала полярных пьезоэлектрически активных кластеров. Эта температура близка к характеристической T^* – температуре, при которой в СЭ релаксорах полярные нанобласти трансформируются в полярные нанодомены, характеризующиеся как наличием дипольного момента, так и

способностью создавать локальное поле деформации [289], которая по данным [290, 291] для PFN ~ 425 K.

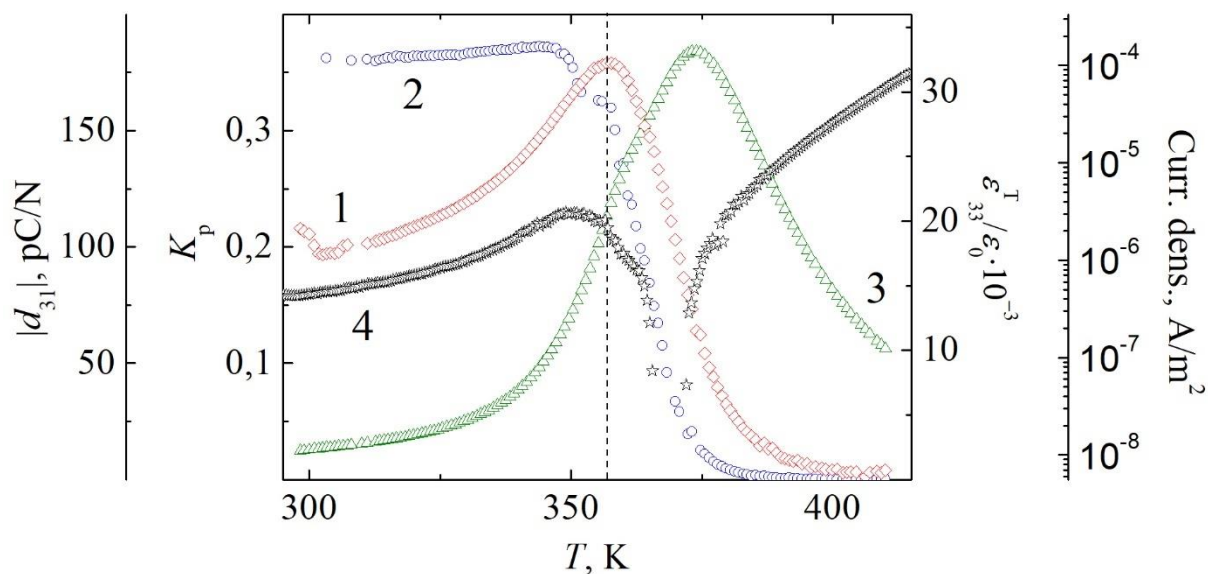


Рисунок 6.7 – Зависимости пьезомодуля, $|d_{31}|$ (1), коэффициента электромеханической связи планарной моды колебаний, K_p (2), относительной диэлектрической проницаемости поляризованного образца, $\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$ (3), измеренной на частоте 1 кГц, и плотности тока (4), поляризованных образцов PFN от температуры.

Наблюдаемые явления коррелирует как с нашими предыдущими исследованиями, где было показано существование в данном температурном диапазоне псевдокубической фазы [292], так и с показанным выше релаксационным характером изменения ϵ' / ϵ_0 и ϵ'' / ϵ_0 от температуры и частоты.

Показанные выше результаты, полученные методом резонансной пьезоэлектрической импеданс-спектроскопии, позволили сформулировать *четвертое* научное положение, выносимое на защиту:

4. В полученной по обычной керамической технологии керамике феррониобата свинца, $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$, в том числе, модифицированной карбонатом лития, по данным прецизионных исследований методами диэлектрической спектроскопии и резонансной пьезоэлектрической импеданс-спектроскопии установлены черты релаксорного состояния: фиксируется частотный сдвиг температуры максимума диэлектрической проницаемости, описываемый

соотношением Фогеля – Фулчера и наблюдается пьезоэлектрическая активность значительно выше перехода в параэлектрическое состояние.

На рисунке 6.8 представлены результаты исследования петель диэлектрического гистерезиса керамики PFNL как при различных температурах (см. рисунок 6.8, b), так и при различных частотах внешнего электрического поля «треугольной» формы (см. рисунок 6.8, a).

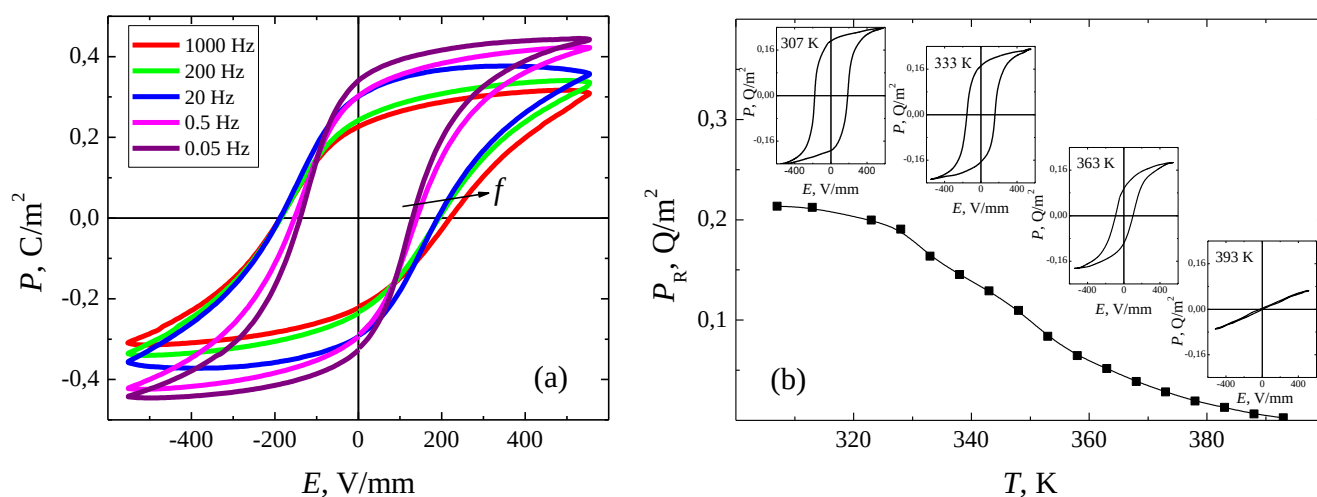


Рисунок 6.8 – Петли диэлектрического гистерезиса керамик PFNL на частотах от 0.05 до 10^3 Hz при $T = 307$ K (a) и при $T = 307...393$ K на частоте 200 Гц (b)

При комнатной температуре в интервале частот от 0.05 Hz до 10^4 Hz зависимость $P(E)$ имела свойственную классическим сегнетоэлектрикам форму, близкую к прямоугольной. По мере увеличения частоты наблюдалось значительное «размытие» петель, которое сопровождалось снижением $P_{\text{пол}}$ с 0.45 до 0,3 Кл/м², P_R с 0.35 до 0.20 Кл/м² на фоне роста E_C с 110 до 205 В/мм и смещения центра петель, что может быть связано с присутствием внутреннего поля смещения, индуцируемого заряженными дефектами. Исходя из вышесказанного, логично предположить, что такими дефектами являются кислородные вакансии, образующие вместе с ионами Fe^{2+} «дефектные» диполи [293], которые, локализуясь преимущественно на доменных границах, приводят к их зажатию и пиннингу доменов, что и сопровождается увеличением коэрцитивного поля и уменьшением поляризации. Повышение температуры приводило к наклону $P(E)$, уменьшению

$P_{\text{пол}}, P_R$ и E_C и полному исчезновению при $T \sim 393$ К. Это, с учетом приведенных выше результатов исследований диэлектрических и пьезоэлектрических свойств керамики свидетельствует о протекании в этой области температур размытого фазового перехода из сегнетоэлектрической в параэлектрическую фазу, связанного с активностью полярных областей, распределенных в объеме материала. На рисунке 6.9 приведены результаты исследования сегнетоэлектрической усталости керамики PFNL (в качестве примера представлены сведения для $f = 500$ Hz).

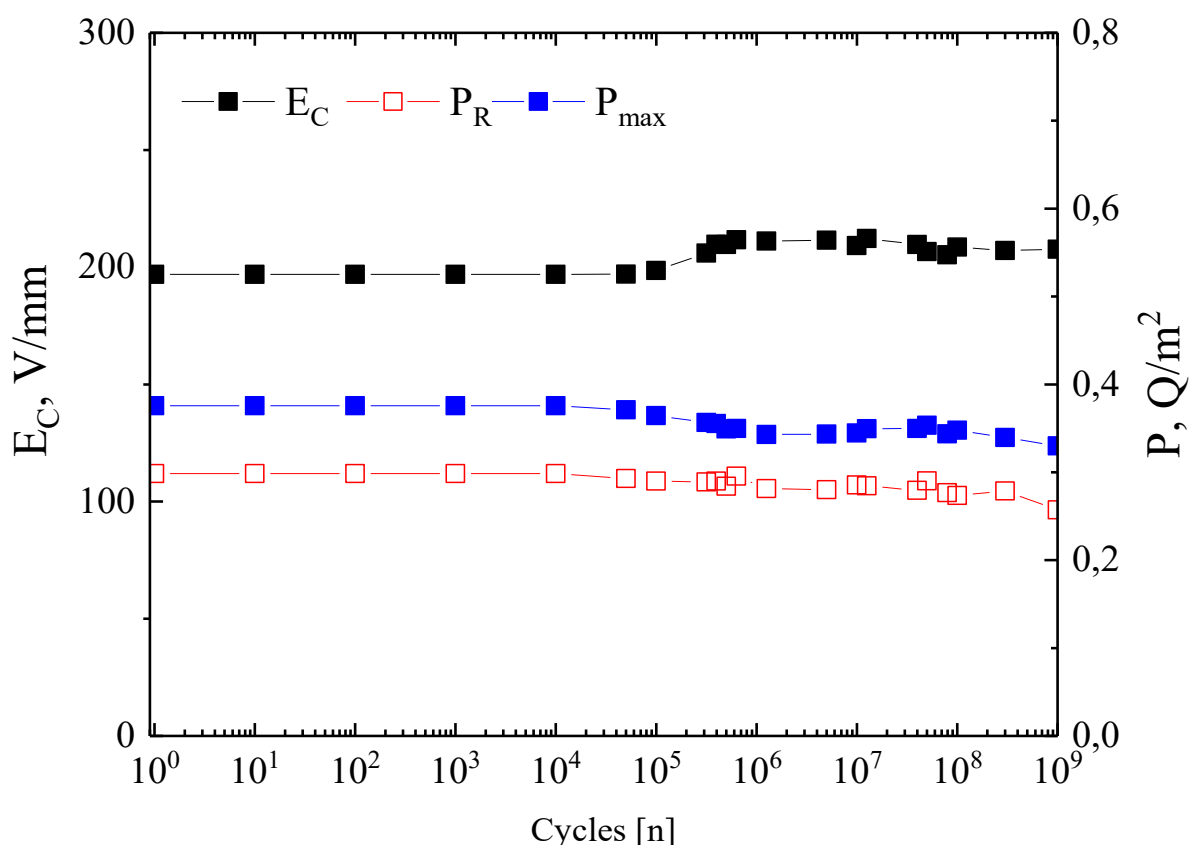


Рисунок 6.9 – Зависимости $P_R(n)$, $P_{\max}(n)$ и $E_C(n)$ керамик PFNL на частоте 200 Гц.

Видно (см. рисунок 6.9), что после 10^5 циклов переключений происходит плавное уменьшение P_R , $P_{\max}$ и увеличение U_C , что, обычно, связывают с накоплением и упорядочением в объекте заряженных дефектов [294, 295]. Следует отметить, что в керамическом образце наблюдаемые изменения достаточно незначительны и петли остаются достаточно стабильными вплоть до 10^9 циклов переключений, что свидетельствует о стойкости объекта к полевым воздействиям. Это, а также достаточно низкие коэрцитивные поля на фоне высоких пьезоэлектрических и упругих характеристик, делает PFN, модифицированный

LSO, перспективным с позиции использования в тонкоплёночном состоянии как в микроэлектромеханических системах, так и при создании элементов FERAM. Во всех этих случаях требуется интеграция СЭ материала с кремниевой технологией [296].

6.1.2 Диэлектрические и пьезоэлектрические свойства керамики

$(1-x)\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$ в интервале $0 \leq x \leq 0,08$

Рентгенофазовый анализ полученных составов показал, что все они однофазны и обладают структурой перовскита. Составы с $x < 0.06$ - 0.07 имеют при комнатной температуре ромбоэдрическую симметрию, а у составов с более высокими значениями x симметрия становится тетрагональной (рисунок 6.10). Хотя в работе [232] симметрия составов PFN- x PT с $x < 0.07$ была определена как моноклинная, для такого вывода необходимы рентгеноструктурные исследования с использованием синхротронного излучения.

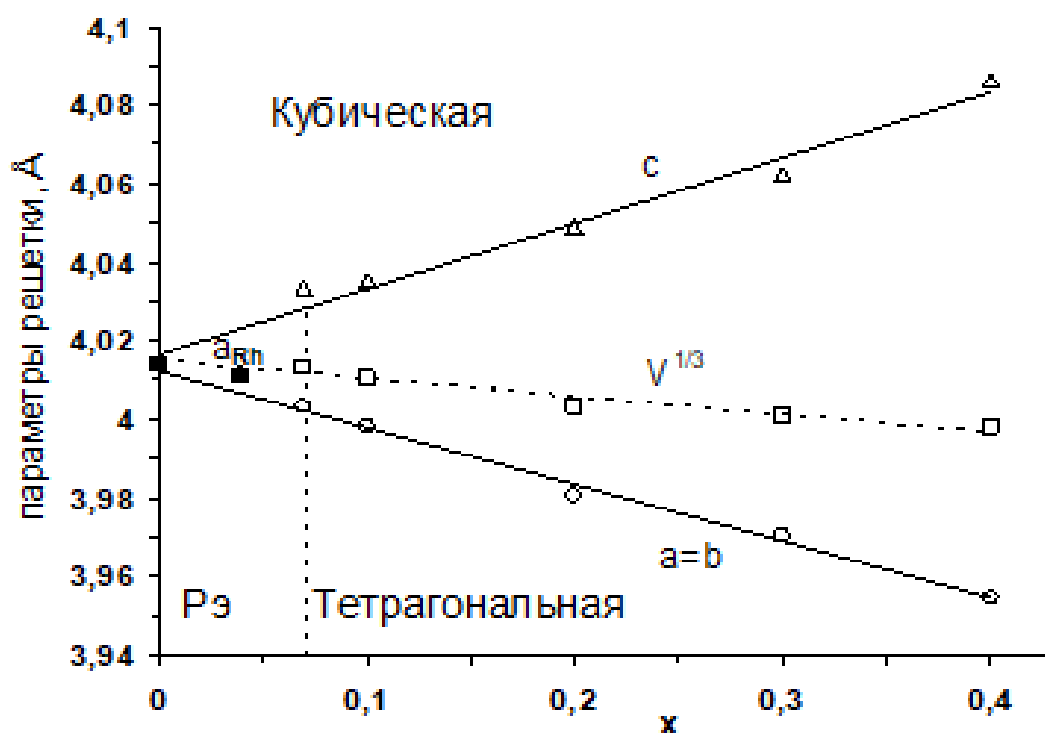


Рисунок 6.10 – Концентрационная зависимость параметров элементарной ячейки керамических образцов TP $(1-x)\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$ при комнатной температуре.

С учетом этого, полученные результаты согласуются с литературными данными [222, 232]. Концентрационная зависимость псевдокубического параметра ячейки ($\tilde{a}=V^{1/3}$) в системе PFN-хРТ – линейна (рисунок 6.10), что позволяет говорить о том, что твердые растворы образовались во всем исследованном концентрационном диапазоне.

За счет модифицирования литием полученная керамика PFN-хРТ имеет низкие диэлектрические потери (рисунок 6.11, а). Вследствие этого частотная дисперсия ε в исследованных образцах весьма незначительна (см. рис. 6.11, б) и можно сделать вывод, что диэлектрические свойства определяются объемом зерен, а не релаксацией максвелл-вагнеровского типа, связанной с различием проводимости объемных и поверхностных слоев зерен, как это обычно имеет место в керамиках PFN с повышенной проводимостью [227, 228, 232].

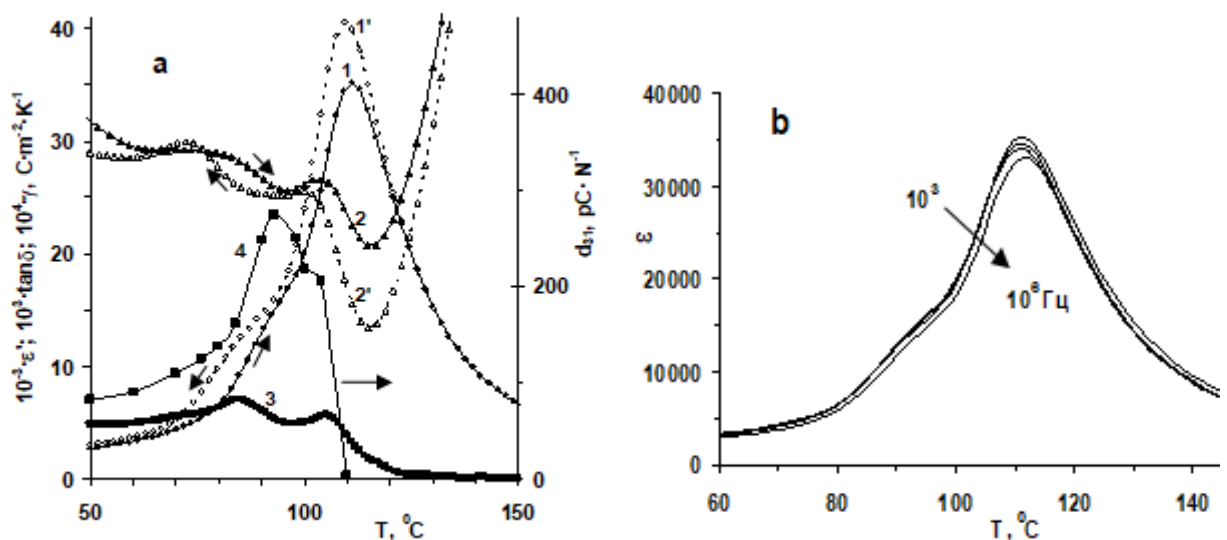


Рисунок 6.11 –Зависимости диэлектрической проницаемости (1,1') и $\tan\delta$ (2,2') на частоте 1 кГц, динамического пьезокoeffициента γ (3) и пьезомодуля d_{31} (4) керамического образца состава PFN-0.02РТ от температуры, измеренные в режиме нагрева (1-4) и охлаждения (1',2') (а) и зависимости $\varepsilon(T)$ керамического образца состава PFN-0.02РТ, измеренные в режиме нагрева на частотах 10^3 , 10^4 , 10^5 , 10^6 , Гц (сверху вниз) (б).

На рисунке 6.11 представлены температурные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости, тангенса угла диэлектрических потерь $\tan\delta$,

динамического пироккоэффициента γ и пьезомодуля d_{31} керамического образца состава PFN-0.02PT. Видно, что аномалии всех перечисленных параметров имеют четко выраженные аномалии в области не только сегнето-параэлектрического, но и сегнето-сегнетоэлектрического фазовых переходов. Это позволило определить концентрационную зависимость сегнето-сегнетоэлектрического фазового перехода в системе PFN- x PT. Установлено, что температура этого перехода снижается, а температурный гистерезис увеличивается с ростом содержания PbTiO_3 (рисунок 6.12). Такой характер изменения температуры сегнето-сегнетоэлектрического фазового перехода в системе PFN- x PT согласуются с сделанным в работе [229] на основании рентгеноструктурных исследований монокристаллов заключением о том, что PFN при охлаждении из кубической фазы переходит в тетрагональную.

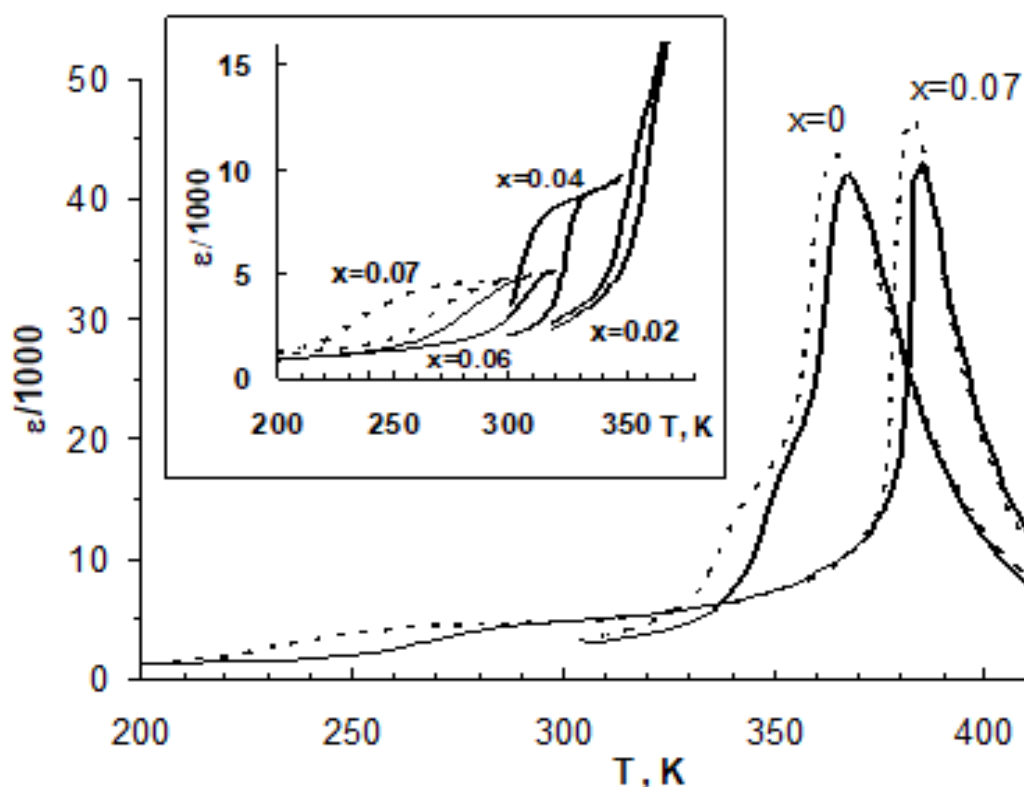


Рисунок 6.12 – Температурные зависимости ε керамических образцов $(1-x)\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$, измеренные на частоте 1 кГц в ходе нагрева (сплошные линии) и охлаждения (пунктир). На вставке показаны аномалии $\varepsilon(T)$, соответствующие переходу в тетрагональную фазу, для составов $(1-x)\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ с различными значениями x .

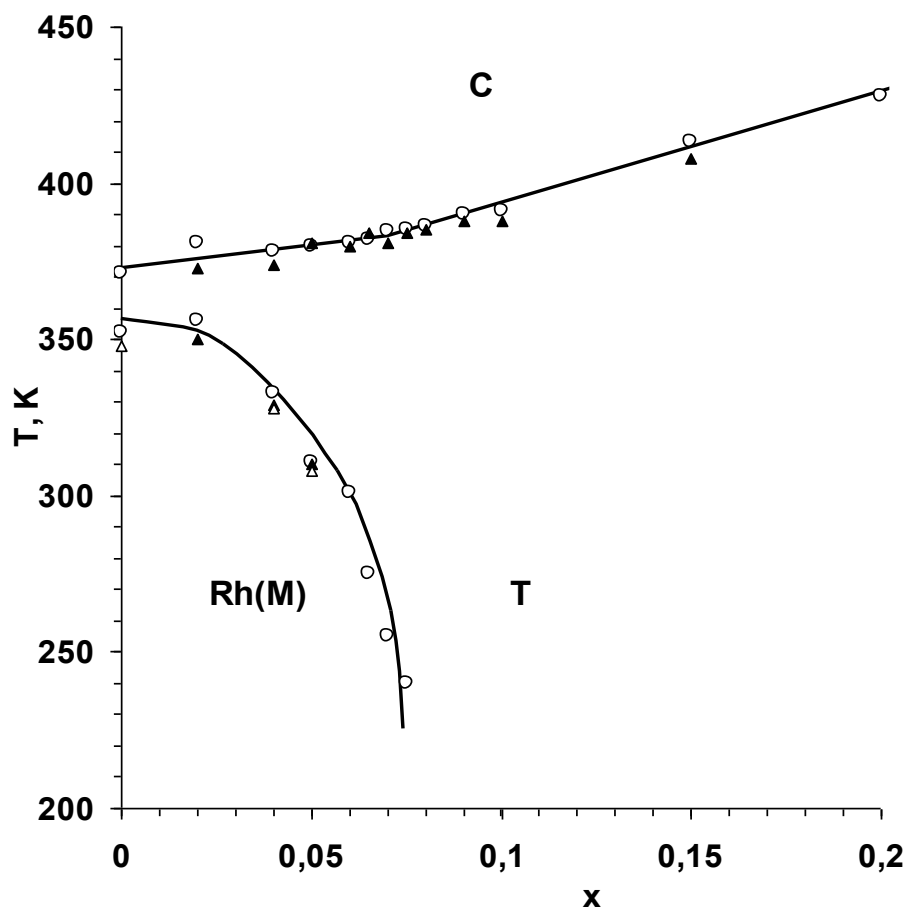


Рисунок 6.13 – x, T -фазовая диаграмма системы $(1-x)\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$, построенная по данным диэлектрических (круглые маркеры) и пирозлектрических (треугольные маркеры) исследований, при этом заполненные треугольники соответствуют пироотклику, измеренному в квазистатическом режиме, пустыми треугольниками – в динамическом. Rh(M)- ромбоэдрическая (моноклинная) фаза, T- тетрагональная, C- кубическая.

На рисунке 6.13 изображена фазовая диаграмма (x, T) системы PFN- x PT, построенная на основе данных диэлектрических и пирозлектрических исследований. Видно, что морфотропная фазовая граница, разделяющая на диаграмме две сегнетоэлектрические фазы, имеет дугообразный вид, практически не завися от x в области малых концентраций PbTiO_3 ($x < 0,05$), а при $x > 0,075$ становясь практически вертикальной. Для образцов с $x > 0,08$ соответствующих аномалий на температурных зависимостях ϵ и пирозлектрического коэффициента не наблюдалось вплоть до 10 К. В области $x \approx 0,07-0,08$ наблюдается изменение

наклона линии ФП между тетрагональной и кубической фазами. В целом, x - T фазовая диаграмма системы $(1-x)\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$, напоминает x - T диаграмму известной системы ТР релаксорного сегнетоэлектрика $(1-x)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$ [236].

6.2 Фазовый состав, диэлектрическая релаксация и теплофизические свойства керамики феррита висмута, модифицированного малоразмерными редкоземельными элементами

В последнее время отмечается стремительное возрастание интереса к обширному классу веществ - мультиферроикам на основе феррита висмута, в связи с сочетанием в них как магнитного ($T_N \sim 643$ K), так и сегнетоэлектрического ($T_c \sim 1083$ K) упорядочений [126]. Однако синтезировать термически устойчивые порошковые продукты, пригодные для получения керамик, чаще всего не удавалось [297]. Введение редкоземельных элементов (РЗЭ) позволяет стабилизировать структуру феррита висмута, оптимизировать его свойства, а также усилить взаимодействие между магнитными и электрическими свойствами за счет подавления пространственно-модулированной магнитной структуры [127]. В настоящем разделе рассматриваются особенности фазообразования, формирования поликристаллической (зеренной) структуры, тепло- и диэлектрических свойств керамических образцов ТР феррита висмута, модифицированного малоразмерными РЗЭ (Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Tm, Lu).

6.2.1 Фазовый состав, диэлектрические и теплофизические свойства керамики BiFeO_3 /РЗЭ

Рентгенофазовый анализ, проведенный при комнатной температуре, показал (таблица 6.2), что все исследованные ТР содержат примесные фазы $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ (1) (S.G. 123, $a = 10.181$ Å, симметрия кубическая [298]), $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (2) (S.G. Pbam, $a = 7.965$ Å, $b = 8.44$ Å, $c = 5.994$ Å, симметрия ромбическая [299]), обычно сопутствующие образованию BiFeO_3 [300], и фазы со структурой типа граната $\text{PZЭ}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (3) (симметрия кубическая, пространственная группа $Ia\bar{3}d$) [301],

концентрация которых варьируется в зависимости от вида РЗЭ и их концентрации. Так, соединение (1), обогащенное висмутом, образуется всегда, а (2), обогащенное железом, – в случаях, когда $I_{\text{пр}}/I_{\text{пер}}$ фазы (3) менее 10% (за исключением ТР состава $\text{Bi}_{0.85}\text{Yb}_{0.15}\text{O}_3$, в котором небольшое количество соединения (2) фиксируется при наличии $\sim 40\%$ $I_{\text{пр}}/I_{\text{пер}}$ фазы (3)). Наименьшее количество балластных фаз (1), (2) характерно для ТР с более крупными катионами РЗЭ (Тb), большее – для ТР с Lu – самым мелкогазмерным из всех РЗЭ. При этом минимум таких примесей содержится в ТР со средними концентрациями вводимых модификаторов ($\sim 10\text{--}15\%$). Выход за пределы указанного интервала приводит к нарастанию примесей, что, несомненно, связано с неполным вхождением малоразмерных катионов РЗЭ в базовую структуру BiFeO_3 при их очень малых и больших количествах. Что это так подтверждается и наибольшими $\rho_{\text{отн}}$ керамических образцов составов $\text{Bi}_{0.90}\text{РЗЭ}_{0.10}\text{FeO}_3$.

На рисунке 6.14 показаны изменения величины $I_{\text{пр}}/I_{\text{пер}}$ фазы (3) в зависимости от концентрации РЗЭ, а на вставке – зависимость минимальной концентрации РЗЭ, при которой уже образуется фаза (3), от R_i катиона РЗЭ. Видно, что образование фазы (3) начинается тем раньше, чем мельче катион РЗЭ (за исключением ТР с самым малоразмерным катионом Lu, в которых ни при одной концентрации Lu фаза (3) не образуется), а количество ее (оцениваемое по величине $I_{\text{пр}}/I_{\text{пер}}$) возрастает с увеличением содержания РЗЭ, а при $x > 0.15$ – с большей скоростью. Наблюдаемое связано с большей вероятностью возникновения примесей в составах с большей концентрацией РЗЭ и меньшими радиусами их катионов.

По содержанию примесей все исследованные ТР можно разделить на три группы: в первую входят ТР, содержащие Тb; во вторую – ТР, содержащие Dy, Ho, Er; и, наконец, в третью – ТР, содержащие Tm, Yb, Lu. Наименьшее количество примесей наблюдается в ТР первой группы, при этом их концентрация уменьшается по мере увеличения x . МО составов этой группы соответствует абсолютный минимум содержания примесей всех исследованных ТР, равный 5 %, что и понятно, ведь сосуществование различных фаз внутри МО является источником вакансий, точечных и протяженных дефектов, которые оказывают

положительное влияние на кинетику твердофазных реакций синтеза и последующего спекания. При этом, из всего ряда рассматриваемых модификаторов Tb обладает наиболее крупным R_i , в результате чего можно предположить достаточно «широкое» (по концентрации) его вхождение в решетку материала и, как следствие, уменьшение содержания примесных фаз. Это приводит к улучшению керамических и электрических характеристик объекта: более однородной микроструктуре с зернами правильной формы и более прочными межзеренными границами, увеличению $\rho_{отн.}$ и ρ_v , о чем будет сказано далее.

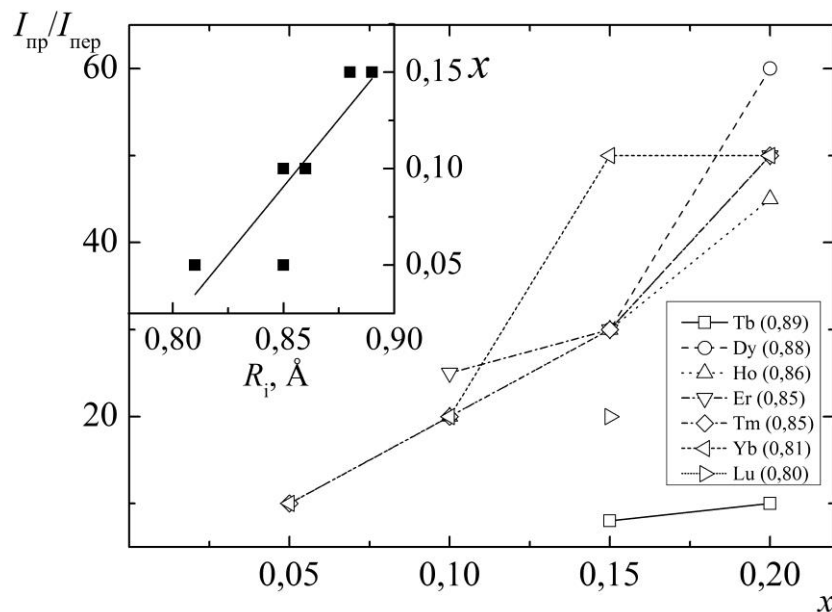


Рисунок 6.14 – Зависимость величины $I_{пр}/I_{пер}$ примесной фазы типа $PZT_3Fe_5O_{12}$ от концентрации РЗЭ. На вставке приведена зависимость минимальной концентрации РЗЭ, при которой уже образуется фаза (3), от R_i катиона РЗЭ.

В ТР второй группы содержание примесных фаз остается на уровне $\sim 9\%$ вплоть до $x = 0.10$, после чего их концентрация начинает монотонно увеличиваться для всех РЗЭ. В ТР третьей группы с относительно небольшими ионами содержание примесей достигает 50 %. При этом при больших концентрациях РЗЭ появляются дополнительные линии, которые не идентифицируются и, вероятно, принадлежат фазам, обладающим неперовскитной структурой.

Таблица 6.2 – Относительная интенсивность сильной линии примесной фазы, ($I_{\text{прим}}/I_{\text{пер}}$), симметрия и плотности ТР $\text{Bi}_{1-x}\text{PЗЭ}_x\text{FeO}_3$.
(25-1-40) соответствует $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$; (2-4-9) – $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$.

Химическая формула	$I_{\text{прим}}/I_{\text{пер}}$	Симметрия	$\rho_{\text{эксп}}, \text{г/см}^3$	$\rho_{\text{рентг}}, \text{г/см}^3$	$\rho_{\text{отн}}, \%$
1	2	3	4	5	6
$(\text{Bi}_{0.95}\text{Tb}_{0.05})\text{FeO}_3$	7(25-1-40) 7(2-4-9)	Рэ	7.67	8.35	91.88
$(\text{Bi}_{0.9}\text{Tb}_{0.1})\text{FeO}_3$	8(25-1-40) 7(2-4-9)	Рэ+следы Р	7.61	8.32	91.49
$(\text{Bi}_{0.85}\text{Tb}_{0.15})\text{FeO}_3$	5(25-1-40) 3(2-4-9) ~8 $\text{Tb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	~60 % Рэ + ~40 % Р (PЗЭFeO_3)	7.06	8.29	85.18
$(\text{Bi}_{0.8}\text{Tb}_{0.2})\text{FeO}_3$	6(25-1-40) ~10 $\text{Tb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	~15% Рэ + 85 % Р	6.97	8.46	82.40
$(\text{Bi}_{0.95}\text{Dy}_{0.05})\text{FeO}_3$	10(25-1-40) 10(2-4-9)	Рэ	7.48	8.36	89.44
$(\text{Bi}_{0.9}\text{Dy}_{0.1})\text{FeO}_3$	8(25-1-40) 5(2-4-9)	Рэ+следы Р	7.64	8.31	91.95
$(\text{Bi}_{0.85}\text{Dy}_{0.15})\text{FeO}_3$	21(25-1-40) ~30 $\text{Dy}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	Рэ + следы Р	7.41	8.25	89.79
$(\text{Bi}_{0.8}\text{Dy}_{0.2})\text{FeO}_3$	35(25-1-40) ~60 $\text{Dy}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	Рэ + следы Р	7.10	8.19	86.67
$(\text{Bi}_{0.95}\text{Ho}_{0.05})\text{FeO}_3$	12(25-1-40) 10 (2-4-9)	Рэ	7.36	8.36	88.03
$(\text{Bi}_{0.9}\text{Ho}_{0.1})\text{FeO}_3$	9(25-1-40) ~20 $\text{Ho}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	Рэ	7.34	8.31	88.33
$(\text{Bi}_{0.85}\text{Ho}_{0.15})\text{FeO}_3$	17(25-1-40) ~30 $\text{Ho}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	Рэ	7.10	8.24	86.19
$(\text{Bi}_{0.8}\text{Ho}_{0.2})\text{FeO}_3$	24(25-1-40) ~45 $\text{Ho}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	Рэ	6.86	8.19	83.78
$(\text{Bi}_{0.95}\text{Er}_{0.05})\text{FeO}_3$	9(25-1-40) 3(2-4-9)	Рэ		8.35	
$(\text{Bi}_{0.9}\text{Er}_{0.1})\text{FeO}_3$	10(25-1-40) ~25 ($\text{Er}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$)	Рэ		8.29	
$(\text{Bi}_{0.85}\text{Er}_{0.15})\text{FeO}_3$	17(25-1-40) ~30 ($\text{Er}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$)	Рэ		8.23	
$(\text{Bi}_{0.8}\text{Er}_{0.2})\text{FeO}_3$	26(25-1-40) ~50 ($\text{Er}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$)	Рэ + следы Р		8.16	
$(\text{Bi}_{0.95}\text{Tm}_{0.05})\text{FeO}_3$	6(25-1-40) ~10 ($\text{Tm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$)	Рэ	7.26	8.35	86.98
1	2	3	4	5	6

$(\text{Bi}_{0.9}\text{Tm}_{0.1})\text{FeO}_3$	11(25-1-40) ~20 ($\text{Tm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$)	Pэ	7.40	8.30	89.12
$(\text{Bi}_{0.85}\text{Tm}_{0.15})\text{FeO}_3$	15(25-1-40) ~30 ($\text{Tm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$)	Pэ	7.24	8.25	87.79
$(\text{Bi}_{0.8}\text{Tm}_{0.2})\text{FeO}_3$	24 (25-1-40) ~50 ($\text{Tm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$)	Pэ	7.11	8.20	86.74
$(\text{Bi}_{0.95}\text{Yb}_{0.05})\text{FeO}_3$	16(25-1-40) 11(2-4-9) ~10 ($\text{Yb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$)	Pэ	7.29	8.34	87.38
$(\text{Bi}_{0.9}\text{Yb}_{0.1})\text{FeO}_3$	17(25-1-40) ~20 ($\text{Yb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$)	Pэ	7.37	8.30	88.83
$(\text{Bi}_{0.8}\text{Yb}_{0.2})\text{FeO}_3$	37 (25-1-40) ~50 ($\text{Yb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$)	Pэ	7.08	8.20	86.33
$(\text{Bi}_{0.95}\text{Lu}_{0.05})\text{FeO}_3$	39(25-1-40) 34 (2-4-9)	Pэ	7.10	8.34	85.12
$(\text{Bi}_{0.9}\text{Lu}_{0.1})\text{FeO}_3$	24(25-1-40) 21 (2-4-9) следы ($\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$)	Pэ	7.37	8.30	88.79
$(\text{Bi}_{0.85}\text{Lu}_{0.15})\text{FeO}_3$	22(25-1-40) 16(2-4-9) ~20 ($\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$)	Pэ	7.25	8.24	87.94
$(\text{Bi}_{0.8}\text{Lu}_{0.2})\text{FeO}_3$	57(25-1-40) 36(2-4-9)	Pэ	7.27	8.20	88.66

Относительные плотности образцов колеблются в интервале 82–92 %, уменьшаясь вслед за уменьшением R_i PЗЭ. Общей тенденцией является совпадение локальных минимумов относительной плотности локальным максимумам содержания примесей в объектах.

В таблице 6.3 приведены параметры кубической ячейки фазы (3) и известные значения структурных параметров соединений $\text{PЗЭ}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (по данным [302]). Видно, что параметр a фазы (3) значительно превышает значения параметра a соединений $\text{PЗЭ}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$. Это означает, что в процессе синтеза ТР $(\text{Bi}_{1-x}\text{PЗЭ}_x)\text{FeO}_3$ образуются, по-видимому, ТР вида $(\text{PЗЭ}_{1-y}\text{Bi}_y)_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, что косвенно подтверждается идентичностью зависимостей параметров кубических ячеек соединений $\text{PЗЭ}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ и ТР указанного вида от ионного радиуса PЗЭ (рис. 6.15). При этом нарушается стехиометрия заданного состава за счет «ухода» Bi из базовой структуры. Это объясняет факт отсутствия указанной примеси в ТР с PЗЭ, в которых и без того кристаллизуется достаточно большое количество Bi-

содержащих примесей (1), (2).

Таблица 6.3 – Параметры $(P3Э_{1-y}Bi_y)_3Fe_5O_{12}$ – примесного ТР, образующегося в процессе твердофазного синтеза ТР $(Bi_{1-x}P3Э_x)FeO_3$.

(25-1-40) соответствует $Bi_{25}FeO_{40}$; (2-4-9) – $Bi_2Fe_4O_9$.

Формула	Примеси	$a_{\text{эксп}}, \text{\AA}$ $P3Э_3Fe_5O_{12}$	$a_{\text{табл}}, \text{\AA}$ JCPDS
1	2	3	4
$(Bi_{0.85}Tb_{0.15})FeO_3$	5(25-1-40) 3(2-4-9) ~8 $Tb_3Fe_5O_{12}$	12.509	
$(Bi_{0.8}Tb_{0.2})FeO_3$	6(25-1-40) ~10 $Tb_3Fe_5O_{12}$	12.512	—
$(Bi_{0.95}Dy_{0.05})FeO_3$	10(25-1-40) 10(2-4-9)		
$(Bi_{0.9}Dy_{0.1})FeO_3$	8(25-1-40) 5(2-4-9)		
$(Bi_{0.85}Dy_{0.15})FeO_3$	21(25-1-40) ~30 $Dy_3Fe_5O_{12}$	12.500	12.404 (23-237)
$(Bi_{0.8}Dy_{0.2})FeO_3$	35(25-1-40) ~60 $Dy_3Fe_5O_{12}$	12.498	
$(Bi_{0.95}Ho_{0.05})FeO_3$	12(25-1-40) 10 (2-4-9)		
$(Bi_{0.9}Ho_{0.1})FeO_3$	9(25-1-40) ~20 $Ho_3Fe_5O_{12}$	12.470	12.376 (23-282)
$(Bi_{0.85}Ho_{0.15})FeO_3$	17(25-1-40) ~30 $Ho_3Fe_5O_{12}$	12.489	
$(Bi_{0.8}Ho_{0.2})FeO_3$	24(25-1-40) ~45 $Ho_3Fe_5O_{12}$	12.487	
$(Bi_{0.95}Er_{0.05})FeO_3$	9(25-1-40) 3(2-4-9)		
$(Bi_{0.9}Er_{0.1})FeO_3$	10(25-1-40) ~25 $(Er_3Fe_5O_{12})$	12.465	12.347 (23-240)
$(Bi_{0.85}Er_{0.15})FeO_3$	17(25-1-40) ~30 $(Er_3Fe_5O_{12})$	12.459	
$(Bi_{0.8}Er_{0.2})FeO_3$	26(25-1-40) ~50 $(Er_3Fe_5O_{12})$	12.460	
$(Bi_{0.95}Tm_{0.05})FeO_3$	6(25-1-40) ~10 $(Tm_3Fe_5O_{12})$	12.423	12.327 (23-591)
$(Bi_{0.85}Tm_{0.15})FeO_3$	15(25-1-40) ~30 $(Tm_3Fe_5O_{12})$	12.434	
1	2	3	4

$(\text{Bi}_{0.8}\text{Tm}_{0.2})\text{FeO}_3$	24 (25-1-40) ~50 ($\text{Tm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$)	12.432	
$(\text{Bi}_{0.95}\text{Yb}_{0.05})\text{FeO}_3$	16(25-1-40) 11(2-4-9) ~10 ($\text{Yb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$)	12.414	12.301 (23-730)
$(\text{Bi}_{0.9}\text{Yb}_{0.1})\text{FeO}_3$	17(25-1-40) ~20 ($\text{Yb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$)	12.399	
$(\text{Bi}_{0.85}\text{Yb}_{0.15})\text{FeO}_3$	54 (25-1-40) 3(2-4-9) ~50 ($\text{Yb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$)	12.414	
$(\text{Bi}_{0.8}\text{Yb}_{0.2})\text{FeO}_3$	37 (25-1-40) ~50 ($\text{Yb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$)	12.410	
$(\text{Bi}_{0.95}\text{Lu}_{0.05})\text{FeO}_3$	39(25-1-40) 34 (2-4-9)		
$(\text{Bi}_{0.9}\text{Lu}_{0.1})\text{FeO}_3$	24(25-1-40) 21 (2-4-9) следы ($\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$)		
$(\text{Bi}_{0.85}\text{Lu}_{0.15})\text{FeO}_3$	22(25-1-40) 16(2-4-9) ~20 ($\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$)	12.388	12.284
$(\text{Bi}_{0.8}\text{Lu}_{0.2})\text{FeO}_3$	57(25-1-40) 36(2-4-9)		

Из таблицы 6.2 видно, что ТР $(\text{Bi}_{1-x}\text{Tb}_x)\text{FeO}_3$ и $(\text{Bi}_{1-x}\text{Dy}_x)\text{FeO}_3$ испытывают переход из ромбоэдрической (Рэ) фазы в морфотропную область (МО), содержащую смесь Рэ и ромбической (Р) с моноклинной (М) подъячейкой фаз (последняя – типа GdFeO_3 [303], реализуемой в соединениях РЗЭFeO_3). Все остальные ТР принадлежат Рэ-области (за исключением ТР состава $\text{Bi}_{0.8}\text{Er}_{0.20}\text{FeO}_3$ со «следами» Р-фазы). Отсутствие МО в этих ТР может быть следствием образования гранатоподобных структур, в результате чего концентрация РЗЭ уменьшается и переход Рэ→Р становится невозможным.

На рисунке 6.16 показаны изменения объемов ромбоэдрически искаженных элементарных перовскитовых ячеек изученных ТР. Практически во всех ТР V ячейки уменьшается с нарастанием количества РЗЭ, что соответствует логике уменьшения среднего радиуса A -катиона, исключение составляют ТР с Er и Lu, в которых V увеличивается, и ТР с Yb, в котором V практически не изменяется. Это, а также тот факт, что при одной и той же концентрации (начиная с $x = 0.10$)

вводимых РЗЭ V при уменьшении среднего радиуса A -катиона не уменьшается, является следствием, как отмечалось ранее, кристаллохимических особенностей образующихся ТР: при малых и больших x , скорее всего, формируются ТР внедрения, при средних – ТР замещения или комбинированного типа. Параметры Р-ячеек ($a = c$, b , β) ТР состава $\text{Bi}_{0.85}\text{Tb}_{0.15}\text{FeO}_3$, $\text{Bi}_{0.80}\text{Tb}_{0.20}\text{FeO}_3$, и Рэ ячейки (a , α) $\text{Bi}_{0.90}\text{Dy}_{0.10}\text{FeO}_3$ равны, соответственно, 3.910 и 3.902 Å, 92.02°; 3.911 и 3.903 Å, 92.08°, а также 3.954 Å и 89.48°.

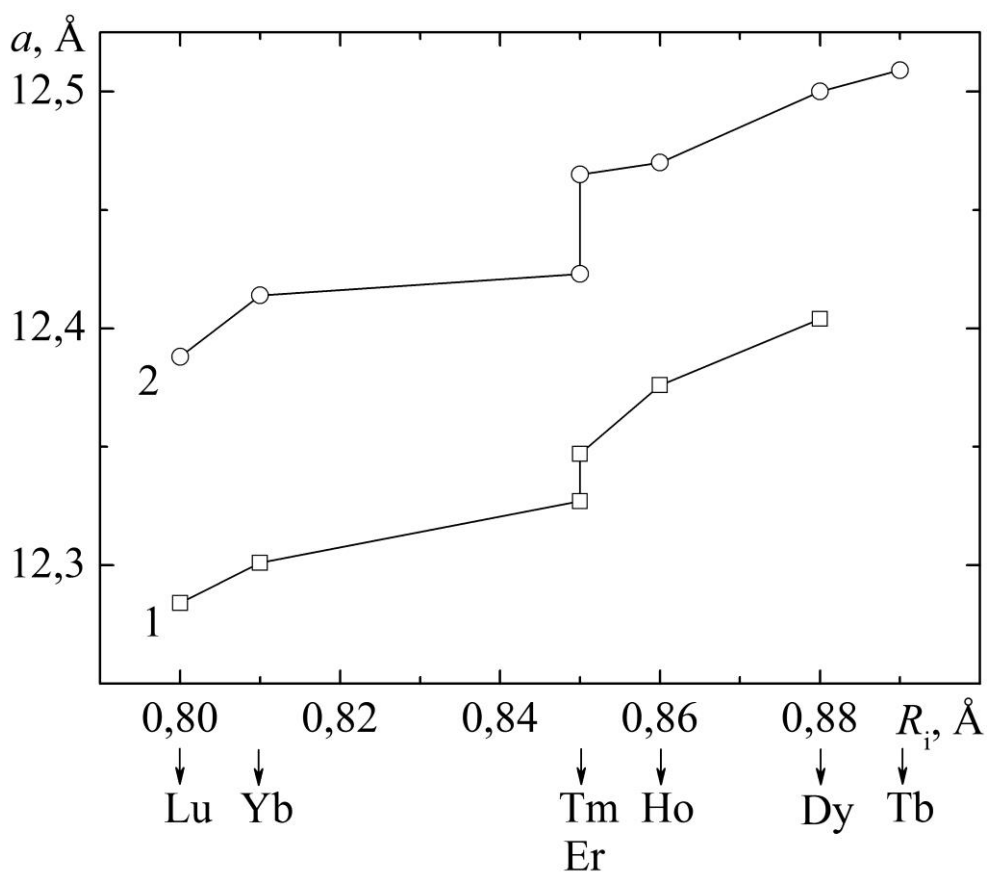


Рисунок 6.15 – Зависимости параметров кубических ячеек соединений $\text{РЗЭ}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (по данным базы данных JCPDS) (1) и ТР $(\text{РЗЭ}_{1-y}\text{Bi}_y)_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (2) от ионного радиуса РЗЭ.

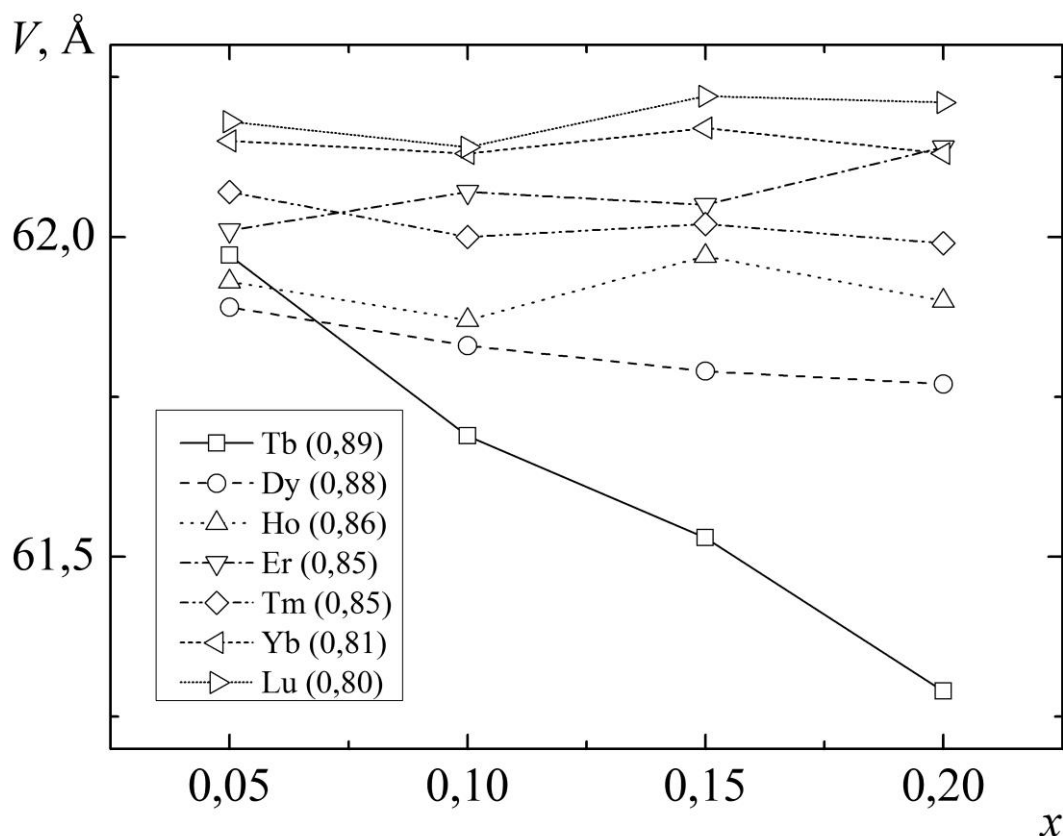


Рисунок 6.16 – Зависимость объемов ромбоэдрически искаженных элементарных перовскитовых ячеек ТР $\text{Bi}_{1-x}\text{PЗЭ}_x\text{FeO}_3$ от x .

На рисунке 6.17 представлены зависимости $V_{\text{эксп.}}$, ρ_v , $\varepsilon/\varepsilon_0$ и $\text{tg}\delta$ всех изученных ТР от x , измеренные при комнатной температуре. На вставке рис. 6.17 приведена также зависимость теоретического объема элементарной ячейки ($V_{\text{теор.}}$), рассчитанного в соответствии с [134], от x для Tb-содержащих составов. Отметим, что $V_{\text{теор.}}(x)$ были рассчитаны для всех РЗЭ, однако, ввиду практически полного их совпадения в интервале $0.00 \leq x \leq 0.10$, данные зависимости на рисунке приведены не были. Анализ рисунка подтверждает выбранную ранее классификацию: так, для ТР первой группы характерно симбатное изменение $V_{\text{теор.}}$ и $V_{\text{эксп}}$ в зависимости от x , что говорит о достаточно полном растворении Tb в структуре феррита висмута. В ТР второй группы наклон зависимости $V_{\text{эксп}}(x)$ наблюдается лишь в области $0.00 \leq x \leq 0.10$, для составов третьей группы границей растворимости является концентрация РЗЭ $x=0.05$, выше которой $V_{\text{эксп}}$ практически не изменяется. Наблюдаемое можно объяснить несоответствием малоразмерных катионов РЗЭ второй и третьей групп геометрическим условиям существования перовскитовых

структур [133]. Скорее всего, эти катионы не встраиваются в *A*-подрешетку BiFeO_3 , а занимают *B*-позиции либо располагаются по границам кристаллитов.

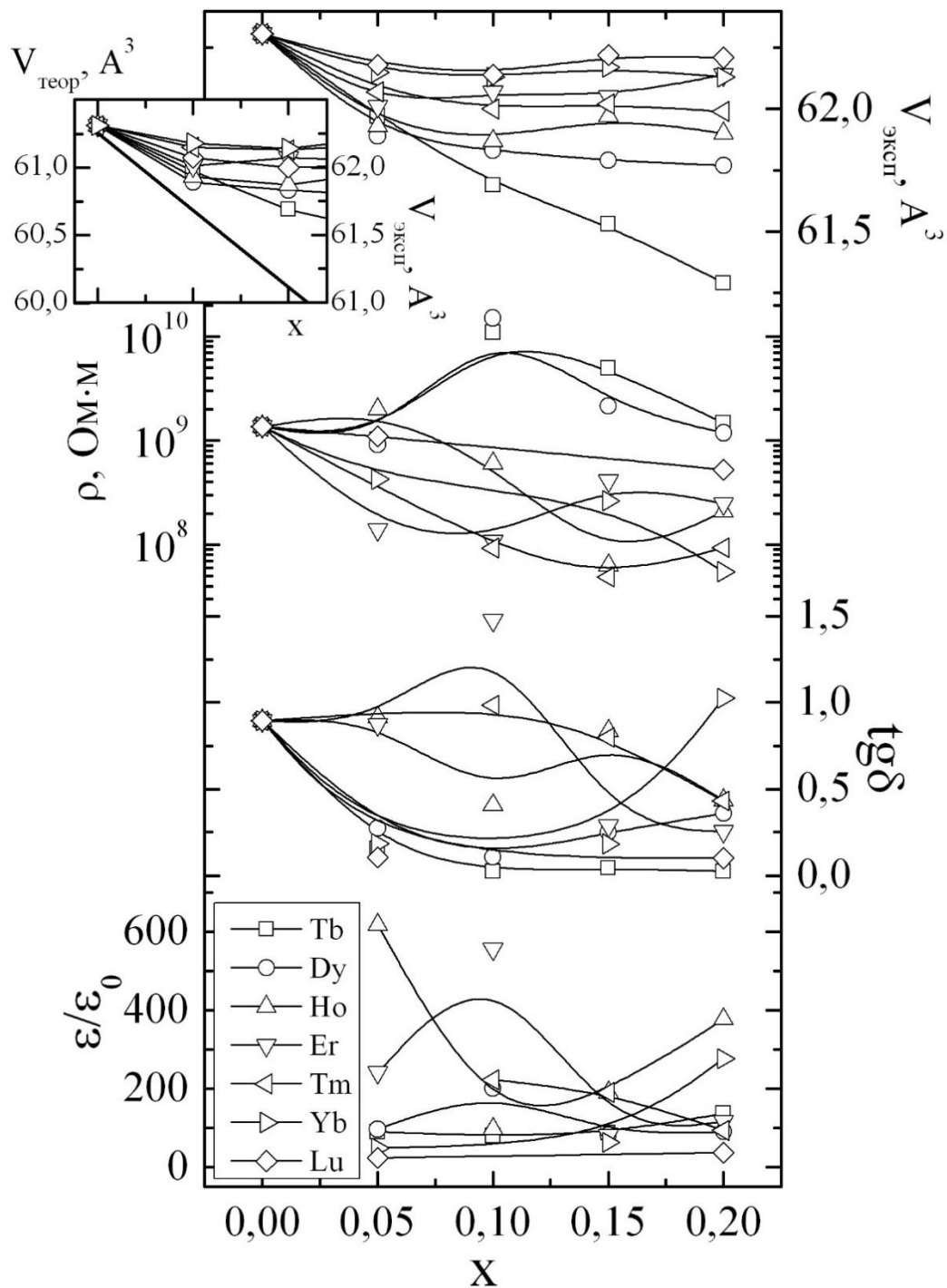


Рисунок 6.17 – Зависимости $V_{\text{эксп}}$, ρ , ϵ/ϵ_0 и $\text{tg}\delta$ всех изученных ТР от x при комнатной температуре. На вставке сплошной линией приведена зависимость

$V_{\text{теор.}}$ ТР $\text{Bi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{FeO}_3$ от величины x .

Электрофизические параметры исследованных ТР коррелируют с изменениями зависимостей $V_{\text{эсп.}}$ и $\rho_{\text{отн.}}$ от x . Кривая $\rho_v(x)$ испытывает максимум при $x=0.10$ в ТР с Tb и Dy, что соответствует границе МО в первом случае и порогу растворимости РЗЭ – во втором. Вслед за увеличением ρ_v , вклад в диэлектрический отклик объектов потерь на сквозную электропроводность уменьшается, что выражается в уменьшении $\varepsilon/\varepsilon_0$ в данной концентрационной области. На спад $\rho_v(x)$ в МО ТР BiFeO_3 с Tb, вероятно, оказывают влияние дефекты и мезоскопические неоднородности, сопутствующие обычно областям сосуществования различных фаз. Присутствие последних увеличивает внутренние электромеханические потери и уменьшает ρ_v керамик данного состава. Увеличении концентрации РЗЭ выше порога растворимости приводит к снижению ρ_v и увеличению диэлектрической проницаемости ТР за счет роста диэлектрических потерь. При этом наблюдается немонотонность указанных зависимостей при изменении x . Это может быть связано с перераспределением примесных фаз, возникновением дефектных ситуаций различной природы, в том числе, обусловленной переменной валентностью Fe.

Далее показаны фотографии микроструктуры изученных объектов (рисунки 6.18 - 6.20): черные области округлой и неправильной формы – поры. Они распределены по поверхности неоднородно. Травлением выявлены границы кристаллитов: замкнутые темные линии вокруг более светлых областей (зерен керамики). Было установлено, что наиболее совершенны микроструктуры феррита висмута с более крупными РЗЭ.

При уменьшении R_i и возрастании x увеличивается количество примесной фазы («серые» зерна), структура разрыхляется, межкристаллитные пространства заполняются жидкой фазой, утолщаются границы зерен, трансформируется их габитус.

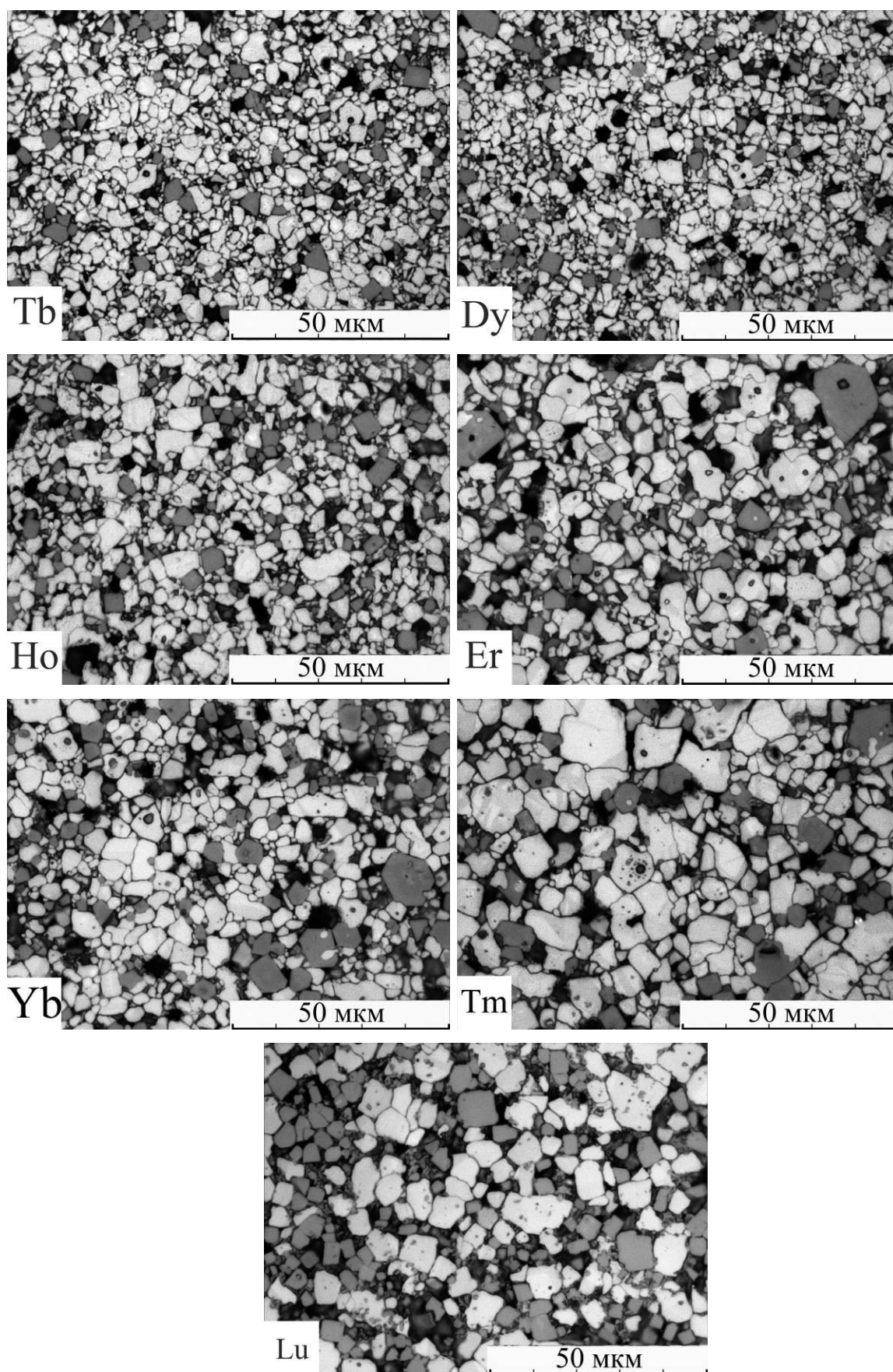


Рисунок 6.18 – Микроструктуры образцов керамики $\text{Bi}_{0.9}\text{P}_{3\text{Э}}_{0.1}\text{FeO}_3$ (P3Э – Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Tm, Lu) при комнатной температуре. P3Э указан в левом нижнем углу.

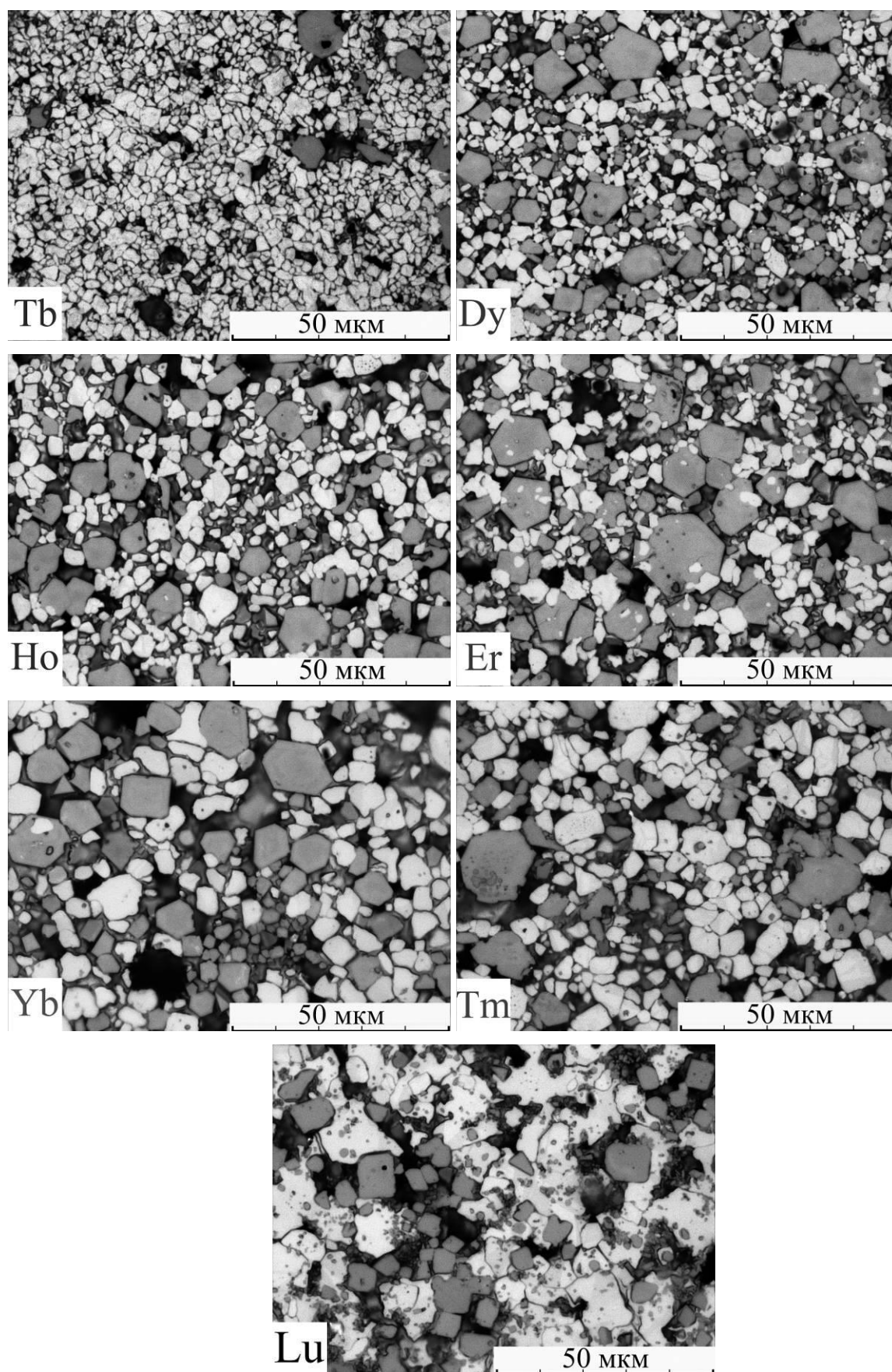


Рисунок 6.19 – Микроструктуры образцов керамики $\text{Bi}_{0.8}\text{P}_{3\text{Э}}_{0.2}\text{FeO}_3$ (P3Э – Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Tm, Lu) при комнатной температуре. P3Э указан в левом нижнем углу.

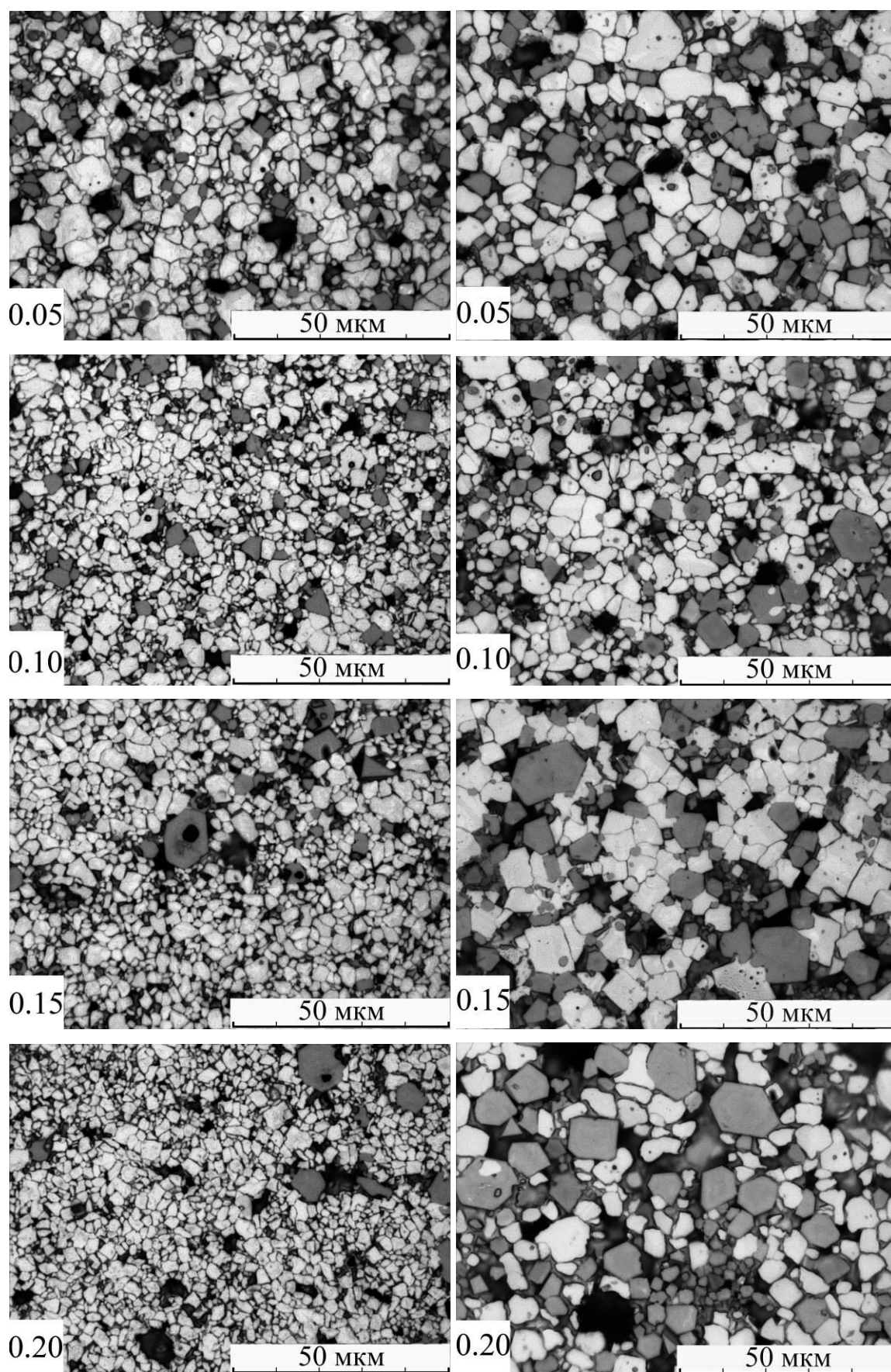


Рисунок 6.20 – Микроструктуры образцов керамики $\text{Bi}_{1-x}\text{R3E}_x\text{FeO}_3$. РЗЭ = Tb (слева) и Yb (справа). Концентрация РЗЭ указана в левом нижнем углу.

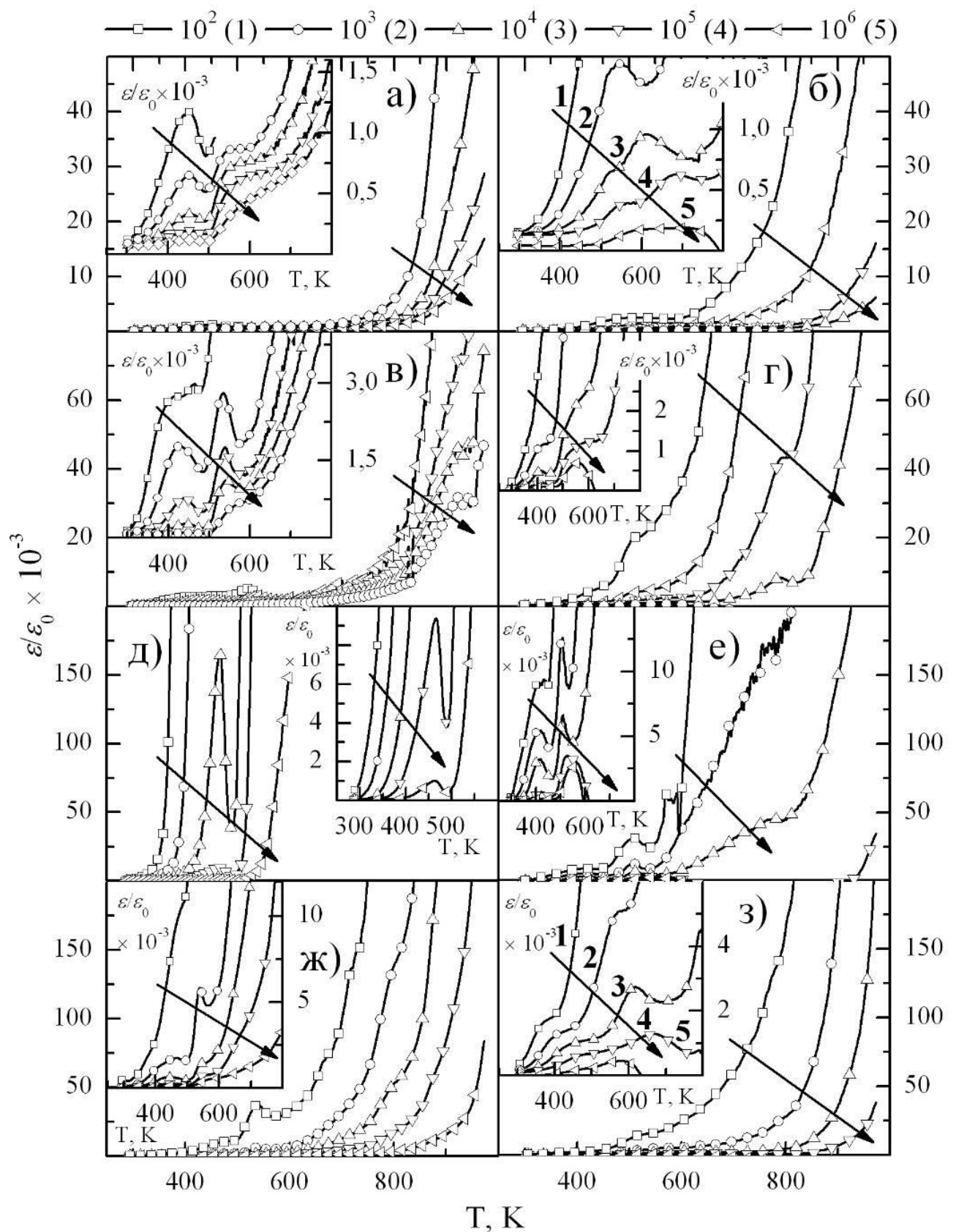


Рисунок 6.21 – Зависимости ϵ/ϵ_0 образцов керамики $\text{Bi}_{1-x}\text{Pz}_x\text{FeO}_3$ от температуры и f при $x = 0.05$ и 0.20 , PЗЭ = Tb (а, б), Dy (в, г), Ho (д, е), Er (ж, з), соответственно.

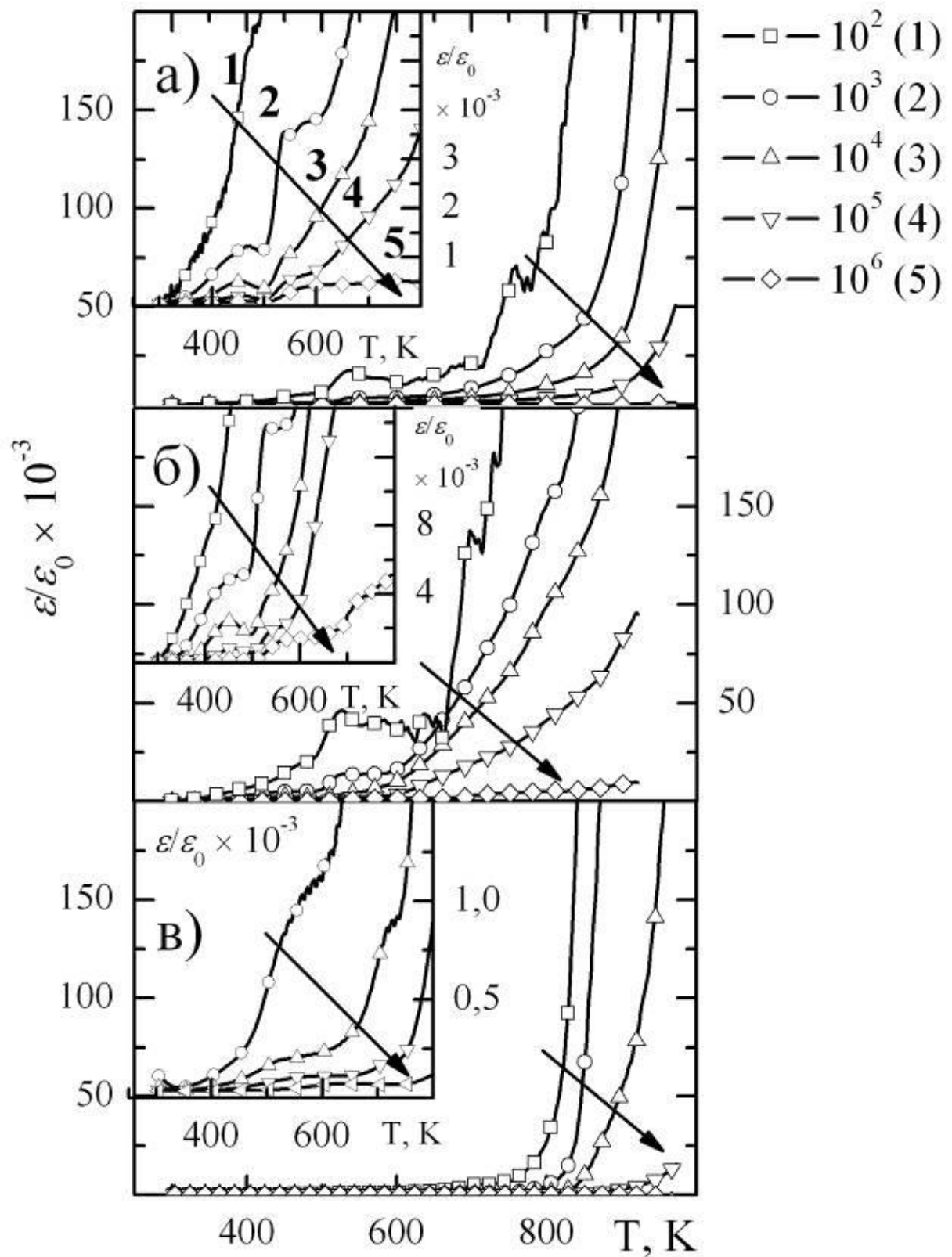


Рисунок 6.22 – Зависимости ϵ/ϵ_0 образцов керамики $\text{Bi}_{0.80}\text{P}_3\text{Э}_{0.20}\text{FeO}_3$ от температуры и f , $\text{P}_3\text{Э} = \text{Tm}$ (а), Yb (б), Lu (в).

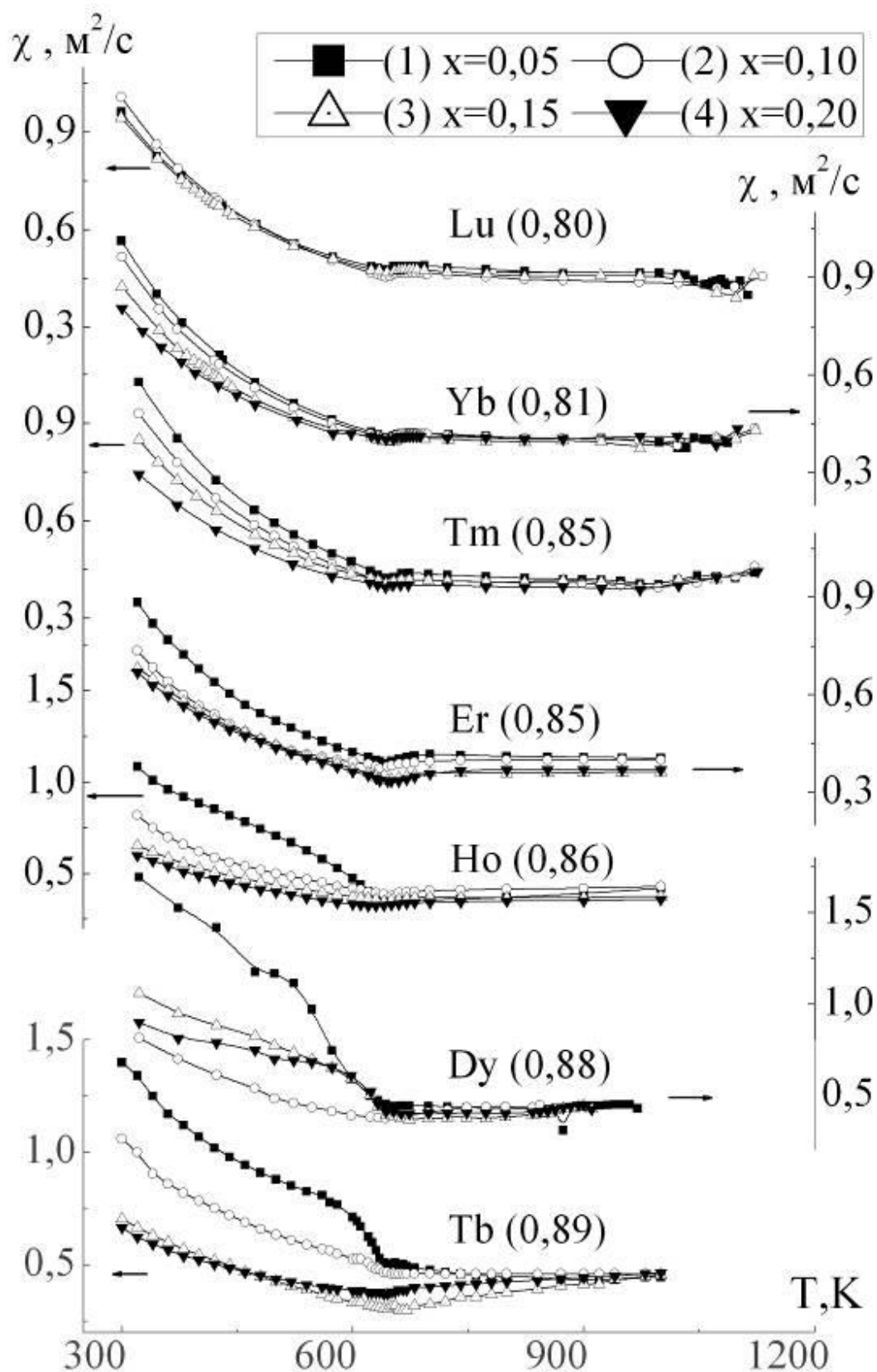


Рисунок 6.23 – Зависимости χ образцов керамики $\text{Bi}_{1-x}\text{P}_x\text{Zr}_x\text{FeO}_3$ от температуры. В скобках указан ионный радиус, R_i РЗЭ.

Результаты исследования зависимостей $\varepsilon/\varepsilon_0$ образцов керамик $\text{Bi}_{1-x}\text{PЗЭ}_x\text{FeO}_3$ от температуры приведены на рисунках 6.21 и 6.22. Видно, что в областях 400–500 К формируются два сильно дисперсионных максимума $\varepsilon/\varepsilon_0$, главной чертой которых является сдвиг в область высоких температур, уменьшение и размытие их пиковых значений при увеличении частоты. Подобные явления, известные под названием максвелл-вагнеровской релаксации, наблюдались ранее в [304] и были связаны с накоплением свободных зарядов на межслоевых и межфазных границах, а также на границах раздела компонентов, возникающих на фоне внутрифазных перестроек. На рисунке 6.23 представлены температурные зависимости χ всех исследованных ТР. Хорошо видно, что "поведение" всех характеристик экстремально в окрестности температуры ≈ 640 К, соответствующей, предположительно, температуре антиферромагнитного ФП. Об этом говорит и резкий рост теплопроводности при уменьшении температуры ниже T_N , чего можно ожидать при переходе в фазу, обладающую магнитным упорядочением. Такой переход обычно сопряжён с исключением (уменьшением) Ян – Теллеровских искажений за счёт подавления электрон-решёточного взаимодействия упорядоченной спиновой структурой, что, в свою очередь, должно приводить к увеличению средней длины свободного пробега фононов и, как следствие, к росту теплопроводности. На многих зависимостях теплофизических параметров от температуры наблюдаются дополнительные аномалии, что, по-видимому, связано с протеканием здесь полиморфных превращений, соответствующих сложному фазовому наполнению объектов исследования. Из рисунка также видно, что в ТР с мелкогазмерными РЗЭ T_N практически не зависит от x , что отчасти связано с неполнотой встраивания этих элементов в кристаллическую решётку базового соединения, что провоцирует выпадение балластных примесных фаз, появление которых неизбежно приводит к отклонению от заложенной стехиометрии состава ТР. С другой стороны, присутствие дополнительных аномалий может размывать переход, маскируя тем самым небольшие изменения T_N , связанные с изменением состава ТР.

6.2.2 Комплексная проводимость феррита висмута, модифицированного РЗЭ

Исследования комплексной проводимости проводили в интервале температур 140...290 К в полосе частот от 10^{-2} Гц до $1.5 \cdot 10^5$ Гц и при комнатной температуре в частотном интервале от 10^{-4} Гц до $2 \cdot 10^7$ Гц при помощи универсального измерительного моста Novocontrol ALPHA High-Resolution Dielectric Analyzer, оборудованного системой Novotherm-HT temperature control system для высокотемпературных измерений.

Аппроксимация комплексной проводимости производилась с помощью соотношения $\sigma^*(\omega) = \sigma_0[i\omega\tau_e/\ln(1 + i\omega\tau_e)]$, где $1/\tau_e$ – частота попыток преодоления наибольшего барьера, определяющего проводимость на постоянном токе.

На рисунке 6.24 приведены результаты такой аппроксимации, проведенной при комнатной температуре для BFO и BFO/РЗЭ, где РЗЭ – 5 мол.% Tb, Dy, Ho, Er, Lu (BTF, BDF, BHF, BEF, BLF, соответственно).

По данным исследования импеданса были рассчитаны значения комплексной диэлектрической проницаемости ϵ^* и электрического модуля $\beta^* = 1/\epsilon^*$, аппроксимации которых приведены на рисунках 6.25 и 6.26, соответственно, для тех же составов.

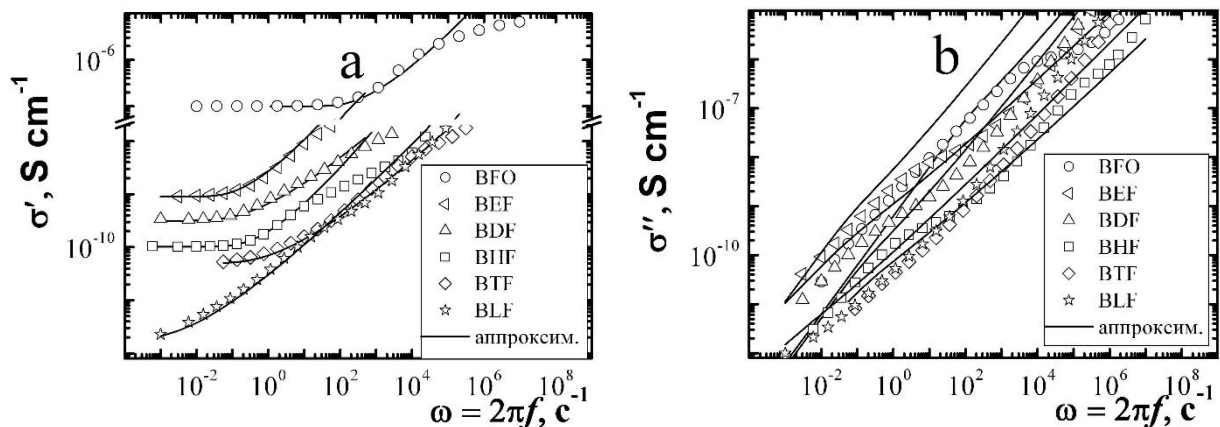


Рисунок 6.24 – Зависимости действительной (а) и мнимой (б) частей комплексной проводимости от частоты.

На рисунке 6.24 приведены результаты такой аппроксимации, проведенной при комнатной температуре для BFO и BFO/ПЗЭ, где ПЗЭ – 5 мол.% Tb, Dy, Ho, Er, Lu (BTF, BDF, BHF, BEF, BLF, соответственно).

По данным исследования импеданса были рассчитаны значения комплексной диэлектрической проницаемости ϵ^* и электрического модуля $\beta^* = 1/\epsilon^*$, аппроксимации которых приведены на рисунках 6.25 и 6.26, соответственно, для тех же составов.

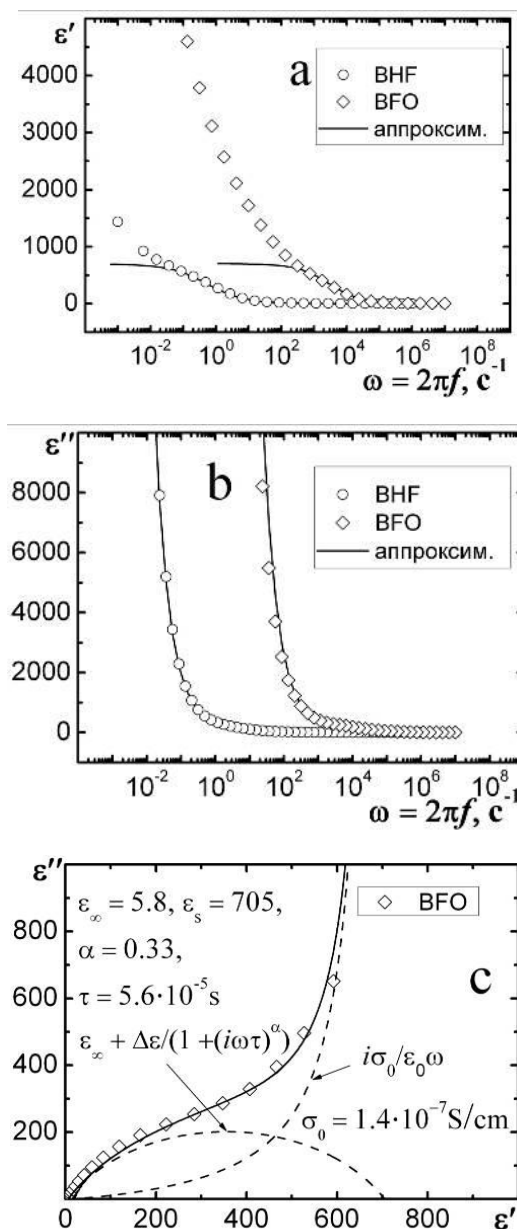


Рисунок 6.25 – Зависимости $\epsilon'(\omega)$ (а), $\epsilon''(\omega)$ (б) и диаграмма Коула-Коула (с) для керамики BFO и BHF.

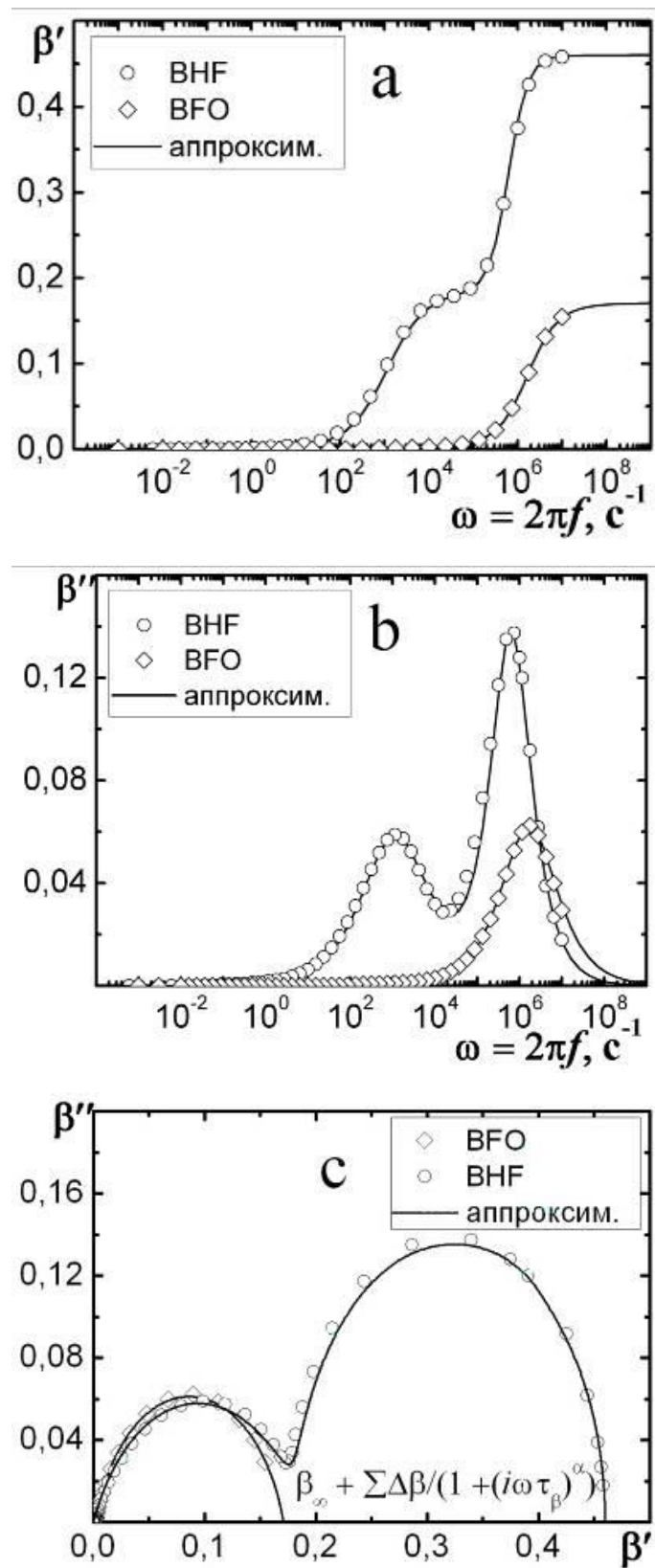


Рисунок 6.26 – Зависимости $\beta'(\omega)$ (a), $\beta''(\omega)$ (b) и диаграмма Коула-Коула (c) для керамики BFO и BHF.

Аппроксимация с помощью указанной выше модели позволила вычислить значения проводимости на постоянном токе σ_0 и времен диэлектрической релаксации τ_ϵ . Несмотря на то, что с увеличением температуры значения σ_0 для всех составов стремительно растут, при комнатной температуре проводимость в керамиках, содержащих РЗЭ, меньше, чем в ВФО как минимум на три порядка (см. рисунок 6.24). Данный результат заслуживает внимания и его необходимо учитывать при создании новых мультиферроиков на основе ВФО.

6.2.3 Фазообразование, зеренная структура, диэлектрические и теплофизические свойства мультиферроика BiFeO_3/Tb

Рентгенофазовый анализ, проведенный при комнатной температуре, показал, что ТР $\text{Bi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{FeO}_3$ испытывают переход из ромбоэдрической (Рэ) фазы, характерной для феррита висмута, в морфотропную область (МО), содержащую смесь Рэ и ромбической (Р) с моноклинной (М) подъячейкой фаз (последняя – типа GdFeO_3 [304], реализуемой в соединениях LnFeO_3).

На рисунке 6.27 представлены зависимости $V_{\text{эсп.}}$, $V_{\text{теор.}}$, ρ_v , ϵ/ϵ_0 и $\text{tg}\delta$ всех изученных ТР от x , при комнатной температуре. Из рисунка видно, что для изученных ТР характерно симбатное изменение $V_{\text{теор.}}$ и $V_{\text{эсп}}$ в зависимости от x (см. рисунок 6.27, кривые 1 и 2), что говорит о достаточно полном растворении Tb в структуре феррита висмута. Несмотря на это, все исследованные ТР содержат небольшое количество примесных фаз, среди которых $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ (симметрия кубическая), $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (симметрия ромбическая), обычно сопутствующие образованию BiFeO_3 [301], и фазы со структурой типа граната ($\text{Ln}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$) (симметрия кубическая) [302]. По мере увеличения концентрации Tb в системе, относительная интенсивность сильной линии примесной фазы ($I_{\text{прим}}/I_{\text{пер}}$), в целом, уменьшается (рисунок 6.27, кривая 3). При этом абсолютный минимум содержания примесей, равный 5 %, соответствует МО исследованных составов, что и понятно, ведь сосуществование различных фаз внутри МО является источником вакансий, точечных и протяженных дефектов, которые оказывают положительное влияние на кинетику твердофазных реакций синтеза и последующего спекания. Уменьшение

содержания примесных фаз приводит к улучшению керамических и электрических характеристик объекта: более однородной микроструктуре с зернами правильной формы и более прочными межзеренными границами, увеличению $\rho_{\text{отн.}}$ и ρ_v , о чем будет сказано далее.

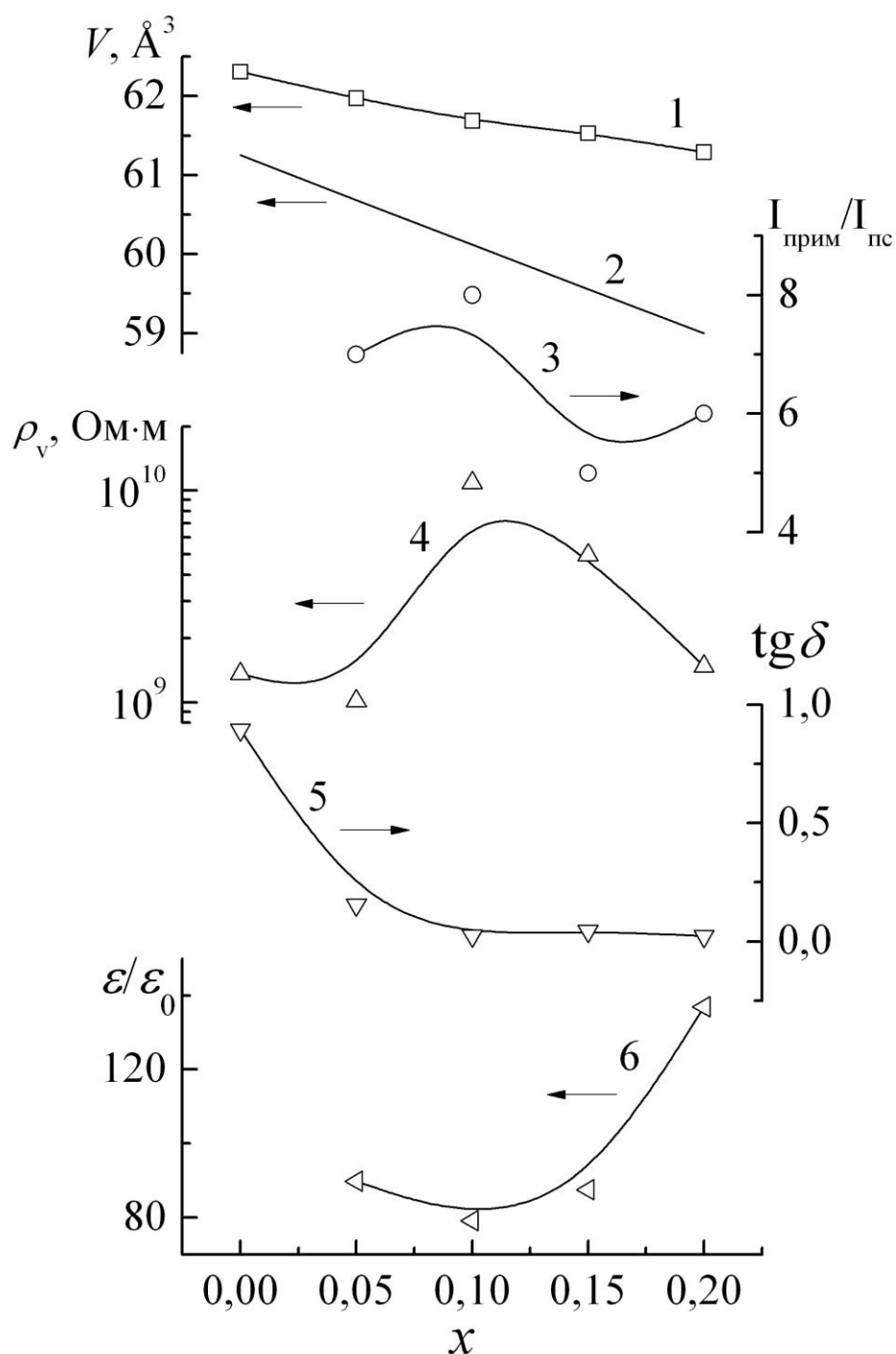


Рисунок 6.27 – Зависимости $V_{\text{эксп}}$ (1), $V_{\text{теор}}$ (2), $I_{\text{прим}}/I_{\text{пс}}$ (3), ρ_v (4), $\text{tg}\delta$ (5) и ϵ/ϵ_0 (6) ТР $\text{Bi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{FeO}_3$ от x при комнатной температуре.

Электрофизические параметры исследованных ТР коррелируют с изменением зависимости $I_{\text{прим}}/I_{\text{пер}}$ от x .

Кривая $\rho_v(x)$ испытывает максимум при $x = 0.10$, что соответствует границе МО. Вслед за увеличением ρ_v , вклад в диэлектрический отклик объектов потерь на сквозную электропроводность уменьшается, что выражается в уменьшении $\varepsilon/\varepsilon_0$ в данной концентрационной области. На спад $\rho_v(x)$ в МО ТР BiFeO_3 с Tb, вероятно, оказывают влияние дефекты и мезоскопические неоднородности, сопутствующие обычно областям сосуществования различных фаз. Присутствие последних увеличивает внутренние электромеханические потери и уменьшает ρ_v керамик данного состава.

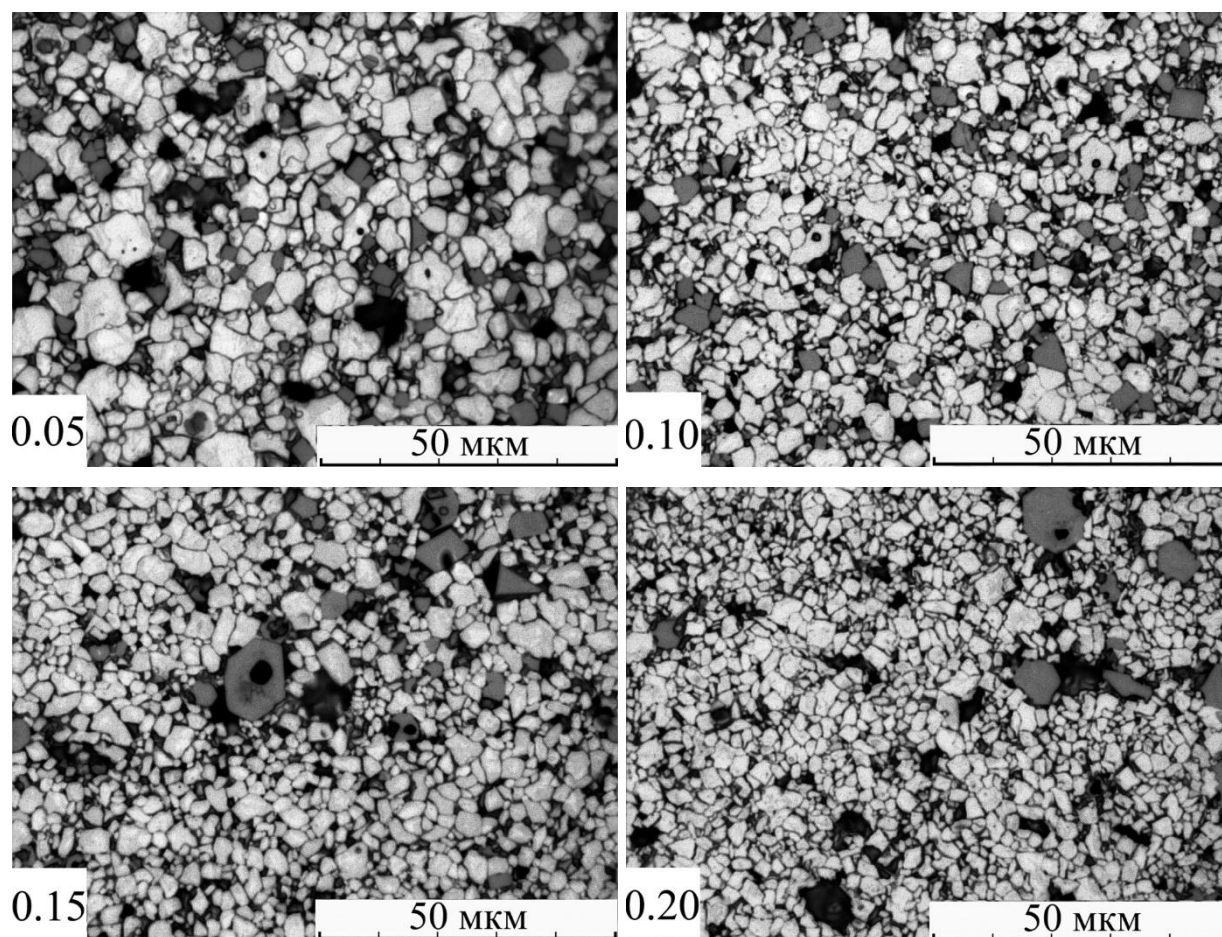


Рисунок 6.28 – Микроструктуры образцов керамики $\text{Bi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{FeO}_3$. Концентрация x указана в левом нижнем углу фотографий

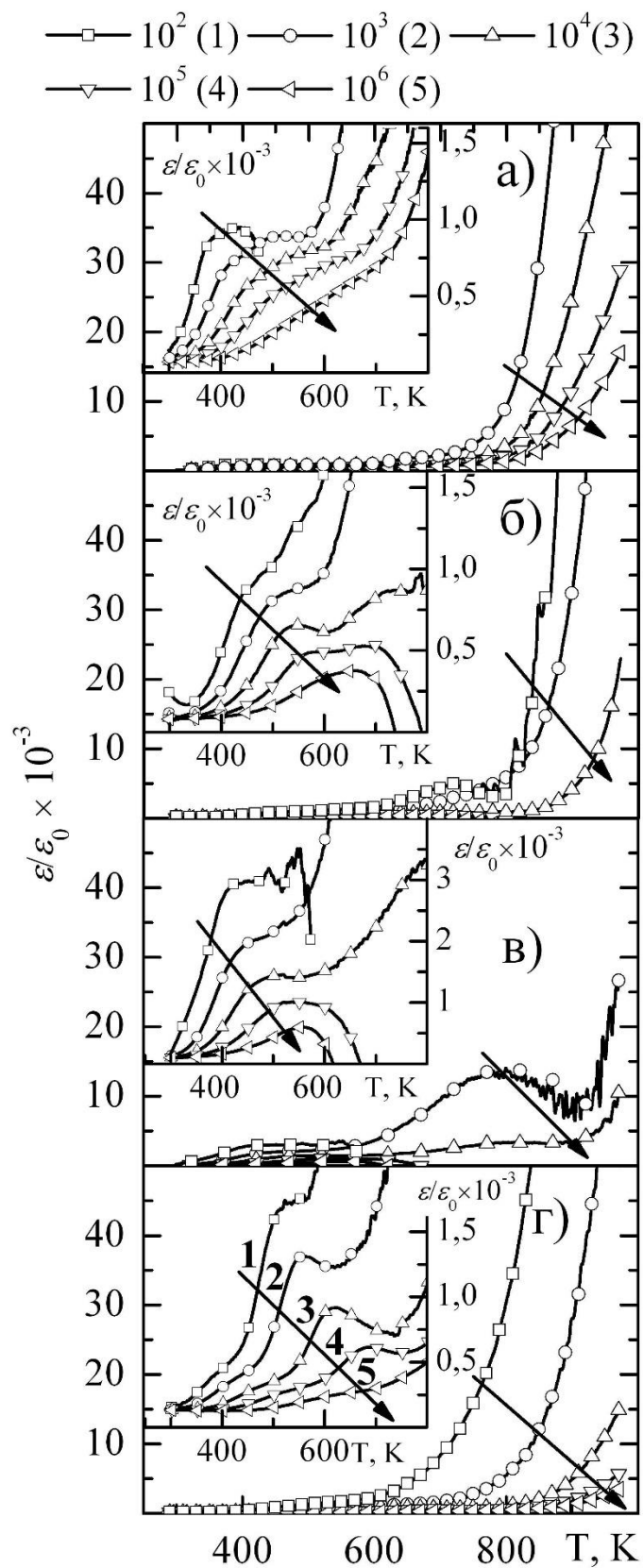


Рисунок 6.29 – Зависимости $\varepsilon/\varepsilon_0$ образцов керамики $\text{Bi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{FeO}_3$ от температуры (режим охлаждения), $x = 0.05$ (а), 0.10 (б), 0.15 (в) и 0.20 (г)

На рисунке 6.28 показаны фотографии микроструктуры изученных объектов. Черные области округлой и неправильной формы – поры. Они распределены по поверхности неоднородно. Травлением выявлены границы кристаллитов: замкнутые темные линии вокруг более светлых областей (зерен керамики). Из фотографий видно, что поликристаллические структуры исследованных керамик представлены многофазными микроструктурами, включающими в себя основную связную «светлую» и не основную локальную «серую» фазы. Основная фаза представлена кристаллитами, размер и форма которых изменяются в широких пределах. С ростом x средний размер кристаллитов основной фазы уменьшается, а «серой» – увеличивается.

Во всех случаях зерна основной светлой фазы имеют несколько искривленные границы. «Серая» фаза представлена кристаллитами более правильной формы, имеющими больший размер в сравнении с зернами основной. В ряде случаев кристаллиты «серой» фазы захватываются зернами основной фазы (помимо этого может происходить и захват пор). С ростом x происходит уменьшение процентного соотношения «серых» фаз. Обычно это приводит к усилению диэлектрических свойств за счет уменьшения внутренних электромеханических потерь, выравнивания электрических свойств на границах раздела микро- и мезоскопических областей. Данное утверждение коррелирует с представленными выше результатами исследований (см. рисунок 6.27, кривые 4-6).

На рисунке 6.28 представлены температурные зависимости $\varepsilon/\varepsilon_0$, λ , χ , C_p и α всех исследованных ТР. На рисунке 6.29 представлены диэлектрические спектры образцов ТР, измеренные в режиме охлаждения. Видно на этих рисунках, что в области температур 500...600 К формируются сильно дисперсионные максимумы $\varepsilon/\varepsilon_0$, имеющие релаксационный характер, подробнее о которых будет сказано ниже.

Рисунок 6.30, а демонстрирует зависимости $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$, соответствующие всем четырем рассматриваемым концентрациям Tb, измеренные на частоте 1 кГц в режиме нагрева. Сопоставление полученных данных позволило выявить две температурные области, в которых рассматриваемые зависимости испытывают аномалии разных типов.

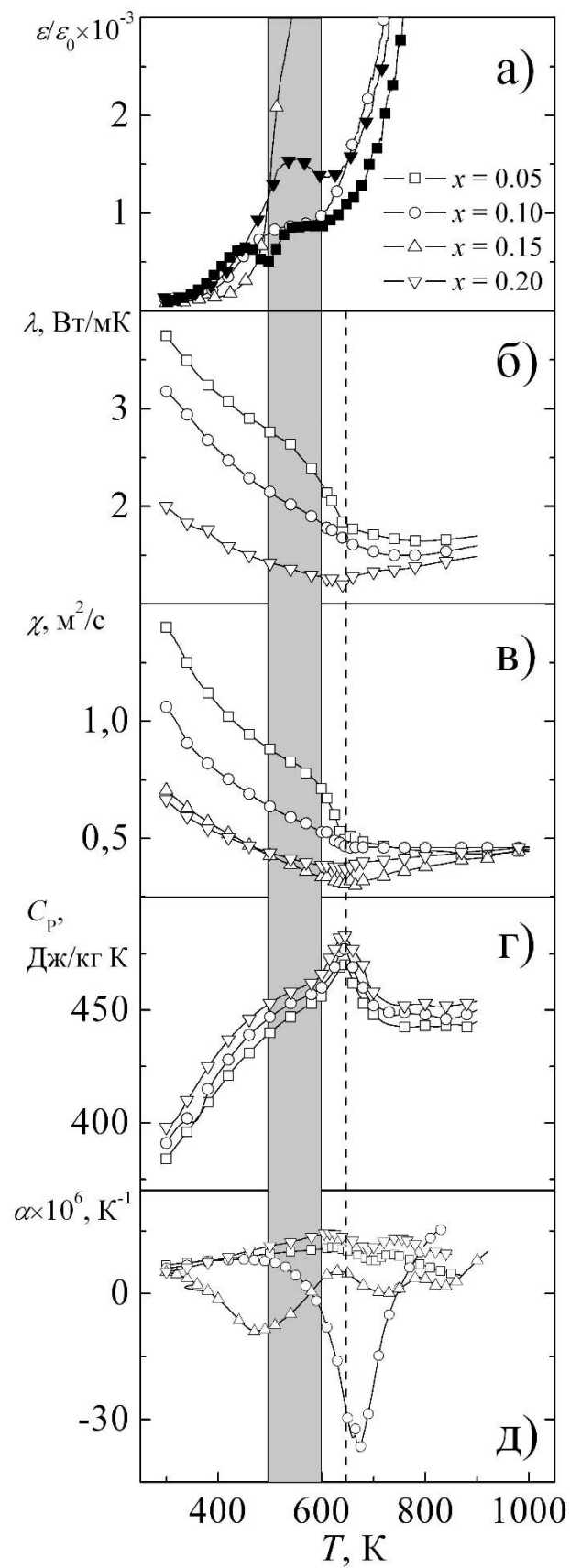


Рисунок 6.30 – Зависимости $\varepsilon/\varepsilon_0$ (а), λ (б), χ (в), C_p (Г) и α (д) керамик $\text{Bi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{FeO}_3$ от температуры.

В первой области температур 500...600 К, как уже отмечалось ранее, формируются максимумы $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$, особенностью которых является сдвиг в высокотемпературную область, уменьшение и размытие их пиковых значений при увеличении частоты. Подобные явления, известные под названием максвелл-вагнеровской релаксации, наблюдались ранее в [305] и были связаны с накоплением свободных зарядов на поверхностях раздела компонентов на фоне межслоевых, межфазных и внутрифазных перестроек. В этой же температурной области обращает на себя внимание излом кривых зависимостей $\lambda(T)$ образцов ТР с $x = 0.05$ и $x = 0.10$, а также минимум $\alpha(T)$ ТР с $x = 0.10$, о котором будет сказано далее.

В окрестностях второго температурного интервала, соответствующего области антиферромагнитного перехода, «поведение» всех теплофизических характеристик экстремально: образуются минимумы либо перегибы λ , χ , α и максимум C_p в интервале температур 640...700 К. Стоит отметить факт отсутствия в данной температурной области отклика на зависимостях $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$ всех исследованных ТР.

Ниже 640 К λ изменяется как $\lambda \sim T^b$, где $b = -0.60$ при $x = 0.05$, -0.80 при $x = 0.10$ и -0.64 ($x = 0.20$), что несколько отличается от известной для идеальных полупроводников и диэлектриков формулы $\lambda \sim T^{-1}$. Такое несоответствие обусловлено появлением дополнительного рассеяния фононов, связанного с изменением массы и упругих параметров реальных объектов. Этими же факторами объясняется и уменьшение λ при комнатной температуре этой модифицированной керамики по сравнению с чистым BiFeO_3 со значения 3,5 Вт/м*К (BiFeO_3) до ~3,18 Вт/м*К ($x = 0.10$) и ~2,0 Вт/м*К ($x = 0.20$). Ещё одной причиной снижения λ может быть появление дополнительного рассеяния на парамагнитных заряженных ионах диспрозия.

Теплоемкость всех ТР с температурой растет, и до 600 К экспериментальные данные удовлетворительно согласуются с рассчитанными по формуле Меера-Келли: $C_p(T) = a + bT - cT^{-2}$, где a , b и c – постоянные, которые определяются из температурной зависимости теплоёмкости при температурах от 290 до 320 К. В области температур (610...640) К наблюдается интенсивный рост параметра C_p ,

после чего при переходе в более упорядоченное состояние характер его изменений свойственен именно таким системам.

Особый интерес представляет исследование температурной зависимости КТР. Зависимости $\alpha(T)$ ТР с $x = 0.05$ и $x = 0.20$ демонстрируют плавный рост вплоть до 600 К. Выше на указанных зависимостях формируются седловидные аномалии с минимумами при $T \approx 690$ К. КТР образцов с $x = 0.10$ и $x = 0.15$ с ростом температуры монотонно уменьшается до нуля, далее интенсивно принимает отрицательные значения и проходит через глубокий минимум при $T = 480$ К и $T = 675$ К, соответственно. При дальнейшем увеличении T $\alpha(T)$ обоих составов испытывает рост, переходит через ноль, после чего на соответствующей зависимости образца с $x = 0.10$ формируется седловидная аномалия с минимумом при $T \approx 730$ К, тогда как $\alpha(T)$ ТР с $x = 0.15$ продолжает монотонно расти вплоть до конца температурного исследовательского интервала.

Представленные на рисунке 6.30 данные позволяют сделать вывод о том, что T_N не испытывает значительного смещения при изменении x . В дальнейшем предполагается проведение детальных рентгенографических исследований рассматриваемых мультиферроиков, что позволит более корректно провести анализ полученных экспериментальных данных и сопоставить их с изменениями кристаллической структуры объекта. Но уже сейчас, основываясь на результатах наших высокотемпературных рентгенографических исследований других составов $\text{BiFeO}_3/\text{РЗЭ}$ [143], можно предположить существование в области температур аномального "поведения" теплофизических характеристик и неких структурных неустойчивостей, оказывающих, помимо магнитного упорядочения, влияние на наблюдаемые эффекты.

6.2.4 Диэлектрический отклик в системе $\text{Bi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{FeO}_3$

в интервалах температур 10...320 К и частот от 10^{-2} до $2 \cdot 10^7$ Гц

Исследования комплексной диэлектрической проницаемости проводили в интервале температур 10...320 К в полосе частот от 20 Гц до $5 \cdot 10^6$ Гц описанным ранее методом [305]. В некоторых случаях, для уточнения полученных данных в

более узком интервале температур использовался универсальный измерительный мост Novocontrol ALPHA High-Resolution Dielectric Analyzer, оборудованный системой Novocontrol QUATRO cryosystem для низкотемпературных измерений в частотном интервале от 10^{-2} Гц до $2 \cdot 10^7$ Гц.

Данные (рисунок 6.31) демонстрируют характерный для феррита висмута монотонный рост как действительной ε' , так и мнимой ε'' частей комплексной диэлектрической проницаемости в интервале температур от 50 до 170 К и до 155 К, соответственно. Здесь зависимости $\varepsilon'(T)$ и $\varepsilon''(T)$ не проявляют ни гистерезиса, ни частотной дисперсии. Выше этих температур происходит резкий рост указанных характеристик, причем на температурной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg}\delta(T)$ (см. вставку на графике $\varepsilon''(T)$ рисунка 6.31) появляется аномалия в виде максимума, увеличивающегося и смещающегося в сторону более высоких температур при увеличении частоты f измерительного поля. На графике $\varepsilon''(T)$ эта аномалия принимает вид «ступеньки».

При добавлении в систему 5 мол.% Tb участок монотонного, безгистерезисного и бездисперсионного формирования зависимости $\varepsilon'(T)$ сохраняется и смещается до температуры 230 К (рис. 6.32). На этом же участке, в интервале температур (150–200) К на зависимости $\varepsilon''(T)$ появляется аномалия в виде зависящей от частоты «ступеньки». Выше 230 К исследуемые зависимости претерпевают значительные изменения: значения ε' и ε'' при температуре 325 К уменьшаются на 3 и 4 порядка, соответственно; аномалии $\varepsilon''(T)$ исчезают.

Исследования образцов ТР с $x = 0.10$ показали, что значения ε' и ε'' в данных составах значительно меньше, чем во всех изученных ТР. Ниже 250 К зависимости $\varepsilon''(T)$ и $\varepsilon'(T)$ имеют монотонный вид, частотная дисперсия и гистерезис отсутствуют. Выше обозначенной температуры обе характеристики растут незначительно, особенно в сравнении с картиной, наблюдаемой в остальных составах в той же области температур.

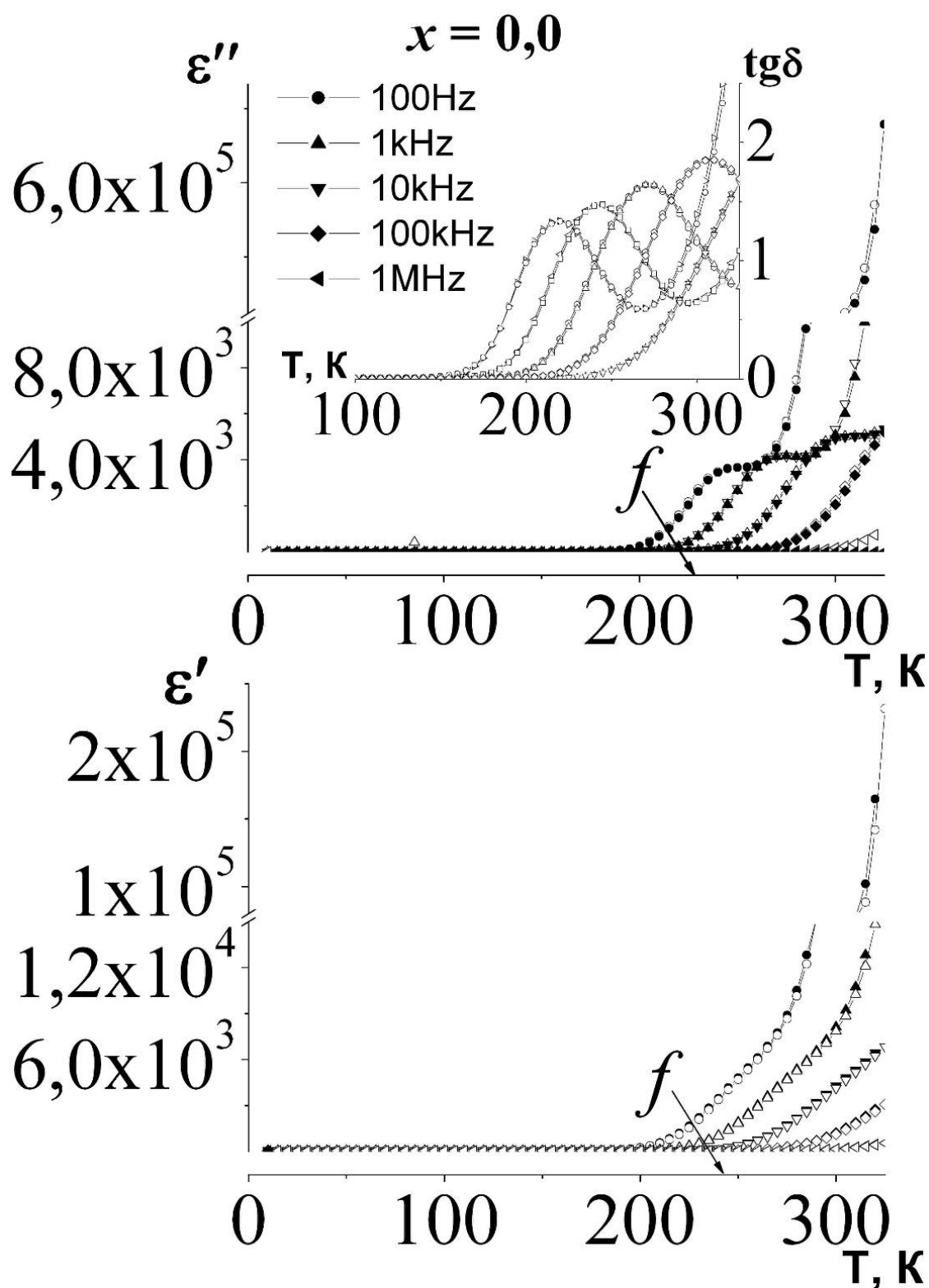


Рисунок 6.31 – Зависимости ϵ' и ϵ'' керамики BiFeO_3 от температуры и частоты измерительного сигнала f

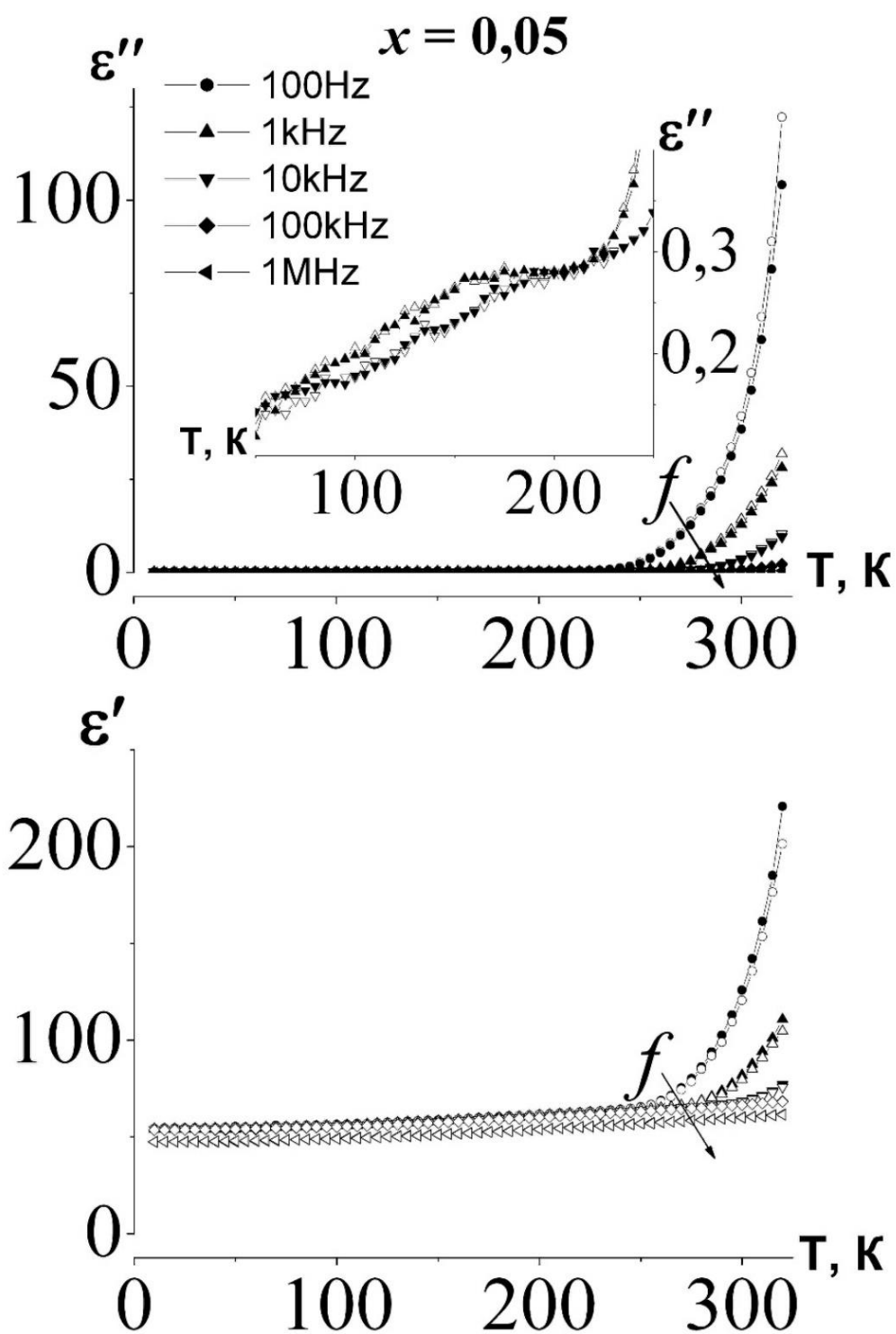


Рисунок 6.32 – Зависимости ϵ' и ϵ'' ТР $\text{Bi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{FeO}_3$ с $x = 0.05$ от температуры и частоты измерительного сигнала f

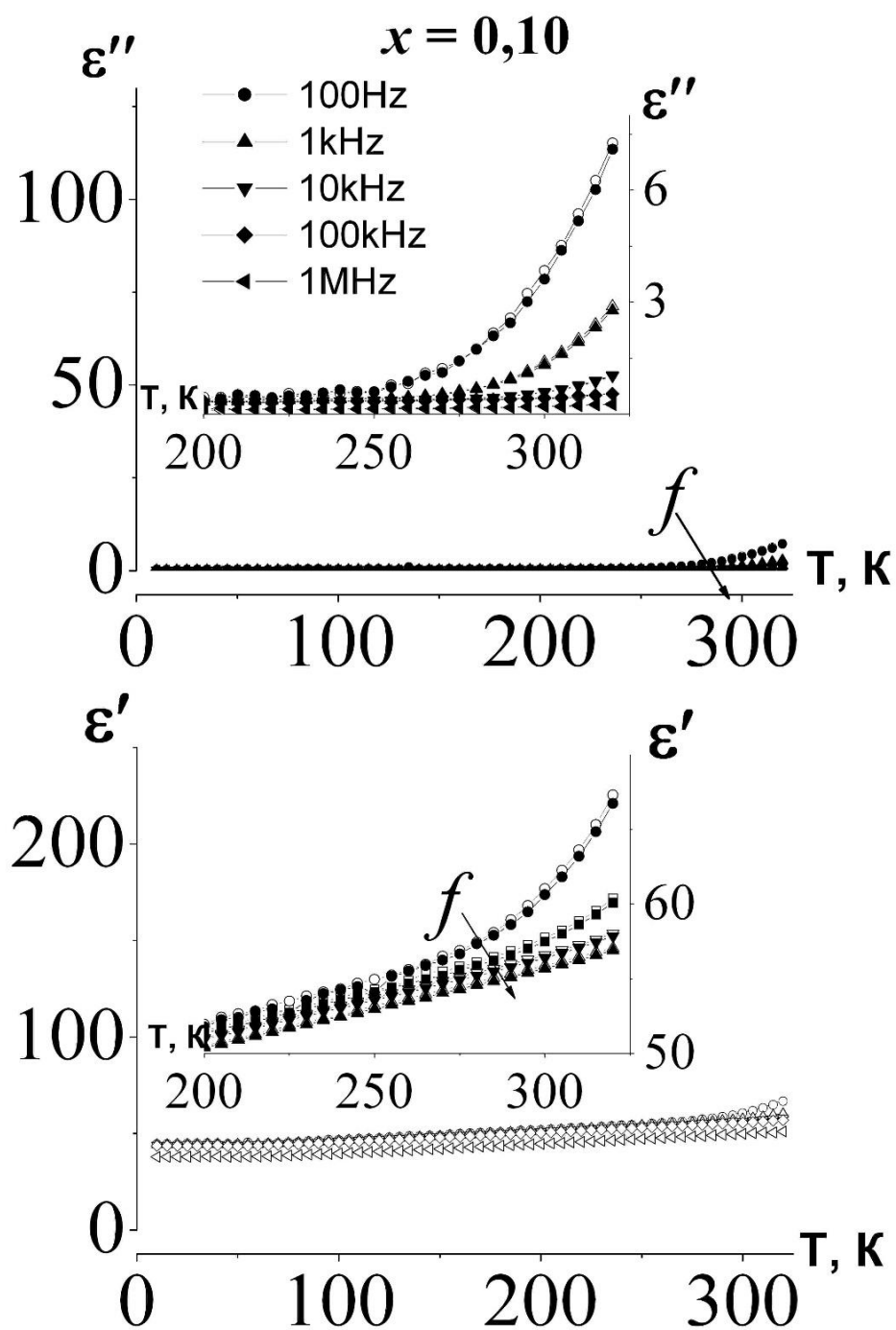


Рисунок 6.33 – Зависимости ϵ' и ϵ'' ТР $\text{Bi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{FeO}_3$ с $x = 0.10$ от температуры и частоты измерительного сигнала f

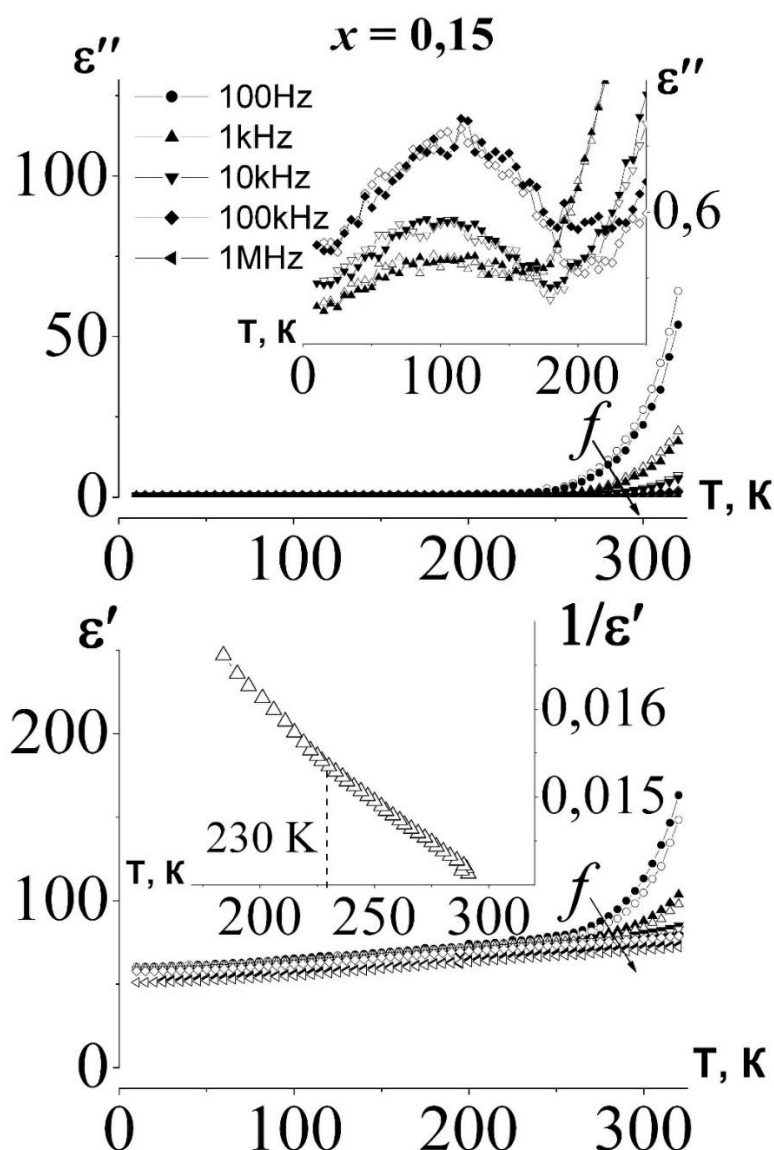


Рисунок 6.34 – Зависимости ϵ' и ϵ'' ТР $\text{Bi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{FeO}_3$ с $x = 0.15$ от температуры и частоты измерительного сигнала f

Рисунок 6.33 иллюстрирует зависимости $\epsilon''(T)$ и $\epsilon'(T)$ образца состава $\text{Bi}_{0.85}\text{Tb}_{0.15}\text{FeO}_3$. Из вставки на графике $\epsilon''(T)$ видно, что на последней при $T \approx 100$ К формируется максимум, значения которого тем больше, чем выше f . Начиная с этой температуры и вплоть до 325 К, наблюдается небольшой гистерезис между прямой и обратной зависимостями $\epsilon'(T)$. Уточняющий эксперимент, проведенный с помощью измерительного комплекса Novocontrol, позволил выявить перегиб на кривой $\epsilon'(T)$, имеющий место при $T \approx 227$ К (см. вставку на графике $\epsilon'(T)$ рисунка 6.33). На рисунке 6.34 изображены зависимости $\epsilon'(T)$ и $\epsilon''(T)$ образца состава

$\text{Bi}_{0,80}\text{Tb}_{0,20}\text{FeO}_3$, которые были сняты в режимах нагрева и охлаждения. Кривые анализируемых характеристик проходят через сильно размытые максимумы, значения которых снижаются при увеличении f , а положение на температурной шкале смещается в сторону больших температур. При этом при нагреве и охлаждении ниже температуры максимума (T_m) ε' наблюдается ярко выраженная частотная дисперсия. Во всем температурном интервале от 10 до 325 К также имеет место значительный диэлектрический гистерезис. Данные не позволяют определить точные температуры максимумов ε' на различных частотах: максимумы сливаются, что затрудняет определение характера релаксационного процесса.

Результаты исследований $\varepsilon'(T)$ и $\varepsilon''(T)$ образца $\text{Bi}_{0,80}\text{Tb}_{0,20}\text{FeO}_3$, проведенных с помощью измерительного комплекса Novocontrol, представлены на рисунке 6.35. С целью иллюстрации и выделения характерных особенностей здесь приведены кривые зависимостей $\varepsilon'(T)$ и $\varepsilon''(T)$, полученные на частотах 5 Гц, 10 Гц, 30 Гц, 10^2 Гц, $3 \cdot 10^2$ Гц, 10^3 Гц, $3 \cdot 10^3$ Гц, 10^4 Гц, $3 \cdot 10^4$ Гц, 10^5 Гц, $3 \cdot 10^5$ Гц и 10^6 Гц. Стрелками указано направление увеличения f . Полученные данные позволили построить зависимость f от T_m в координатах Аррениуса, имеющую нелинейный характер, что позволяет сделать вывод об отклонении описываемого релаксационного процесса от дебаевского типа релаксации. Однако, хорошего согласия при описании экспериментальных данных позволяет достигнуть соотношение Фогеля-Фулчера $f = f_0 \exp[E_a/k(T - T_f)]$, где $f_0 = 1,55 \cdot 10^{12}$ Гц, $E_a \approx 0,08$ эВ и $T_f = 131$ К. Значения E_a и f_0 характерны для сегнетоэлектриков-релаксоров и хорошо согласуются с [306, 307]. Таким образом, наблюдаемый релаксационный процесс, по-видимому, является следствием сложного кооперативного движения, характерного для процессов стеклования, и часто наблюдаемого в сегнетоэлектриках-релаксорах. Причиной наблюдаемых явлений, на наш взгляд, является изменения, происходящие в дефектной структуре исследуемых объектов.

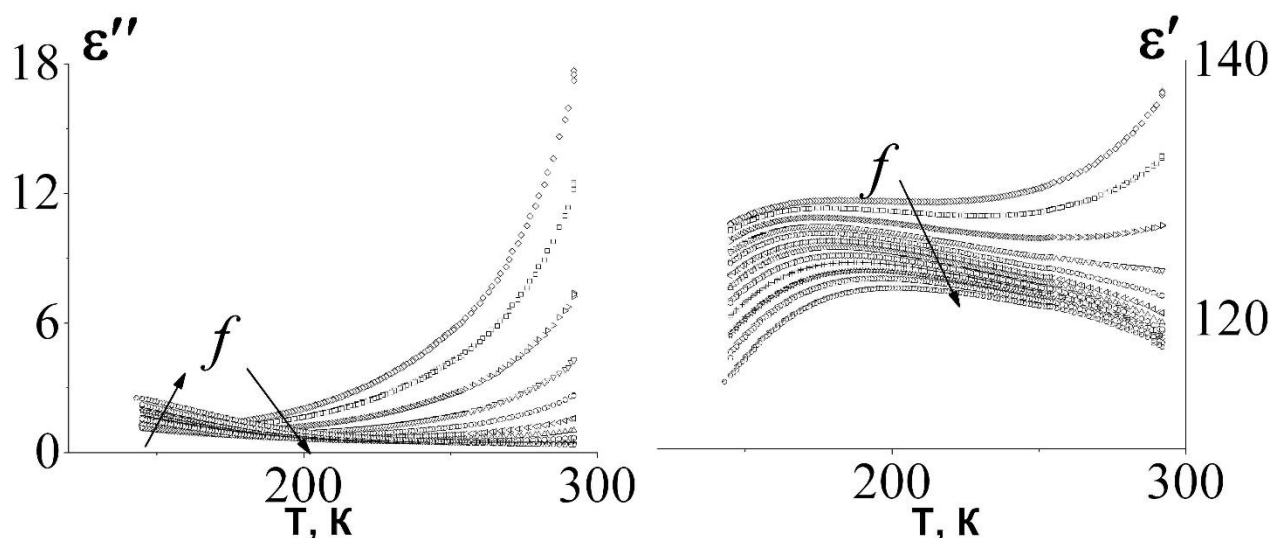


Рисунок 6.35 – Зависимости ε' и ε'' образца $\text{Bi}_{0,80}\text{Tb}_{0,20}\text{FeO}_3$ от температуры и частоты измерительного сигнала f , измеренные с помощью измерительного комплекса Novocontrol

Особо следует отметить тот факт, что изображенные частотные зависимости $\varepsilon''(T)$ (см. рисунок 6.35) имеют следующую особенность. При охлаждении до температуры 225 К диэлектрические потери обратно пропорциональны f , ниже данной температуры потери прямо пропорциональны f , что может быть связано с уменьшением проводимости и появлением в диэлектрике новых ярко выраженных релаксационных процессов. Это мы и наблюдаем в образце $\text{Bi}_{0,80}\text{Tb}_{0,20}\text{FeO}_3$, где, по сравнению с другими ТР, в которых подобные прямо пропорциональные зависимости выражены очень слабо, ε' и ε'' сильно зависят от частоты. Такая зависимость потерь от f измерительного поля подобна наблюдаемой другими авторами в BiFeO_3 [308] и, по-видимому, является характерной чертой этого соединения, в том числе, с небольшими добавками.

6.2.5 Теплофизические свойства и диэлектрические спектры мультиферроика BiFeO_3/Dy

Рентгенофазовый анализ, проведенный при комнатной температуре, показал (таблица 6.4), что все исследованные ТР содержат примесные фазы $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ (симметрия кубическая), $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (симметрия ромбическая), обычно

сопутствующие образованию BiFeO_3 [301], и фазы со структурой типа граната ($\text{Ln}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$) (симметрия кубическая) [302], концентрация которых варьируется в зависимости от концентрации Dy. Относительная интенсивность сильной линии примесных фаз ($I_{\text{прим}}/I_{\text{пер}}$) от концентрации Dy, в целом, растет с увеличением x , проходя через минимум при $x = 0.10$.

Из таблицы 6.4 также видно, что при $x = 0.10$ ТР $(\text{Bi}_{1-x}\text{Dy}_x)\text{FeO}_3$ испытывают переход из ромбоэдрической (Рэ) фазы, свойственной ферриту висмута, в морфотропную область (МО), содержащую смесь Рэ и ромбической (Р) с моноклинной (М) подъячейкой фаз (последняя – типа GdFeO_3 [304], реализуемой в соединениях LnFeO_3). Эти результаты в определенной степени согласуются с данными, приведенными в [309].

Таблица 6.4 – Относительная интенсивность сильной линии примесной фазы, ($I_{\text{прим}}/I_{\text{пер}}$), симметрия и плотности ТР $\text{Bi}_{1-x}\text{Dy}_x\text{FeO}_3$.

x	$I_{\text{прим}}/I_{\text{пер}}$	Симметрия	$\rho_{\text{эксп}}, \text{г/см}^3$	$\rho_{\text{рентг}}, \text{г/см}^3$	$\rho_{\text{отн}}, \%$
0.05	10(25-1-40)* 10(2-4-9)	Рэ	7.48	8.36	89.44
0.10	8(25-1-40) 5(2-4-9)	Рэ + следы Р	7.64	8.31	91.95
0.15	21(25-1-40) ~30 $\text{Dy}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	Рэ + следы Р	7.41	8.25	89.79
0.20	35(25-1-40) ~60 $\text{Dy}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	Рэ + следы Р	7.10	8.19	86.67

* – (25-1-40) соответствует $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$; (2-4-9) – $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$

На рисунке 6.36 показаны фотографии микроструктуры изученных объектов с $x = 0.10$ и 0.20 , обладающих минимальным и максимальным количеством примесных фаз, соответственно. Черные области округлой и неправильной формы – поры. Они распределены по поверхности неоднородно. Травлением выявлены границы кристаллитов: замкнутые темные линии вокруг более светлых областей (зерен керамики). Из фотографий видно, что поликристаллические структуры исследованных керамик представлены многофазными микроструктурами,

включающими в себя основную связную «светлую» фазу и одну или несколько не основных локальных «серых» фаз, размер и форма которых изменяются в широких пределах.

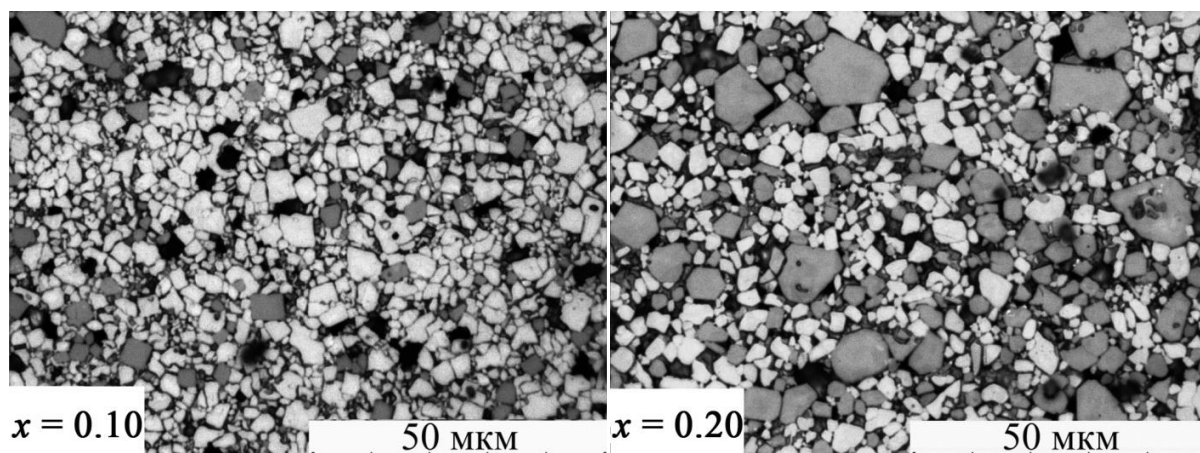


Рисунок 6.36 – Микроструктуры образцов керамики $\text{Bi}_{1-x}\text{Du}_x\text{FeO}_3$. Концентрация Ду указана в левом нижнем углу фотографий.

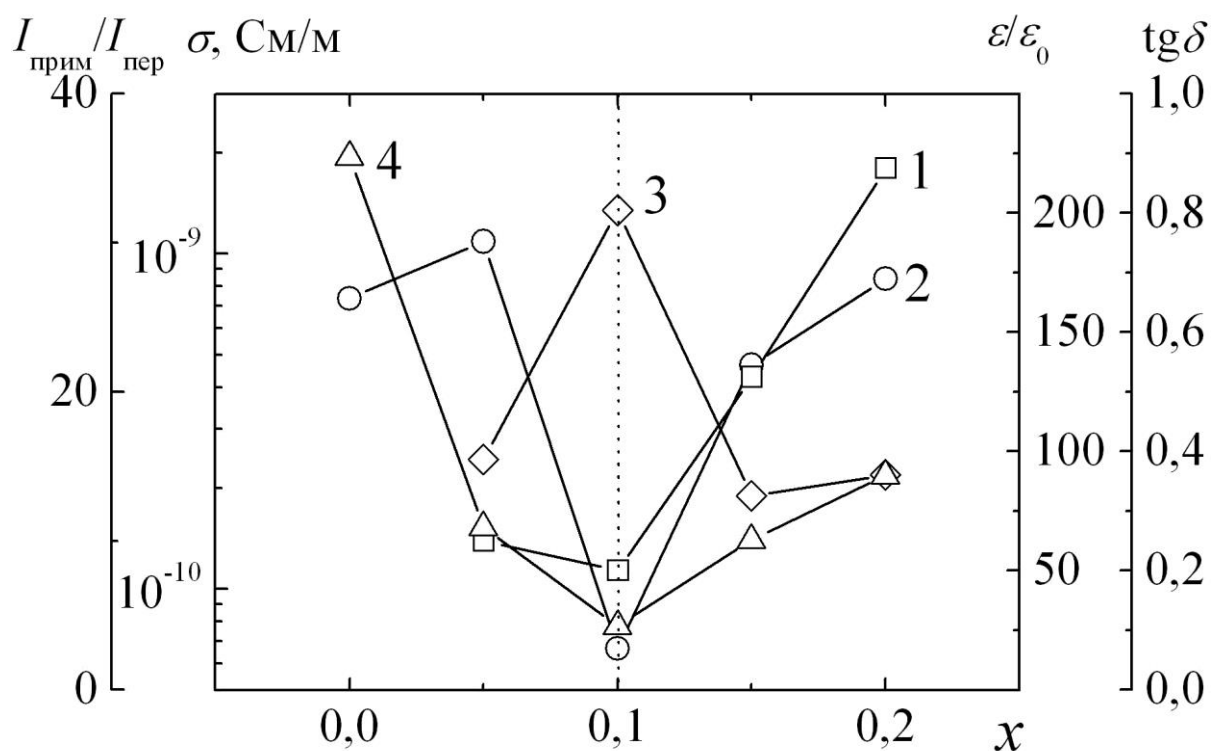


Рисунок 6.37 – Зависимости $I_{\text{прим}}/I_{\text{пер}}$ (1), σ (2), ϵ/ϵ_0 (3) и $\text{tg}\delta$ (4) керамики $\text{Bi}_{1-x}\text{Du}_x\text{FeO}_3$ от концентрации Ду, измеренные при комнатной температуре.

С ростом x увеличивается средний размер кристаллитов как основной фазы, так и неосновных «серых» фаз, также происходит ожидаемое увеличение процентного соотношения последних. Обычно это приводит к ослаблению диэлектрических свойств за счет увеличения внутренних электромеханических потерь, накопления пространственного заряда на границах раздела микро- и мезоскопических областей, обладающих различными электрическими свойствами. Данное утверждение коррелирует с результатами исследований σ , $\varepsilon/\varepsilon_0$ и $\operatorname{tg}\delta$, проведенными при комнатной температуре и представленными на рисунке 6.37 кривыми 2–4. Как видно из рисунка, следуя за изменением $I_{\text{прим}}/I_{\text{пер}}$, зависимости $\sigma(x)$ и $\operatorname{tg}\delta(x)$ растут с увеличением x , испытывая минимум при $x = 0.10$.

Результаты исследования диэлектрической дисперсии образцов ТР от температуры в режиме нагрева приведены на рисунке 6.38. На рисунке 6.39 приведены зависимости $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$, соответствующие всем четырем рассматриваемым концентрациям Dy, измеренные на частоте 1 кГц в режиме охлаждения.

Как видно из рисунков, рассматриваемые зависимости испытывают аномалии двух типов. Первая – в области температур 400...500 К в виде одного или двух, в зависимости от направления изменения температуры, сильно дисперсионных максимумов $\varepsilon/\varepsilon_0$, имеющих релаксационный характер, подробнее о которых будет сказано ниже. Вторая, наиболее отчетливо различимая в режиме охлаждения и выделенная на рисунке 6.39 заштрихованной областью, имеет вид широкой ступеньки, формирующейся на указанных зависимостях в области температур 600...750 К (область предполагаемого антиферромагнитного перехода), за исключением образца ТР с $x = 0.10$. Тот факт, что аномалия в виде ступеньки зависимости $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$ в области T_N наиболее отчетливо проявляется в образцах с наибольшим количеством примесей, и по мере уменьшения последней сглаживается до полного исчезновения в образце с $x = 0.10$, позволяет сделать вывод об отсутствии вклада в $\varepsilon/\varepsilon_0$ магнитоэлектрических явлений, связанных с антиферромагнитным переходом.

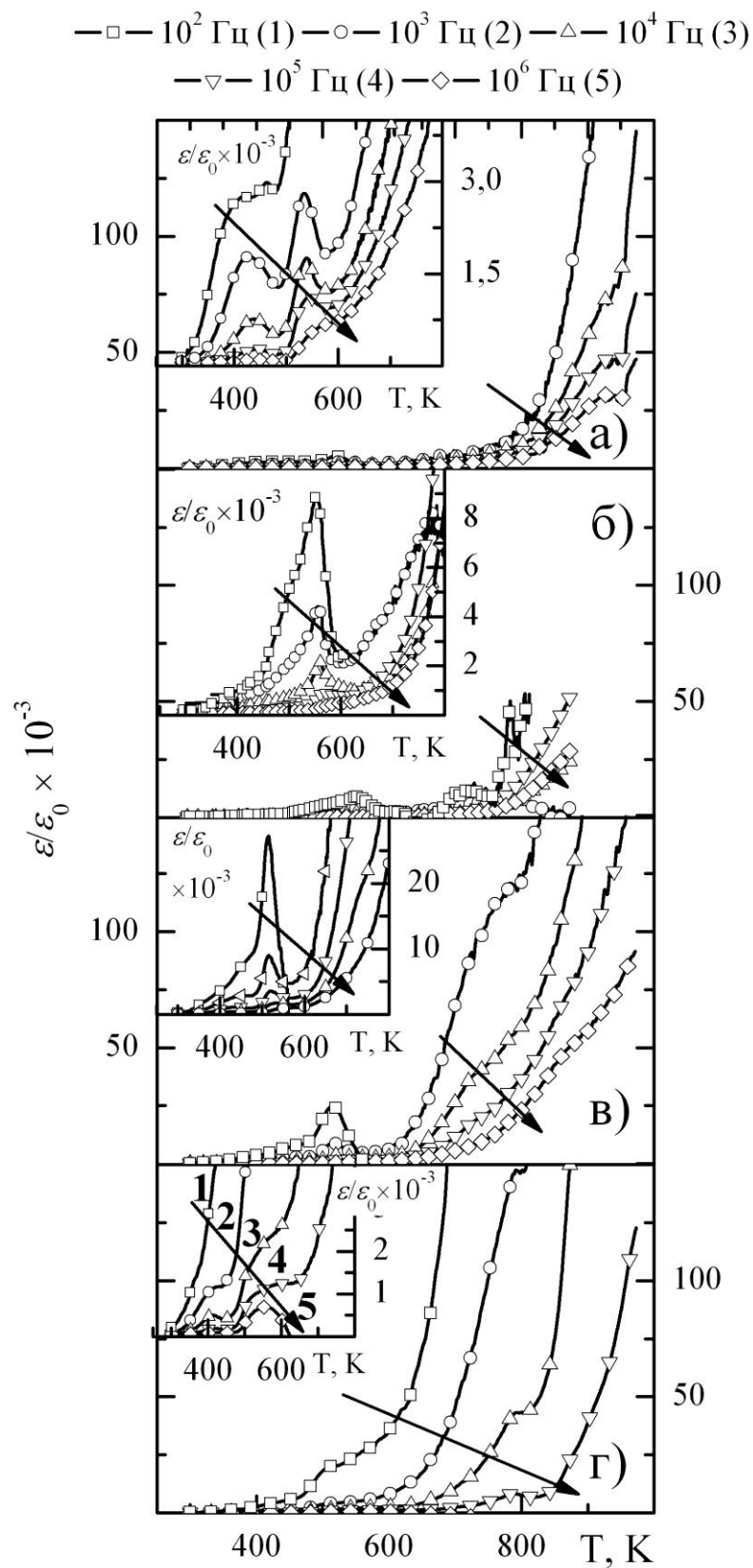


Рисунок 6.38 – Зависимости $\varepsilon/\varepsilon_0$ образцов керамики $\text{Bi}_{1-x}\text{Dy}_x\text{FeO}_3$ от температуры (режим нагрева), $x = 0.05$ (а), 0.10 (б), 0.15 (в) и 0.20 (г).

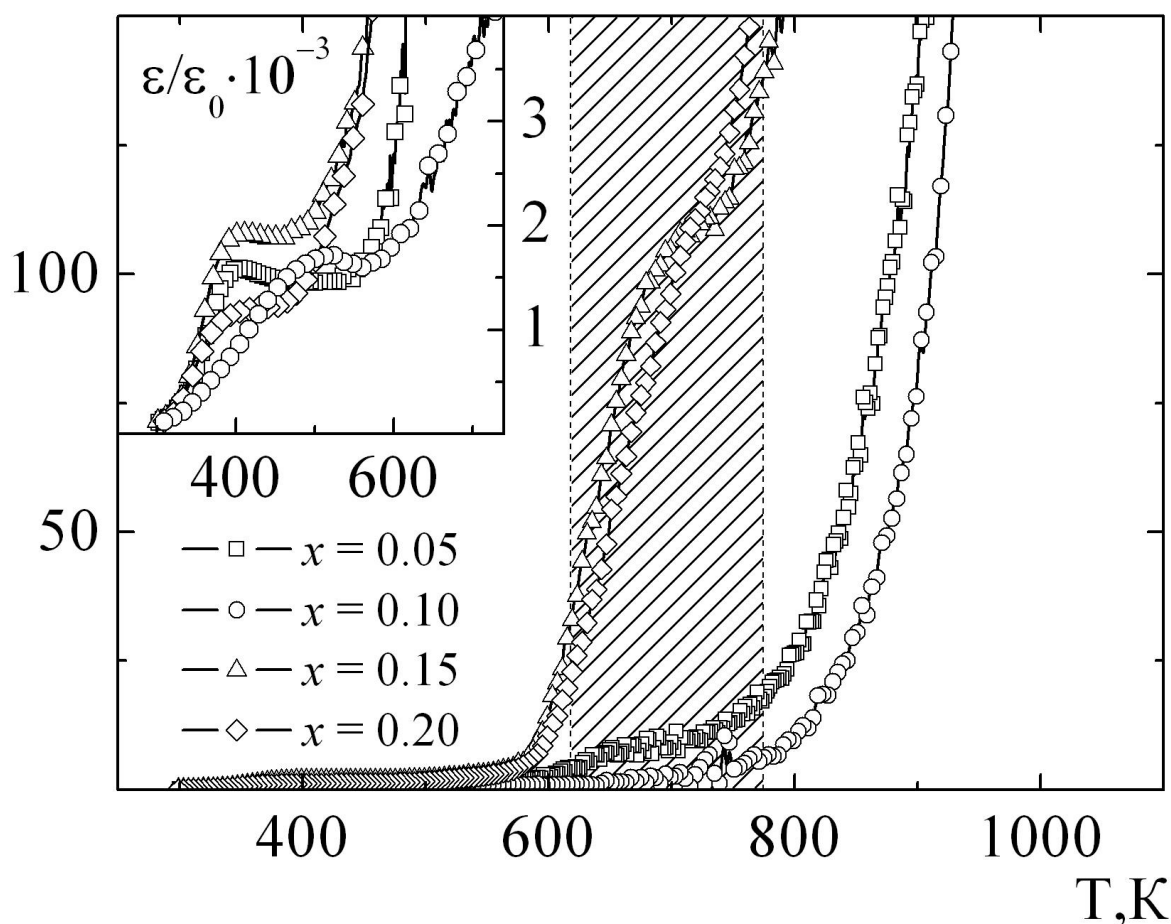


Рисунок 6.39 – Зависимости $\varepsilon/\varepsilon_0$ образцов керамики $\text{Bi}_{1-x}\text{Dy}_x\text{FeO}_3$ от температуры, измеренные на частоте 1 кГц.

Состав с $x = 0.10$ стал объектом особого внимания, с одной стороны, из-за отсутствия аномалии диэлектрических свойств в области T_N , с другой – по причине, отмеченного ранее оптимального соотношения керамических и электрофизических свойств при комнатной температуре: наименьшее количество примесей, наименьшие σ и $\text{tg}\delta$, наибольшая $\varepsilon/\varepsilon_0$ (см. рисунок 6.37).

На рисунке 6.40 приведены зависимости структурных параметров и m_p ТР $\text{Bi}_{0.9}\text{Dy}_{0.1}\text{FeO}_3$ от температуры, пунктирными линиями выделены области аномального поведения объема ячейки и граница между двухфазным, $R\bar{3}+R$, и однофазным, R , состояниями. Ниже 673 К параметры R фазы не рассчитывались, так как её структура ещё проявляла неустойчивость (искажение профилей слабых рентгеновских линий). Двухфазная область существует в интервале от 293 до 853 К (см. рисунок 6.40), причем соотношение фаз практически не изменяется вплоть до

573 К. Выше этой температуры содержание Р фазы начинает увеличиваться, постепенно до $T = 643$ К, затем резко до 773 К с небольшим замедлением в интервале $T = 773...853$ К, вблизи перехода при 853 К в Р фазу. На вставке, на которой показана температурная область постепенного увеличения m_P , видно, что оно происходит немонотонно, а сопровождается скачкообразными как увеличением, так и уменьшением.

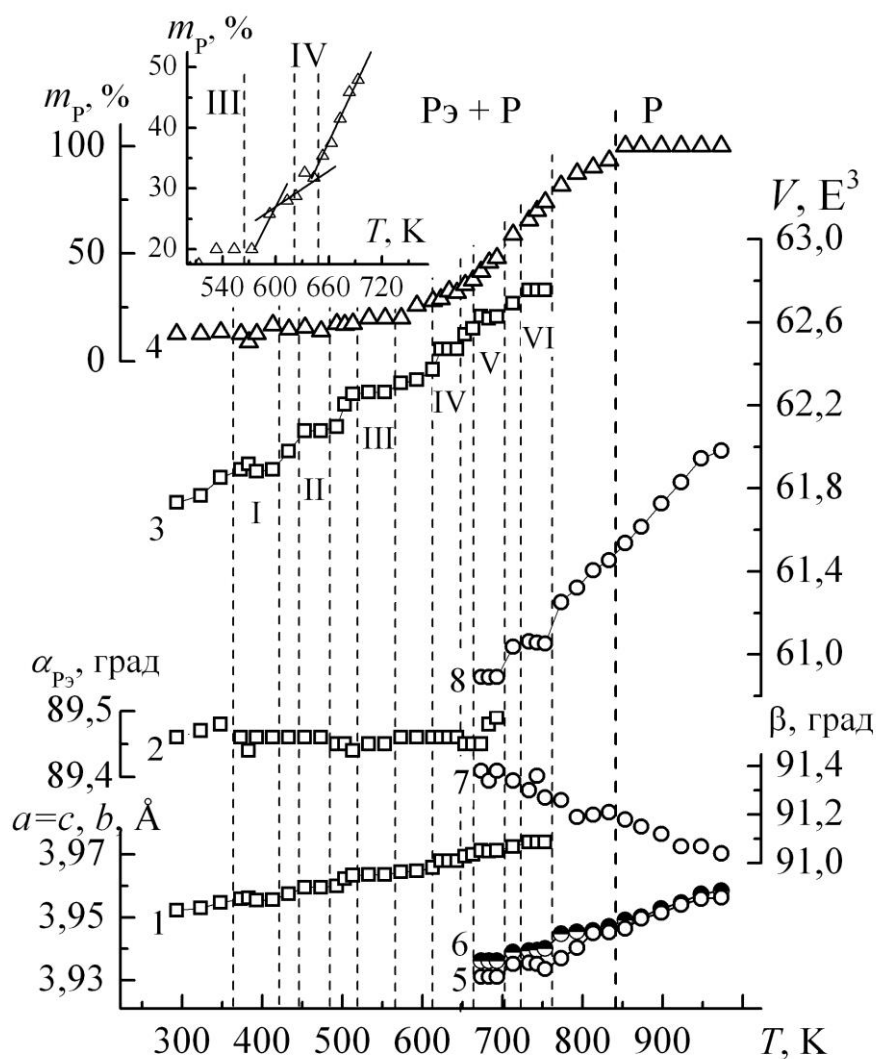


Рисунок 6.40 – Зависимости параметров, объема перовскитной ячейки $\text{Bi}_{0.9}\text{Dy}_{0.1}\text{FeO}_3$ и содержания в нем ромбической фазы, m_P , от температуры: a_{P_3} (1), α_{P_3} (2), V_{P_3} (3), m_P (4), $a_m = c_m$ (5), b_m (6), β (7), V_m (8). На вставке показано изменение m_P в интервале 530–690 К. Пунктирными линиями выделены области аномального поведения объема ячейки и граница между двухфазным, P_3+P , и однофазным, P , состояниями.

Также видно, что в двухфазной области зависимость $V_{P_3}(T)$ имеет ступенчатый характер, так как включает в себя 6 областей постоянства (инварный эффект, ИЭ). Кроме того, на зависимости угла $\alpha_{P_3}(T)$ видны скачки либо внутри области ИЭ (I), либо на границах областей (II, III, IV). Температурные интервалы ИЭ приведены в таблице 6.5.

Таблица 6.5 – Температурные интервалы инварного эффекта.

Область ИЭ	Температурный интервал, К
I	$373 \leq T < 433$
II	$453 \leq T < 493$
III	$513 \leq T < 573$
IV	$623 \leq T < 653$
V	$673 \leq T < 713$
VI	$733 \leq T < 773$

Подобный эффект наблюдался при исследовании системы $PbTi_xZr_{1-x}O_3$ [119, 122–124]. В этих работах области с одинаковой симметрией и близкими параметрами ячейки в пределах одной фазы, Рэ и тетрагональной, были названы фазовыми состояниями. Возникновение фазовых состояний и их последовательную смену (однофазные – двухфазные) были связаны с периодическим процессом накопления, упорядочения кислородных вакансий и их исключения с образованием плоскостей кристаллографического сдвига (ПКС). Направление ПКС определяет не только симметрию кристаллической решетки [310], но и керамические свойства этих ТР [123]. В работах [122,124] было показано, что концентрационные и температурные ФП имеют единую природу. Учитывая большое сходство атомов Рb и Bi, можно предположить, что в основе наблюдаемых явлений, сопровождающих фазовые превращения $Bi_{0.9}Dy_{0.1}FeO_3$, также лежит изменение его дефектной структуры.

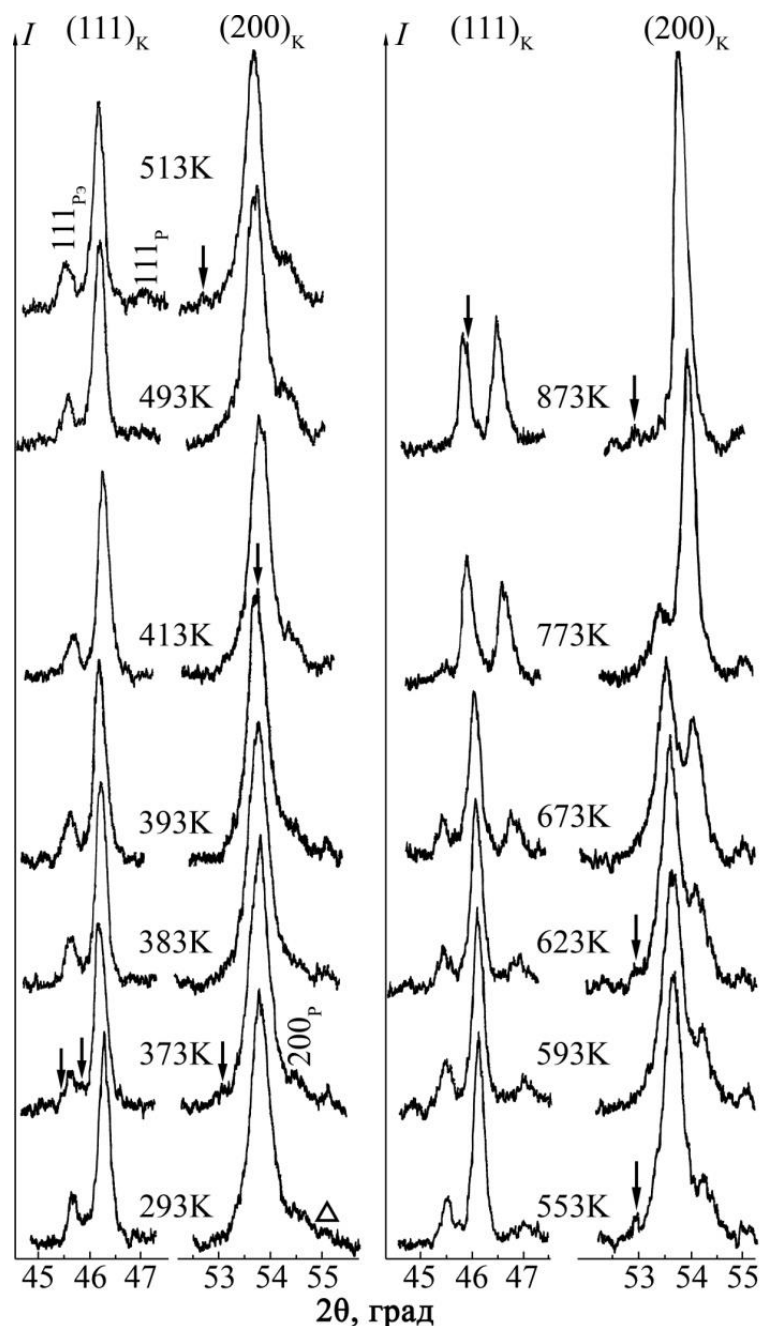


Рисунок 6.41 – Рентгеновские линии $(111)_K$ и $(200)_K$ $\text{Bi}_{0.9}\text{Dy}_{0.1}\text{FeO}_3$, иллюстрирующие изменения структуры в двухфазной области и в области $\text{P}\bar{\text{e}} + \text{P} \rightarrow \text{P}$ перехода. Треугольником обозначена линия соединения $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$.

Факт постоянства параметров и/или объемов ячеек в интервалах температур и концентраций, соответствующих областям ФП различной природы, наблюдался ранее [311] в ниобатах щелочных и щелочноземельных металлов, а также в ТР системы $\text{PbTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$. Было показано, что данный эффект является результатом сосуществования фаз, сменяющих друг друга и обладающих при этом предельными (лежащими на границах их устойчивости) параметрами ячеек, в связи с чем

значения этих параметров в узких областях уже не изменяются, а количественное отношение фаз подчиняется правилу рычага. На фрагментах рентгенограмм (см. рисунок 6.41) рентгеновские линии $(111)_k$ и $(200)_k$ $\text{Bi}_{0.9}\text{Dy}_{0.1}\text{FeO}_3$ иллюстрируют изменения структуры в разных температурных интервалах: при 293 К в основании одиночной линии 200 Рэ фазы со стороны больших углов θ находится широкий максимум, который с ростом температуры трансформируется в рентгеновскую линию 200 Р фазы. Ширина этого максимума изменяется с температурой. Так при $T = 383$ К он размывается и профиль линии больше соответствует однофазному состоянию с бимодальным распределением размеров областей когерентного рассеяния. Из этого следует, что при этих температурах Р фаза ещё структурно полностью не сформировалась, а представляет собой пакеты плоскостей с межплоскостным расстоянием $d \approx 1.95$ Å. Так же нестабильно ведет себя и линия 200 Рэ фазы, одиночная в интервале 293–383 К, она при некоторых температурах расщепляется на два (при 413 и 493 К) и даже три (при 593 К) пика. Иногда эти расщепления совпадают с областями ИЭ, иногда со скачками α_{P_3} . При некоторых температурах рядом с основными рентгеновскими линиями появляются сателлиты, а на самих линиях – δ -подобные пики (на рисунке отмечены стрелками), ширина и интенсивность которых изменяется. Последнее указывает на появление и взаимодействие волн плотности дефектов [312, 313].

Исследования показали многократное изменение наклона зависимости $\sigma(T)$, измеренной в режиме нагрева, в области температур 450...640 К (рисунок 6.42, а). В этой же области формируется широкий гистерезис, изображенный на вставке рисунка, где приведены экспериментальные данные, «полученные» в режиме нагрева и охлаждения, представленные в координатах Аррениуса. Хорошо видно, что кривая, измеренная в режиме охлаждения, имеющая монотонный вид, плавно меняет наклон в области антиферромагнитного перехода с энергией активации носителей заряда уменьшающейся от ≈ 0.75 эВ до ≈ 0.35 эВ по мере того, как материал нагревают выше T_N .

Наблюдаемое хорошо коррелирует со ступенчатым характером зависимости $V_{P_3}(T)$: аномальное изменение наклона $\sigma(T)$ соответствует наиболее широким

областям ИЭ и их границам, а также наиболее крупным скачкам $V_{P\gamma}$ (см. рисунок 6.40).

Этим же, по-видимому, объясняются аномалии $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$ (рисунок 6.43, б) в виде перегибов и максимумов, особенностью которых является сдвиг в высокотемпературную область, уменьшение и размытие их пиковых значений при увеличении частоты. Подобные явления хорошо согласуются с предложенным ранее механизмом возникновения ПКС, объясняющим структурные перестройки в объекте, который часто сопровождается формированием максвелл-вагнеровской релаксации. При увеличении температуры выше 600 К $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$ испытывает экспоненциальный рост, который соответствует началу быстрого роста содержания Р фазы (см. рисунок 6.40), а значит уменьшению количества и потере устойчивости Р γ фазы, ответственной за сегнетоэлектрические свойства.

В области наиболее резкого изменения $V_{P\gamma}$, влекущего за собой формирование описанных выше максимумов $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$, обращает на себя внимание излом кривых зависимостей $\lambda(T)$ и $\chi(T)$ (~510 К). Ниже этой температуры λ изменяется как $\lambda \sim T^{0.58}$, что отличается от известной для идеальных полупроводников и диэлектриков формулы $\lambda \sim T^{-1}$. Такое несоответствие может быть связано с появлением дополнительного рассеяния фононов, обусловленного, например, изменением упругих параметров объектов. Этими же факторами объясняется и уменьшение λ при комнатной температуре этой модифицированной керамики по сравнению с чистым BiFeO_3 со значения 3,5 Вт/м*К (BiFeO_3) до ~2,4 Вт/м*К ($\text{Bi}_{0.90}\text{Dy}_{0.10}\text{FeO}_3$).

Еще одной причиной снижения λ может быть появление дополнительного рассеяния на ионах диспрозия. На рисунке 6.42 представлены температурные зависимости σ , $\varepsilon/\varepsilon_0$, λ , χ , C_p и α керамики $\text{Bi}_{0.90}\text{Dy}_{0.10}\text{FeO}_3$. Теплоемкость $\text{Bi}_{0.90}\text{Dy}_{0.10}\text{FeO}_3$ с температурой растет и до 600 К экспериментальные данные удовлетворительно согласуются с рассчитанными по формуле Меера - Келли: $C_p(T) = a + bT + cT^2$, где a , b и c – постоянные, которые определяются из температурной зависимости теплоемкости при температурах 290–320 К.

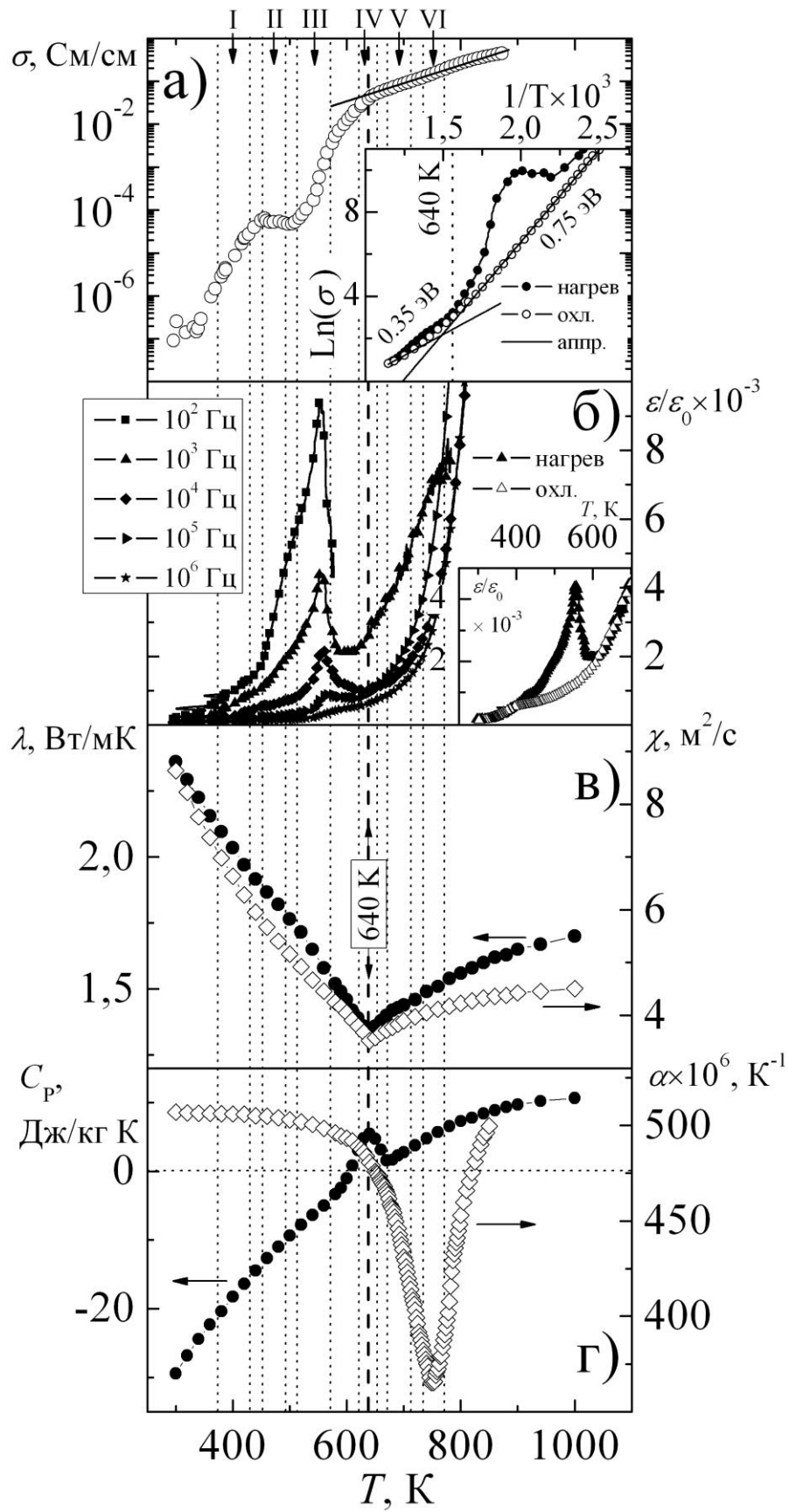


Рисунок 6.42 – Зависимости σ (а), ϵ/ϵ_0 (б), λ , χ (в), C_p и α (г) керамики $\text{Bi}_{0.90}\text{Dy}_{0.10}\text{FeO}_3$ от температуры.

В области температур 610...640 К наблюдается интенсивный рост C_p , после чего при переходе в более упорядоченное состояние характер его изменений свойственен именно таким системам. В интервале температур 640...670 К, охватывающем область антиферромагнитного перехода, «поведение» теплофизических характеристик экстремально (минимумы λ , χ и максимум C_p).

Однако особый интерес представляет рассмотрение температурной зависимости КТР (рисунок 6.42, г). В указанной температурной области $\alpha(T)$ проходит через ноль, далее интенсивно принимает отрицательные значения, проходя через глубокий минимум при 750 К. При дальнейшем увеличении температуры $\alpha(T)$ резко, но монотонно растет, принимая положительные значения выше 820 К. Следует отметить, что широкий минимум α расположен в температурной области интенсивного увеличения концентрации Р фазы вплоть до исчезновения Рэ фазы (563...853 К) (см. рисунок 6.40). Наименьшее значение $\alpha = (-30 \times 10^{-6}) \text{ K}^{-1}$ соответствует содержанию Р фазы 74 %. Описанное выше свойство КТР с изменением знака на температурной зависимости нами обнаружено впервые.

6.2.6 Диэлектрическая релаксация в феррите висмута, модифицированном Er

Рисунок 6.44 иллюстрирует зависимости структурных параметров твердых растворов от концентрации модификатора. Полученные результаты показали, что всем исследованным объектам сопутствуют соединения $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, и $\text{Er}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, концентрация которых увеличивается по мере увеличения x . Интенсивность сильных линий этих соединений при $x = 0.15$ и 0.20 достигает 50 %.

Ромбоэдрическая симметрия перовскитной ячейки твердых растворов свойственна всем исследованным составам. Из рисунка 6.44 видно, что зависимость $V_{\text{th}}(x)$, рассчитанная для твердых растворов замещения $\text{Er} \rightarrow \text{Bi}$ плохо согласуется с экспериментальной зависимостью $V_{\text{exp}}(x)$: небольшое снижение значений V_{exp} наблюдается только в диапазоне $0.00 < x \leq 0.05$, при $x > 0.05$ V_{exp} практически не меняется. Это говорит о том, что в структуре BiFeO_3 при выбранных

условиях приготовления керамики может раствориться не больше 5 мол.% Er. Следовательно, в ТР $\text{Bi}_{1-x}\text{Er}_x\text{FeO}_3$ примесные соединения $\text{Er}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ со структурой граната образуются уже при $x = 0.05$. Оставшиеся два соединения являются типичными примесными фазами, образование которых невозможно избежать в процессе синтеза феррита висмута.

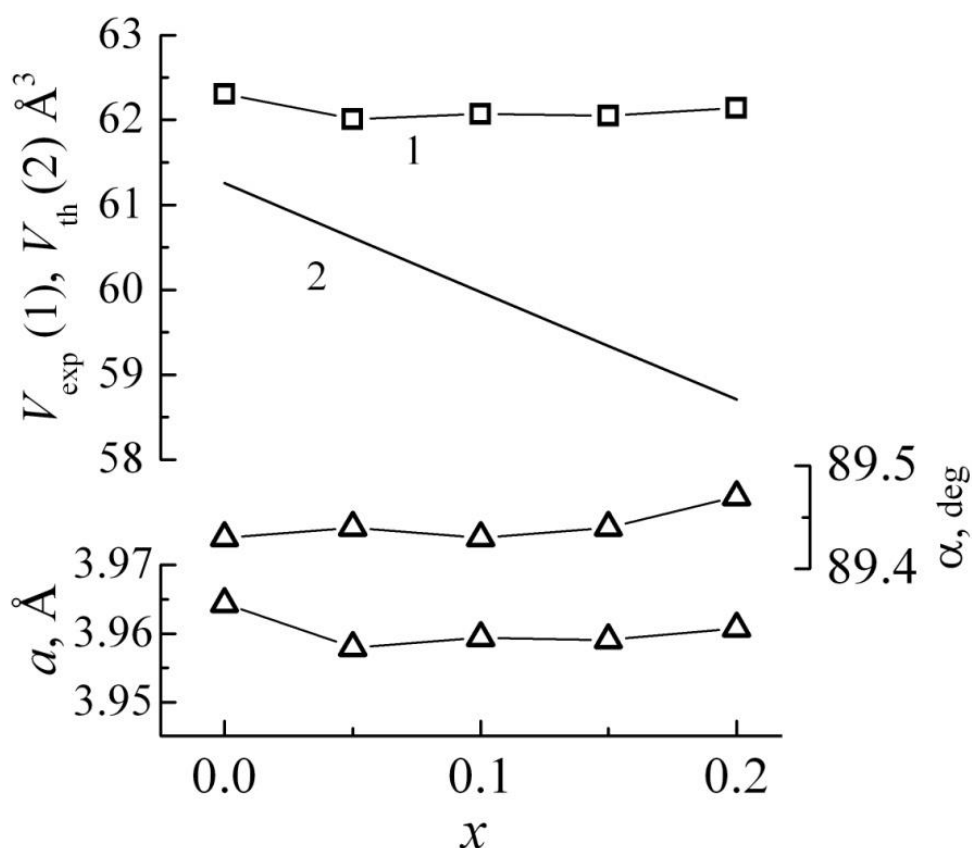


Рисунок 6.43 – Концентрационные зависимости параметров a , α , и объемов V_{exp} и V_{th} ромбоэдрической перовскитной ячейки твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{Er}_x\text{FeO}_3$.

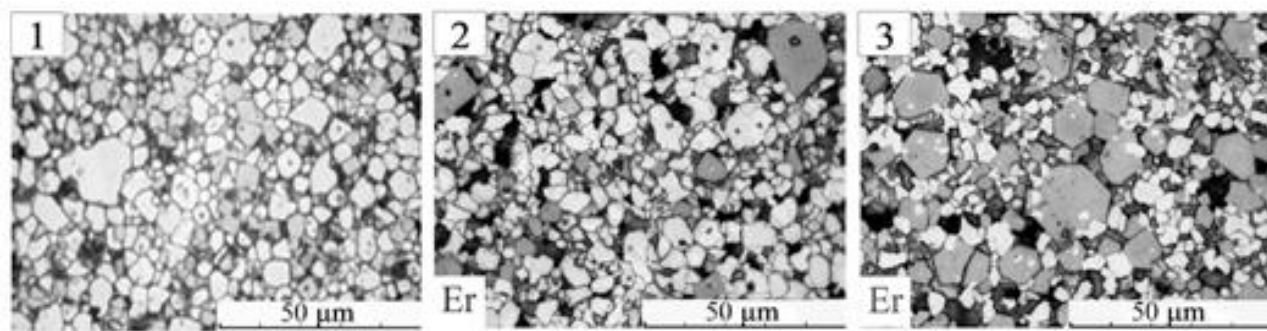


Рисунок 6.44 – Изображения микроструктуры керамических образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{Er}_x\text{FeO}_3$. (1) BiFeO_3 ; (2) $x = 0.10$; (3) $x = 0.20$.

На рисунке 6.44 представлены фрагменты микроструктуры керамических образцов BiFeO_3 до и после модифицирования эрбием ($x = 0.10; 0.20$). Черные области с округлыми или неровными границами являются порами. Они локализованы по поверхности неравномерно. Керамические зерна (кристаллиты) были обнаружены путем травления их границ. Это привело к образованию бороздок травления, наблюдаемых в виде темных линий вдоль границ кристаллитов.

Как керамика BiFeO_3 , так и $\text{Bi}_{1-x}\text{Er}_x\text{FeO}_3$ являются поликристаллическими структурами с нефазными зернистыми компонентами. Самые яркие «легкие» кристаллиты представляют основную фазу. Серые зерна – это фракция минорных фаз. Средние, а также максимальные размеры кристаллитов основной «светлой» фазы в керамике феррита висмута превышают аналогичные параметры неосновной «темной» фазы. Интервал их значений также шире. При модификации максимальный размер кристаллитов «светлой» фазы несколько уменьшается так же, как и их средний размер.

В отличие от основной фазы, где образование крупных кристаллитов подавлено, введение модификатора приводит к росту крупных зерен минорных фаз. Кроме того, с увеличением содержания Er возникает характерная гексагональная форма части таких кристаллитов, которая соответствует структуре граната. Таким образом, в виде зерен мы наблюдаем появление дополнительной неосновной фазы. Процент второстепенных фаз также увеличивается.

Межфазные границы в полученных многофазных объектах реализуются как граничные контакты в смесях кристаллитов разных фаз и на уровне подструктур, образованных мельчайшими зернами одной фазы внутри зерен другой. Обычно это приводит к ослаблению диэлектрических свойств за счет увеличения внутренних электромеханических потерь, накопления пространственного заряда на границах раздела, микро- и мезоскопических областей, имеющих различные электрические свойства.

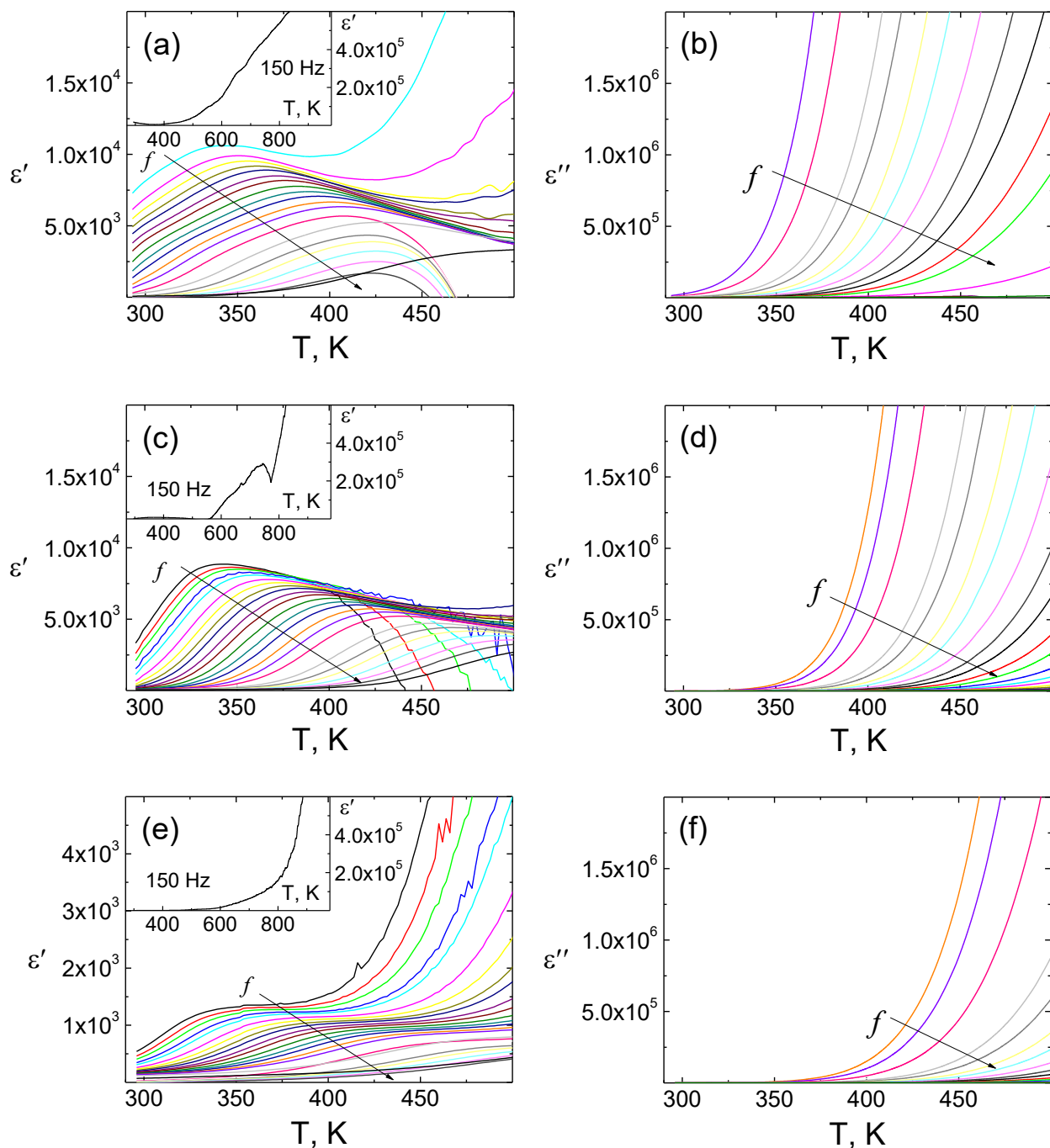


Рисунок 6.45 – Зависимости $\varepsilon'/\varepsilon_0$ и $\varepsilon''/\varepsilon_0$ образцов керамики $\text{Bi}_{1-x}\text{Er}_x\text{FeO}_3$ от температуры в диапазоне частот $25\text{--}2 \times 10^6$ Гц. (Стрелками показано увеличение частоты, f ; (a, b) BiFeO_3 ; (c, d) $\text{Er}\text{---}x = 0.10$, (e, f) $x = 0.20$).

Результаты исследования диэлектрической дисперсии объектов показаны на рисунке 6.45. Как видно из рисунков, в области температур 300–500 К на рассмотренных зависимостях наблюдаются аномалии в виде сильно дисперсионных максимумов $\varepsilon/\varepsilon_0$, проявляющих релаксационный характер. Как и в

случае рассмотренных ранее родственных материалов на основе феррита висмута, наблюдаемые здесь явления мы связываем с формированием поляризации Максвелла - Вагнера [314]. Увеличение концентраций Er приводит к усложнению диэлектрических спектров: их смещению, усилению дисперсии и образованию дополнительных аномалий – плохо различимых пиков на кривых $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$ при $T = 600$ К (см. рисунок 6.44, с), а дальнейшее увеличение количества Er приводит к заметному уменьшению диэлектрической проницаемости (см. рисунок 6.44, е).

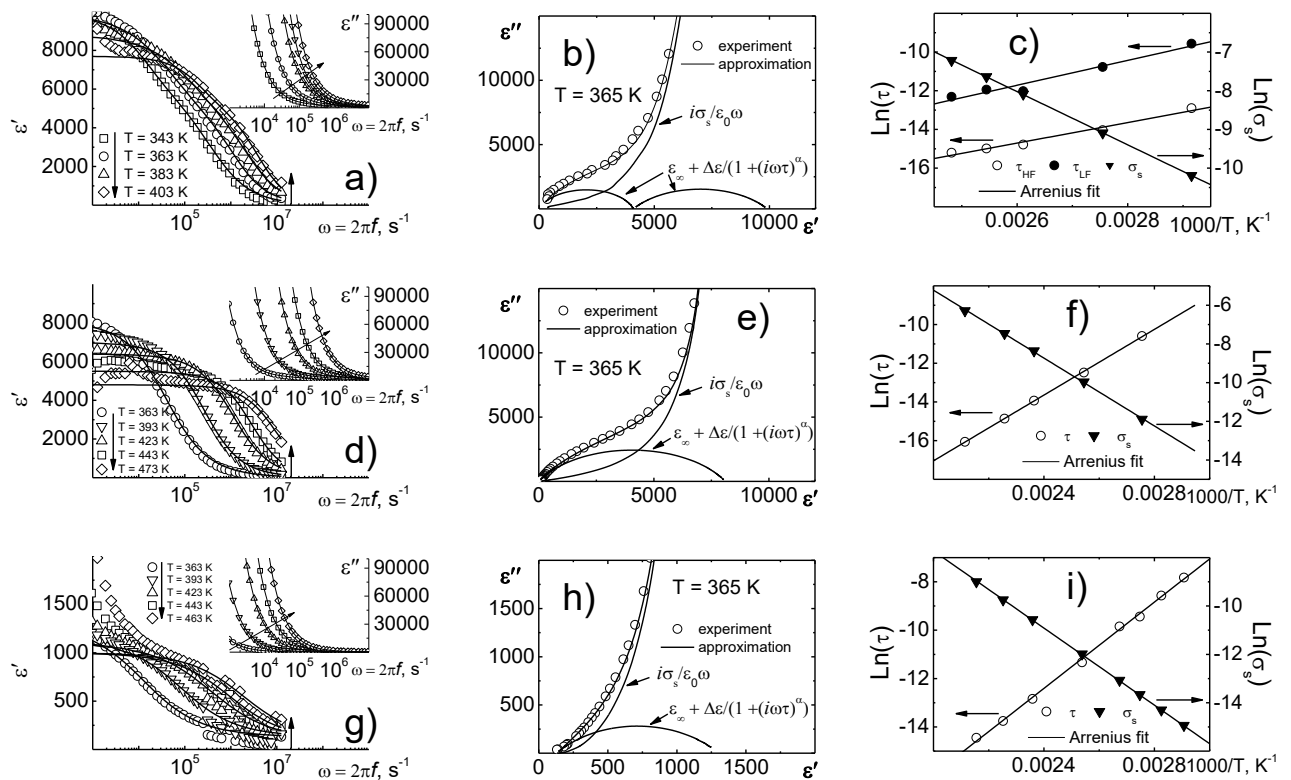


Рисунок 6.46 – Зависимости $\varepsilon'/\varepsilon_0$ и $\varepsilon''/\varepsilon_0$ керамических образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{Er}_x\text{FeO}_3$ с $x = 0$ (a), 0.10 (d) и 0.20 (g), соответственно, от частоты ω ; графики Коула-Коула образцов керамики $\text{Bi}_{1-x}\text{Er}_x\text{FeO}_3$ с $x = 0$ (b), 0.10 (e) и 0.20 (h), соответственно, и графики Аррениуса времен релаксации τ и сквозной проводимости σ_s образцов керамики $\text{Bi}_{1-x}\text{Er}_x\text{FeO}_3$ с $x = 0$ (c), 0.10 (f) и 0.20(i), соответственно. Стрелки показывают увеличение температуры.

Анализ процесса диэлектрической релаксации, выполненный с использованием соотношения Коула–Коула (рисунок 6.46), позволил учесть

влияние сквозной проводимости. Из рисунка 6.46, б ясно видно, что в объекте происходят по крайней мере два релаксационных процесса. При добавлении эрбия спектр релаксации объектов упрощается и описывается одним процессом. Расчеты по соотношению Коула – Коула позволили рассчитать энергию активации как процессов релаксации, так и сквозной проводимости (см. таблицу 6.6).

Таблица 6.6 – Энергия активации релаксационных процессов (в случае $x = 0$.
низкочастотного процесса) и сквозной проводимости σ_s образцов керамики
 $\text{Bi}_{1-x}\text{Er}_x\text{FeO}_3$ с $x = 0, 0.10$ и 0.20 , соответственно, рассчитанные по закону
Аррениуса.

x	$E_a, \text{eV} (\tau)$	$E_a, \text{eV} (\sigma_s)$
0	0.55	0.59
0.10	0.73	0.76
0.20	0.77	0.67

На рисунке 6.47 приведены температурные зависимости температуропроводности (χ) и теплоемкости (C_p) исследованных образцов керамики. Теплоемкость объектов возрастает и до 600 К экспериментальные данные удовлетворительно согласуются с данными, рассчитанными по формуле Меера – Келли: $C_p(T) = a + bT - cT^{-2}$, где a , b и c - константы, определяемые из температурной зависимости теплоемкости при температурах 290...320 К. В области температур 640...670 К, охватывающей область антиферромагнитного перехода, поведение теплофизических характеристик экстремально с минимумом χ и максимум C_p . Наблюдаемые эффекты хорошо согласуются с литературными данными для подобных объектов [315, 316]. Следует отметить, что в твердых растворах с большим количеством Er температурные зависимости C_p испытывают по меньшей мере два максимума, один из которых можно отнести к антиферромагнитным фазовым переходам, а другой – к образованию внутренних напряжений вследствие упорядочения структурных дефектов (рисунок 6.47, а).

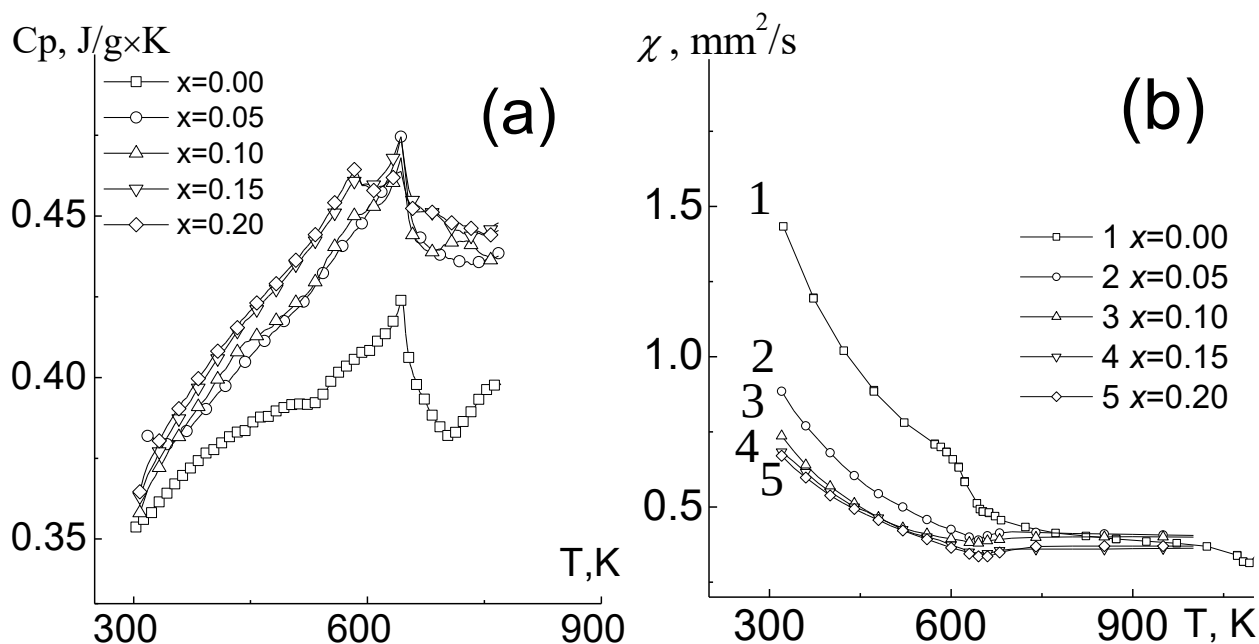


Рисунок 6.47 – Температурные зависимости удельной теплоемкости, C_p , (a) и температуропроводности, χ (b) исследованных образцов керамики $\text{Bi}_{1-x}\text{Er}_x\text{FeO}_3$.

Хорошо известно, что введение крупногабаритных редкоземельных элементов (РЗЭ) (с ионным радиусом $\geq 0,99 \text{ \AA}$) приводит к стабилизации Рэ-фазы, что, вероятно, связано с созданием наиболее благоприятных (размерных) условий для существования BiFeO_3 , который, как известно [133], занимает граничное положение в семействе перовскитов.

В рассматриваемых ТР Рэ-фаза, характерная для BiFeO_3 , сосуществует с Р-фазой, возникновение которой, по-видимому, является следствием присутствия большого количества Fe- и Bi-содержащих примесей, появление которых обычно сопровождается образованием BiFeO_3 , а также балластных фаз неперовскитовой структуры с участием РЗЭ, количество которых тем больше, чем меньше ионный радиус РЗЭ, что хорошо видно по микрофотографиям зеренной структуры исследуемых объектов, представленных на рисунке 6.44. Такие примесные фазы представлены здесь в виде «темных» зерен, накопление которых приводит к механическому ослаблению на уровне микроструктуры, утолщению границ кристаллитов, деформации габитуса зерен основной фазы.

Для описания процесса низкотемпературной диэлектрической релаксации были построены кривые $\ln\tau(1/T)$ (τ – время релаксации в соответствии с диаграммой Коула-Коула) и $\ln\sigma_s(1/T)$ (σ_s – сквозная проводимость) (рисунок 6.46, с, f, i). Все полученные зависимости удовлетворяют закону Аррениуса с энергией активации E_a в диапазоне 0,5–0,7 эВ (см. таблицу 6.6), что характерно для процессов релаксации Максвелл – Вагнера [317]. Это предположение подтверждается также резким увеличением диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь выше температур, при которых происходят описанные релаксационные процессы. Хорошо видно, что в случае каждого объекта значения E_a практически идентичны.

Таким образом, природа наблюдаемого релаксационного процесса связана с естественно-композитным строением BiFeO_3 и BiFeO_3 с РЗЭ, представляющим собой смесь основной фазы и балластных фаз, возникающих (в разных количествах) на основе как минимум четырех Bi-, Fe-содержащих соединений (Bi_2O_3 , Fe_2O_3 , $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$), практически всегда сопровождающих образование BiFeO_3 .

Таким образом, при исследовании керамики феррониобата свинца, как чистой, так и модифицированной на стадии синтеза карбонатом лития, в области СЭ-ПЭ перехода была обнаружена характерная для сегнетоэлектриков-релаксоров релаксация максимумов действительной части комплексной диэлектрической проницаемости, описываемая законом Фогеля - Фулчера. Было показано, что релаксация функции диэлектрических потерь от температуры и частоты во всех изученных объектах проявляет «антирелаксационный» характер, что, по-видимому, связано с влиянием активационных механизмов проводимости, реализующихся за счет присутствия ионов Fe^{2+} и эффекта зажатия доменных границ в результате диффузии кислородных вакансий. Идентичность параметров закона Фогеля-Фулчера как в случае PFN, так и PFNL ставит под сомнение гипотезу о том, что атомы Li встраиваются в В-позиции ячейки, поскольку такой механизм должен существенным образом влиять на параметры релаксационной динамики.

Исследования пьезоэлектрических свойств керамики PFNL в широком диапазоне температур позволили выявить ряд аномалий, связанных с переходом из

ромбоэдрической в тетрагональную фазу (последняя не идентифицировалась рентгенографически), в результате которого происходило разрушение поляризованного состояния в образце и, как следствие, стремительная его деполяризация. Тем не менее, установлено, что полная деполяризация образца происходит при $T \approx 400$ К, что значительно выше T_m . Это указывает на присутствие в объеме материала полярных пьезоэлектрически активных кластеров, что коррелирует как с представленными выше результатами, так и с результатами высокотемпературных исследований петель диэлектрического гистерезиса.

Таким образом, нами показано, что относительная простота технологии получения керамики феррониобата свинца, заключающаяся в добавлении к основному составу на стадии приготовления шихты карбоната лития в количестве 1 масс. % сверх стехиометрии, стабильность поляризационных свойств после большого количества циклов переключения, достаточно низкие коэрцитивные поля на фоне высоких пьезоэлектрических и упругих характеристик, делают её перспективным объектом с позиции использования в тонкоплёночном состоянии как в микроэлектромеханических системах, так и при создании элементов FERAM.

В результате исследований BFO было установлено, что в процессе синтеза всех исследованных ТР образуются примесные фазы, обогащенные висмутом ($\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$), образуется всегда, а обогащенные железом ($\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$), – в случаях, когда $I_{\text{пр}}/I_{\text{пер}}$ фазы со структурой типа граната ($\text{PЗЭ}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$) менее 10%. Выявлены кристаллохимические особенности образующихся ТР: при малых и больших x , скорее всего, формируются ТР внедрения, при средних – ТР замещения или комбинированного типа. Было установлено, что T_N в изученных ТР не испытывает значительного смещения при изменении вида РЗЭ и его концентрации.

При исследовании фазовой и зеренной структур, электрических и диэлектрических свойств мультиферроиков вида $\text{Bi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{FeO}_3$ при комнатной температуре были установлены закономерности их формирования, указаны условия усиления диэлектрических свойств изученных объектов.

Высокотемпературные исследования $\varepsilon/\varepsilon_0$, λ , χ , C_p и α позволили выявить две температурные области, в которых рассматриваемые зависимости испытывают

аномалии разных типов. В первой области температур $T = 500 \dots 600$ К наблюдаются сильно дисперсионные и размытые максимумы $\varepsilon/\varepsilon_0$, имеющие релаксационный характер, а также минимум $\alpha(T)$ ТР с $x = 0.10$ и излом кривых зависимостей $\lambda(T)$ образцов ТР с $x = 0.05$ и $x = 0.10$. В окрестностях второй температурной области, включающей T_N , «поведение» всех теплофизических характеристик экстремально при полном отсутствии отклика на зависимостях $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$ всех исследованных ТР.

Полученные нами результаты необходимо учитывать при создании нового поколения мультифункциональных (сочетающих в себе сегнетоэлектрические, магнитные и сегнетоэластические свойства) материалов, способных найти перспективные приложения в таких областях, как сенсорная техника, диагностика, обработка и хранение информации и многих других.

Исследования комплексной диэлектрической проницаемости ТР состава $\text{Bi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{FeO}_3$ в области низких температур позволили выявить релаксационный процесс, развитие и эволюция которого прослеживается по мере увеличения x в системе. При $x = 0.20$ на кривых зависимостей $\varepsilon'(T)$ формируется широкий частотно-зависимый максимум, анализ которого показал, что он имеет недебаевскую природу. Наиболее вероятной причиной наблюдаемых явлений, на наш взгляд, является изменение дефектной подсистемы ТР при вариации концентраций их состава.

При исследовании фазовой и зёрненной структур, электрических и диэлектрических свойств мультиферроиков вида $\text{Bi}_{1-x}\text{Dy}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0.05 \dots 0.20$) при комнатной температуре были установлены закономерности их формирования, показано, что при $x = 0.10$ в исследуемых ТР достигается оптимальное соотношение керамических и электрофизических свойств: наименьшее количество примесей, наименьшие σ и $\text{tg}\delta$, наибольшая $\varepsilon/\varepsilon_0$.

Проведенные в широком интервале температур детальные рентгенографические исследования ТР $\text{Bi}_{0.9}\text{Dy}_{0.1}\text{FeO}_3$ выявили ступенчатый характер изменения зависимости $V_{P9}(T)$, включающей в себя 6 областей постоянства (инварный эффект). Высокотемпературные исследования электро- и теплофизических свойств рассматриваемого мультиферроика позволили провести

анализ полученных экспериментальных данных и сопоставить их с изменениями кристаллической структуры объекта.

Обнаружено аномальное изменение зависимости $\alpha(T)$, принимающей отрицательные значения в области температур 650–820 К, что совпадает с температурной областью интенсивного увеличения концентрации Р фазы вплоть до исчезновения Рэ фазы.

Установлено, что модифицирование BiFeO_3 эрбием может повысить его термостабильность и снизить проводимость. При добавлении 20% эрбия при температуре 365 К сквозная проводимость образцов уменьшается на порядок по сравнению с чистым ферритом висмута. Этот факт следует учитывать при разработке ферромагнитных материалов и устройств на их основе.

Полученные в данной работе результаты необходимо учитывать при создании нового поколения мультифункциональных (сочетающих в себе сегнетоэлектрические, магнитные и сегнетоэластические свойства) материалов, способных найти перспективные приложения в таких областях, как сенсорная техника, диагностика, обработка и хранение информации и многих других.

7 Физические основы создания материалов с востребованным сочетанием пироэлектрических, диэлектрических и пьезоэлектрических характеристик

7.1 Многослойный пироэлектрический чувствительный элемент

Классический пироэлектрический приемник представляет собой тонкую пластину пироэлектрика (например, из триглицинсульфата, титаната бария, титаната свинца и др.) с электродами, нанесенными на поверхности, перпендикулярно полярной оси пироэлектрика. Электрод, обращенный к источнику излучения, покрывают слоем поглотителя. Оптические свойства поглощающего покрытия определяют область спектральной чувствительности.

Пироэлектрические приемники, используемые в инфракрасных тепловых детекторах, как правило представляют собой емкостный болометр постоянного тока, основой которого является активный пироэлектрический элемент, электроды которого подключены к сопротивлению нагрузки и внешнему источнику постоянного смещающего поля. При работе болометра во внешней электрической цепи возникают флуктуирующие сигналы (шумы), вызванные случайным движением заряда в проводнике и внешнем источнике постоянного смещающего электрического напряжения, уровень которых превышает внутренний тепловой шум, что приводит к снижению чувствительности пироэлектрического приемника [318]. Для подавления таких сигналов, поступающих по линии питания от внешнего источника, необходимо использовать комбинированные линейные радиочастотные фильтры и подавители переходных процессов переменного тока или охлаждение до температур жидкого гелия, что усложняет конструкцию.

Сегнетоэлектрики релаксоры с размытым фазовым переходом, который сильно растянут по температуре, либо и вовсе никогда не завершается в отличие от классических сегнетоэлектриков, фазовый переход которых происходит в очень узкой температурной области, являются перспективными материалами для создания неохлаждаемых пироэлектрических приемников, благодаря сочетанию высоких факторов качества, широкого диапазона рабочих температур, возможности

изготовления детекторов большой площади и относительной дешевизны. [319], [320]. Как уже было сказано ранее, классическим представителем класса таких материалов является магнониобат свинца и его ТР, в частности, PMN-PT. В работах [319, 320] на образцах состава $0.9\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-0.1\text{PbTiO}_3$ (0.9PMN-0.1PT) были получены высокие значения пирoeлектрического коэффициента $P=30\times 10^{-4}$ Кл м⁻²·К⁻¹ и факторов качества при внешних полях 18-12 кВ/см в интервале температур 290...320 К. Как следует из графика рисунка 3 из статьи [320], пирoeлектрический элемент имеет резко выраженный максимум зависимости пирoeлектрического коэффициента от температуры и положение его максимума сильно зависит от величины внешнего смещающего поля, вследствие этого температурная область слабых изменений пирoeлектрического коэффициента очень узка и при комнатной температуре составляет не более 10 К. С ростом величины электрического поля эта область расширяется до 20–25 К, однако при этом смещается в область выше 320 К, и для обеспечения постоянных значений чувствительности потребуется использование схем термостабилизации.

Несмотря на размытость фазового перехода, однослойная структура такого сегнетоэлектрического релаксора имеет максимум пирoeлектрического коэффициента в недостаточно широком интервале температур, что снижает его стабильность. Как отмечалось ранее, эксплуатационные характеристики также снижает необходимость использования внешнего источника напряжения, уменьшающее соотношение сигнал/шум.

Для исключения этих факторов нами было предложено использовать в качестве пирoeлектрически чувствительного материала многослойный элемент, содержащий тонкопленочную структуру, по крайней мере, из трех слоев поликристаллических сегнетоэлектрических релаксоров, расположенных один над другим, с верхним электродом, нанесенным на внешнюю поверхность тонкопленочной структуры, перпендикулярную полярной оси чувствительного элемента. Также предложено формировать слои поликристаллических сегнетоэлектрических релаксоров на подложке из керамического электрoтнoго материала, содержащей сегнетоэлектрик на основе цирконата титаната свинца с

добавкой стекла. Электрический потенциал подложки из сегнетоэлектрического керамического электрентного материала является источником смещающего электрического поля, которое оказывает поляризующее воздействие на ионные подрешетки каждого слоя, что приводит к индуцированию поляризованного состояния в области размытого фазового перехода каждого слоя и при падении на верхний электрод теплового излучения изменяется температура каждого слоя и возникает пирозлектрический ток. Выполнение активного пирозлектрического элемента в виде многослойной тонкопленочной структуры сегнетоэлектрических релаксоров, температура размытого фазового перехода каждого из которых убывает в направлении от подложки к верхнему электроду, что обусловлено уменьшением концентрации РТ, и каждый слой характеризуется наличием максимума пирозлектрического коэффициента в узком интервале температур, что приводит к линейности температурной зависимости пирозлектрического коэффициента и, следовательно, стабильности в диапазоне от -10 до $+80^{\circ}\text{C}$. Дальнейшее увеличение количества слоев сегнетоэлектрических релаксоров с меньшим шагом изменения концентрации позволит расширить диапазон температур, регистрируемый пирозлектрическим чувствительным элементом как в сторону низких, так и высоких температур.

Выбор состава керамического сегнетоэлектрического материала подложки обусловлен сочетанием высоких электрентных характеристик материала (величиной и стабильностью потенциала электрического поля) и более низким, чем у материала сегнетоэлектрического релаксора первого слоя содержанием РТ для уменьшения влияния диффузии атомов свинца и титана в первый слой сегнетоэлектрического релаксора при спекании многослойной структуры.

В таблице 7.1 приведены усредненные значения потенциала V_s и поверхностной плотности заряда σ сегнетокерамики на основе цирконата титаната свинца с добавкой стекла состава, вес.% $40 \text{ PbO} + 40 \text{ SiO}_3 + 10 \text{ TiO}_3 + 6 \text{ Bi}_2\text{O}_3 + 2 \text{ SrO} + 2 \text{ WO}_3$, измеренные по десяти образцам в каждой партии составов. Время старения материала после поляризации t равно $1.8 \cdot 10^3 \text{ с}$, $2.6 \cdot 10^6 \text{ с}$, $1.8 \cdot 10^7 \text{ с}$.

Таблица 7.1 – Усредненные значения потенциала V_3 к поверхностной плотности заряда σ сегнетокерамики на основе циконата титаната свинца с добавкой стекла состава, вес.% 40 PbO+40 SiO₃+10 TiO₃+6 Bi₂O₃+2 SrO+2 WO₃, измеренные по десяти образцам в каждой партии составов.

Также указано время старения материала после поляризации t .

№ партии образцов	Стекло, вес. %	Время старения материала после поляризации					
		$t=1.8 \cdot 10^3$ с		$t=2.6 \cdot 10^6$ с		$t=1.8 \cdot 10^7$ с	
		V_3 , В	$\sigma \cdot 10^5$, Кл/м ²	V_3 , В	$\sigma \cdot 10^5$, Кл/м ²	V_3 , В	$\sigma \cdot 10^5$, Кл/м ²
1	0	10	0,8	0	0	0	0
2	2	340	26,5	169	13,1	98	7,7
3	10	318	21,6	276	18,7	174	11,8
4	30	399	8,9	314	7	218	4,9
5	50	540	4,9	321	2,9	180	1,6
7	90	418	1	194	0,48	84	0,21
8	98	483	0,81	44	0,07	16	0,03
9	100	488	1	236	0,5	38	0,08

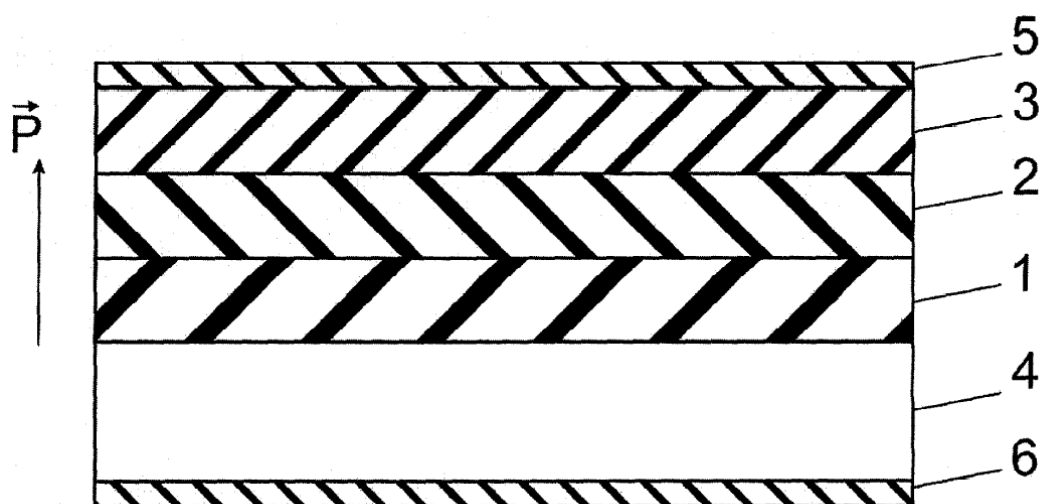


Рисунок 7.1 – Схематически общий вид многослойного пьезоэлектрического чувствительного элемента в поперечном сечении.

На рисунке 7.1 представлена схема многослойного пьезоэлектрического чувствительного элемента, содержащего, по крайней мере, три тонкопленочных слоя (1, 2, 3) толщиной 300 нм, последовательно сформированных на подложке 4 из сегнетоэлектрического керамического электрентного материала. На внешние поверхности, перпендикулярные полярной оси чувствительного элемента, нанесены верхний 5 и нижний электрод 6. Слой 1 имеет состав $0.75\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-0.25\text{PbTiO}_3$ (0,75PMN-0,25PT), слой 2 $0.85\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-0.15\text{PbTiO}_3$ (0,85PMN-0,15PT), слой 3 $0.925\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-0.075\text{PbTiO}_3$ (0,925PMN-0,075PT). Керамический электрентный материал подложки содержит сегнетоэлектрик с добавкой стекла состава, вес.% 40 PbO+40 SiO₃+10 TiO₃+6 Bi₂O₃+2 SrO+2 WO₃ при следующем соотношении исходных компонентов, вес.-%: сегнетоэлектрик 70, стекло 30, – и толщина подложки составляет 30...40 мкм. Более высокое содержание PbTiO₃ (PT) в первом слое по сравнению с другими слоями необходимо для предотвращения изменения температуры фазового перехода за счет уменьшения диффузии PT из материала подложки в первый слой при спекании всей многослойной структуры. Близкий качественно-количественный состав слоев сегнетоэлектрических релаксоров улучшает адгезию между ними и, следовательно, повышает монолитность структуры.

Далее представлены результаты исследования пьезоэлектрической активности материалов слоев (рисунки 7.2 и 7.3), а также многослойной структуры. Для подавления как внутренних, так и внешних шумов пьезоэлектрический сигнал регистрировался на частоте модуляции лазерного излучения методом, использованным в статье [320]. Как следует из рисунков для слоя 1 сегнетоэлектрического релаксора при напряжении смещающего поля $E=4\text{кВ/см}$ наблюдается стабильность пьезоэлектрического коэффициента p в интервале температур от +50 до +80°C (см. рисунок 7.3), для слоя 2 стабильность пьезоэлектрического коэффициента p наблюдается в интервале температур от +20 до + 50°C, для слоя 3 стабильность пьезоэлектрического коэффициента p наблюдается в интервале температур от -10 до +10°C при напряжении смещающего электрического поля $E=8,5\text{ кВ/см}$ (рисунок 7.4).

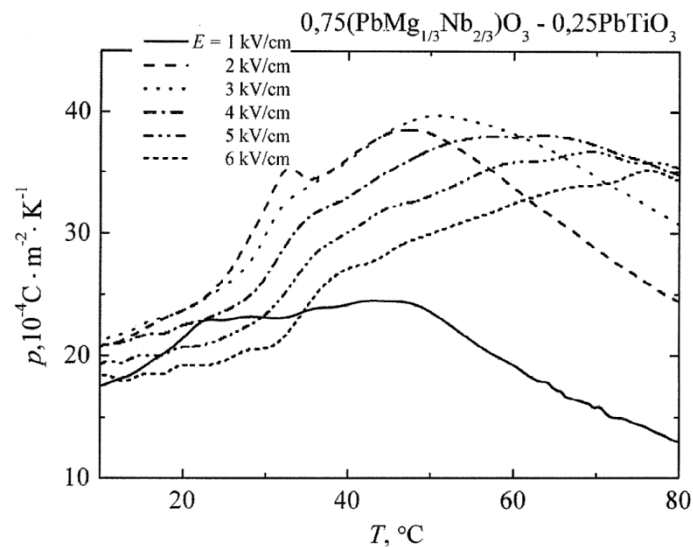


Рисунок 7.2 – График температурной зависимости пирозлектрического коэффициента p для слоя 1 сегнетоэлектрического релаксора при внешних полях

$$E = 1\text{-}6 \text{ кВ/см.}$$

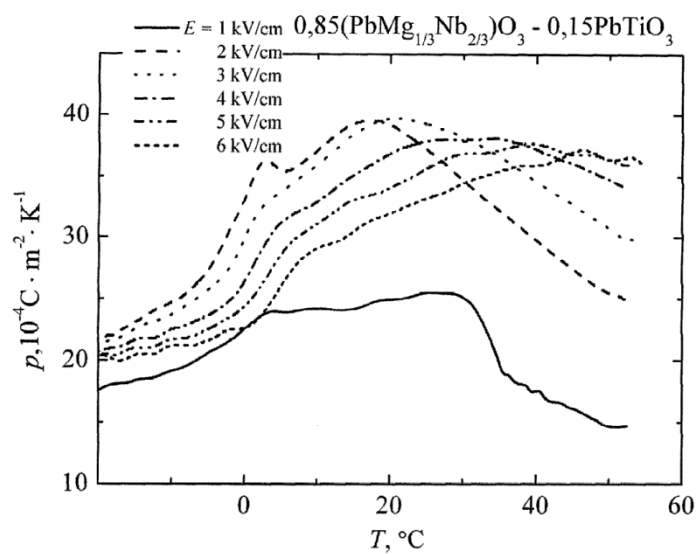


Рисунок 7.3 – График температурной зависимости пирозлектрического коэффициента p для слоя 2 сегнетоэлектрического релаксора при внешних полях

$$E=2\text{-}6 \text{ кВ/см.}$$

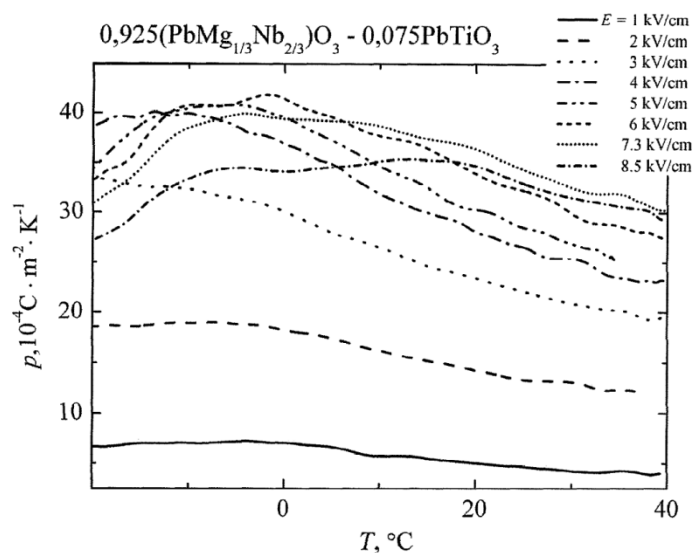


Рисунок 7.4 – График температурной зависимости пирозлектрического коэффициента p для слоя 3 сегнетоэлектрического релаксора при внешних полях $E=2-8,5$ кВ/см.

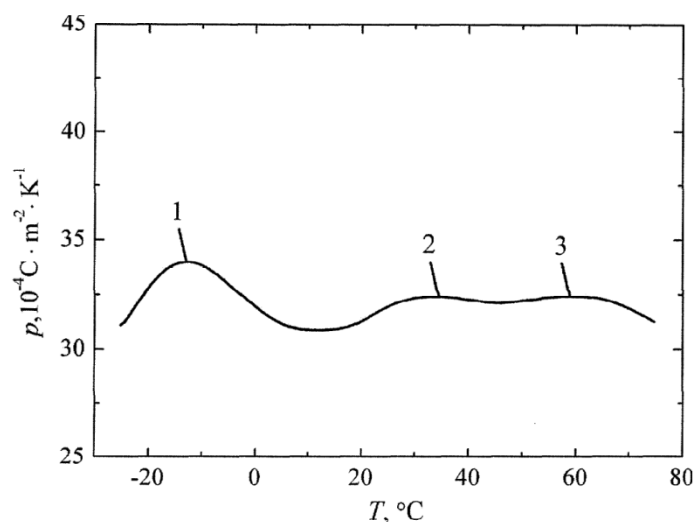


Рисунок 7.5 – График температурной зависимости пирозлектрического коэффициента p пирозлектрического чувствительного элемента, где 1, 2, 3 - максимальные значения p соответственно первого, второго и третьего слоя СЭР

Трехслойная структура пирозлектрического чувствительного элемента имеет близкую к линейной зависимость пирозлектрического коэффициента высокого значения пирозлектрического коэффициента $p=30 \times 10^{-4}$ Кл м⁻²·К⁻¹ в широком интервале температур от -20 до +80°C (рисунок 7.5).

Дальнейшее увеличение количества слоев сегнетоэлектрических релаксоров

с меньшим шагом изменения концентрации позволит расширить диапазон температур, регистрируемый пироэлектрическим чувствительным элементом как в сторону низких, так и высоких температур. Использование внутреннего источника постоянного напряжения смещения вместо внешнего источника повысит соотношение сигнал/шум болометров для регистрации электромагнитного излучения переменной интенсивности.

7.2 Пьезоэлектрический керамический материал для низкочастотных приемных устройств

В результате поисковых исследований был разработан пьезоэлектрический керамический материал на основе титаната свинца, содержащий оксиды свинца, ниобия, бария, магния, никеля, цинка при следующем соотношении компонентов: $\text{PbO} = 66.58 \div 66.71$ масс. %; $\text{Nb}_2\text{O}_5 = 19.17 \div 19.82$ масс. %; $\text{TiO}_2 = 7.23 \div 7.86$ масс. %; $\text{BaO} = 2.41 \div 2.42$ масс. %; $\text{MgO} = 1.89 \div 1.96$ масс. %; $\text{NiO} = 1.14 \div 1.18$ масс. %; $\text{ZnO} = 0.83 \div 0.86$ масс. %. Материал изготавливается по обычной керамической технологии и характеризуется высокими значениями относительной диэлектрической проницаемости поляризованных образцов, пьезомодулей при достаточно высоких коэффициентах электромеханической связи планарной моды колебаний, удельной чувствительности, низкой механической добротности и скорости звука. Материал может найти применение в низкочастотных приемных устройствах (гидрофонах, микрофонах, сейсмоприемниках), а также в приборах медицинской диагностики, работающих на нагрузку с низкоомным входным сопротивлением. Основной задачей при разработке материала являлось повышение $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ и получение значений $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0 > 7000$ при сохранении достаточно высоких $|d_{31}|$, $|d_{31}|^{\text{обр.}}$, K_p , $|d_{31}^{\text{обр.}}|/\sqrt{\epsilon_{33}^T/\epsilon_0}$ и низких Q_m , V_1^E .

В таблице 7.2 приведены основные характеристики материала в зависимости от состава, а в таблице 7.3 приведены основные электрофизические характеристики для оптимальных составов предлагаемого материала.

Таблица 7.2 – Основные характеристики разрабатываемого материала
в зависимости от его состава

N п/ п	Состав, масс. %							ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ								
	PbO	Nb ₂ O ₅	Ti O ₂	Ba O	Mg O	Ni O	Zn O	$\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$	K_p	$ d_{31} $, пКл/ В	$ d_{31} ^{об}$ р, пм/В	$ d_{31}^{об} /\sqrt{\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0}$, пм/В	Q_m	Y_{11}^{E*1} 0^{-11} , Н/м ²	V_1^{E*1} 0^{-3} , м/с	$tg\delta$, % ($E = 10^6$)
1	66,3 6	20,8	6,2 6	2,4 0	2,0 4	1,2 5	0,8 9	1084 0	0,2 0	111	109	1,05	13 0	0,933	3,461	6,36
2	66,5 1	20,1 5	6,9 1	2,4 1	1,9 9	1,1 9	0,8 7	9400	0,3 9	229	221	2,28	31	0,806	3,238	5,14
3	66,5 8	19,8 2	7,2 3	2,4 1	1,9 6	1,1 8	0,8 6	9050	0,6 0	288	286	3,01	30	0,790	3,193	4,42
4	66,6 3	19,4 9	7,5 4	2,4 2	1,9 2	1,1 6	0,8 4	9020	0,6 2	335	331	3,49	29	0,780	3,163	3,00
5	66,7 1	19,1 7	7,8 6	2,4 1	1,8 9	1,1 4	0,8 3	9000	0,6 1	291	288	3,04	33	0,820	3,254	2,87
6	66,7 8	18,8 4	8,1 8	2,4 1	1,8 5	1,1 3	0,8 1	6070	0,4 8	284	280	3,59	56	0,912	3,412	2,20
7	67,0 5	17,5 4	9,4 8	2,4 2	1,7 1	1,0 6	0,7 5	4424	0,4 6	183	179	2,69	64	0,955	3,511	1,85

Результаты испытания пьезоэлектрических керамических образцов приведены в акте.

Полученные экспериментальные данные (табл.7.2, примеры 3 - 5) свидетельствуют о том, что в данном концентрационном интервале пьезоэлектрический керамический материал предлагаемого состава обладает оптимальными характеристиками с точки зрения решаемой задачи, а именно, повышенным значением $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ до ~ 9000 при сохранении высоких K_p и $d_{ij}/\sqrt{\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0}$, низких Q_m и V_1^E . Эффект повышения $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ достигается, по существу, дополнительным введением в материал, включающий PbO, Nb₂O₅, TiO₂, MgO, NiO, оксидов BaO и ZnO.

Основная область применения разработанного материала, обусловленная высокими значениями $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ – использование в низкочастотных (< 100 кГц) преобразователях. Это назначение определяется, в первую очередь, зависимостью емкостного сопротивления преобразователя X_c от его емкости C и частоты ω : $X_c = 1/\omega C$. Таким образом, при понижении рабочей частоты для снижения сопротивления преобразователя необходимо увеличивать его емкость (за счет $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$), что улучшает его согласование с нагрузкой. Большая $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ также оказывается полезной с точки зрения уменьшения габаритов, что важно, в

частности, при разработке гидроакустических устройств. Одной из причин сравнительно больших размеров гидроакустических излучателей (и приемников) являются низкие рабочие частоты, способствующие уменьшению затухания звука за счет увеличения длины волны в водной среде. Рабочая частота преобразователя f определяется его резонансным размером t , а также скоростью звука в материале v : $t = v/(2f)$. Как следствие, для уменьшения размера гидроакустических преобразователей при сохранении f и, следовательно, длины волны в водной среде необходимо использовать пьезоэлектрический преобразователь с меньшей скоростью звука, что реализуется в нашем случае (табл. 7.2). К тому же материал обладает достаточно высокими значениями коэффициента электромеханической связи K_p и удельной пьезочувствительности $d_{ij}/\sqrt{\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0}$, что повышает эффективность его использования в электроакустических преобразователях, работающих как в режиме приема, так и излучения.

Разработанный пьезоэлектрический керамический материал также можно использовать в сейсмоприемниках, одним из назначений которых является геофизическая разведка полезных ископаемых. В данном случае пьезопреобразователь играет роль сенсора, регистрирующего сейсмические колебания, вызванные искусственно действием управляемого направленного взрыва. Ключевой параметр пьезопреобразователя в сейсмоприемнике – чувствительность к изменению давления, которая главным образом определяется выражением $d_{ij}/\sqrt{\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0}$.

Низкая механическая добротность Q_m разработанного материала делает благоприятным его использование в приборах медицинской диагностики, работающих в режиме приема, поскольку способствует подавлению ложных колебаний.

Рассматриваемые материалы относятся к группе сегнетоэлектриков-релаксоров и могут применяться также в преобразователях, использующих обратный пьезоэффект (в отличие от прямого – в приемных устройствах) – в маломощных линейных и шаговых двигателях, системах юстировки зеркал в системах оптической связи, астрономии.

7.3 Пьезоэлектрический керамический материал с высокой стабильностью пьезосвойств

В результате поисковых исследований был разработан пьезокерамический материал на основе титаната свинца, который может найти применение в среднечастотных пьезоэлектрических преобразователях, одним из ключевых критериев работы которых является низкий предел допускаемой дополнительной погрешности измерения, вызванной изменением температуры окружающей среды в широком диапазоне значений, которые могут стать основой высокоточной радиоэлектронной и датчиковой аппаратуры.

При разработке материала основной задачей являлось увеличение температурной стабильности пьезоэлектрических характеристик, в частности, пьезомодуля $|d_{31}|$ (до значений $\leq 10\%$) в диапазоне температур от 25 °С до 240 °С и коэффициента электромеханической связи планарной моды колебаний, K_p (до значений $\geq 0,5$) при сохранении средних значений $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ ($\sim 1300-2200$), достаточно высоких пьезомодулей $|d_{31}|$ (≥ 140 пКл/Н) и d_{33} (≥ 200 пКл/Н), пьезочувствительности, g_{33} , (> 15 мВ·м/Н), удельной чувствительности, $d_{33} / \sqrt{\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0}$, (> 5 пКл/Н).

Введение в материал, включающий PbO, Nb₂O₅, TiO₂, MgO, ZrO₂, дополнительно, оксида германия GeO₂ приводит к улучшению его керамических характеристик, прежде всего, за счет повышения однородности зеренной структуры: зерна приобретают более правильную форму, повышается прочность межзеренных границ. Это становится возможным за счет образования в системе TiO₂ – GeO₂ низкотемпературной эвтектики [321], приводящей к выделению жидкой фазы при синтезе и спекании материала, что приводит к облегчению массопереноса и способствует лучшей диффузии исходных компонентов за счет изменения механизма последнего от диффузионно-вакансионного к диффузионно – вязкостному. В конечном итоге, все это приводит к формированию более совершенной кристаллической структуры. При этом, поскольку радиус Ge (0,53 Å) близок к допускаемым в структуре типа перовскита ($\bar{R}_A \geq 0,90$ Å, $0,51\text{Å} \leq \bar{R}_B \leq 1,1\text{Å}$,

$\bar{R}_A \geq \bar{R}_B \text{ \AA [133])}$, можно предположить достаточно «широкое» (по концентрации) вхождение Ge в решетку материала и, как следствие, положительное его влияние на спекаемость объектов, их структуру и микроструктуру. Еще одним фактором, улучшающим технологичности разработанного материала, является увеличенное содержание магнониобата свинца $\text{PbNb}_{2/3}\text{Mg}_{1/3}\text{O}_3$. Данный компонент является источником большого количества вакансий, участвующих в процессах диффузии. Все это, как было сказано ранее, минимизирует флуктуации состава, плотности, зеренного строения и, таким образом, стабилизирует структуру материала. Добавление данного компонента также способствует увеличению подвижности элементов кристаллической структуры материала, все это положительно сказывается на его макроскопических физических, в первую очередь, диэлектрических и пьезоэлектрических свойствах.

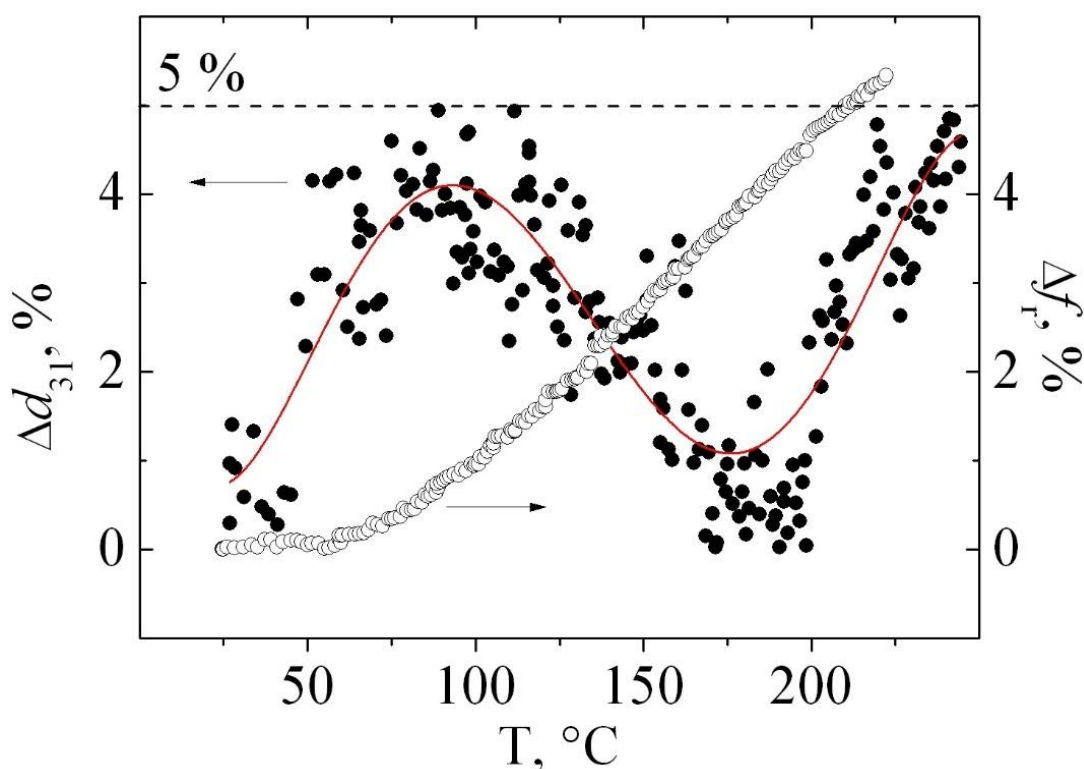


Рисунок 7.6 – Зависимости параметров $\Delta|d_{31}|$ и Δf_r образца № 4 (см. таблицу 7.3) от температуры

Таблица 7.3 – Основные электрофизические параметры разрабатываемого материала в зависимости от состава

N п/п	Состав, масс, %						ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ											
	PbO	Nb ₂ O ₅	TiO ₂	GeO ₂	MgO	ZrO ₂	$\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$	$tg\delta$, %	K_p	$ d_{31} $, пКл/Н	d_{33} , пКл/Н	g_{33} мВ·м/Н	$\Delta d_{31} ^*$, %	$d_{33}/\sqrt{\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0}$, пм/В	$V_1^E \cdot 10^{-3}$, м/с	Z_a , mrayl	Q_M	T_K , °C
1	68,99	8,32	9,21	0,65	1,26	11,57	1028	2,5	0,41	90	208	22,8	94	6,5	2,697	20,6	86	255
2	69,06	8,19	9,46	0,65	1,24	11,4	1548	1,8	0,43	127	293	21,4	40	7,5	2,465	18,7	87	264
3	69,13	8,07	9,71	0,65	1,22	11,22	1480	1,7	0,5	114	263	20,1	10	6,8	2,408	18,2	78	275
4	69,2	7,94	9,96	0,65	1,20	11,05	2187	1,6	0,51	152	351	18,1	5	7,5	2,840	21,7	81	265
5	69,27	7,82	10,21	0,65	1,18	10,87	1547	1,5	0,5	85	196	14,3	5	5,0	2,661	20,4	65	285
6	69,34	7,69	10,47	0,65	1,16	10,69	1448	1,4	0,38	67	155	12,1	17	4,1	2,781	21,2	83	281
7	69,41	7,56	10,72	0,65	1,15	10,51	1191	1,3	0,21	47	109	10,3	25	3,1	2,768	21,1	128	274

* $\Delta|d_{31}| = |(d_{31(\theta)} - d_{31(25^\circ\text{C}}) / d_{31(25^\circ\text{C}})| \cdot 100\%$, где $\theta = (25 \dots 240)^\circ\text{C}$; выбирается максимальное значение $\Delta|d_{31}|$.

На рисунке 7.6 приведены зависимости от температуры параметров $\Delta|d_{31}|$ и $\Delta f_r = (f_{r(\theta)} - f_{r(25^\circ\text{C})}) / f_{r(25^\circ\text{C})} \cdot 100\%$, где f_r – резонансная частота и θ – температура из диапазона $(25 \dots 240)^\circ\text{C}$, для лучшего состава предлагаемого материала. В таблице 7.3 приведены основные электрофизические характеристики пьезокерамического материала в зависимости от концентрации компонентов.

Полученные в эксперименте данные (см. рисунок 7.6, таблица 7.3, примеры 3 - 5) свидетельствуют о том, что пьезоэлектрический керамический материал предлагаемого состава обладает оптимальными, с точки зрения решаемой задачи, характеристиками в указанном интервале концентраций компонентов, а именно повышенной температурной стабильностью пьезоэлектрических характеристик, в частности, пьезомодуля $|d_{31}|$ ($\Delta|d_{31}|$ снизился почти втрое) в диапазоне температур от 25°C до 240°C и коэффициента электромеханической связи планарной моды колебаний, $K_p \sim 0,50$, при сохранении средних значений $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0 \sim (1480-2187)$, достаточно высоких пьезомодулей $|d_{31}| \sim (85-152)$ пКл/Н и $d_{33} \sim (196-351)$ пКл/Н, пьезочувствительности, $g_{33} \sim (14,3-20,1)$ мВ·м/Н, удельной чувствительности $d_{33} / \sqrt{\epsilon_{33}^T/\epsilon_0} \sim (5-7,5)$ пКл/Н.

Разработанный пьезоэлектрический керамический материал обладает относительной диэлектрической проницаемостью $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0 \approx 2000$, что делает его перспективным для использования в радиоэлектронной и датчиковой аппаратуре, а именно, в качестве активного элемента среднечастотных электромеханических преобразователей, стабильно работающих как на нагрузку, так и в режиме холостого хода, в диапазоне температур от 25°C до 240°C . Параметры материала будут обеспечивать стабильность коэффициента преобразования устройства за счет сужения предела допускаемой дополнительной погрешности измерения, вызванной изменением температуры окружающей среды в пределах обозначенного температурного диапазона.

Таким образом, можно сформулировать *шестое* научное положение, выносимое на защиту:

6. Созданы материалы на основе систем ЦТС и PMN-PT с востребованным практикой сочетанием пьезоэлектрических, диэлектрических и пьезоэлектрических характеристик для применения в высокочувствительных пиро- и пьезодатчиках, электромеханических преобразователях, стабильно работающих в диапазоне температур от 300 до 513 К, с повышенными требованиями к стабильности коэффициента преобразования при воздействии высокой температуры и пределу допускаемой дополнительной погрешности измерения.

Таким образом, разработан многослойный пьезоэлектрический чувствительный элемент, который относится к твердотельной электронике, а именно к неохлаждаемым пьезоэлектрическим приемникам модулированного электромагнитного излучения, работающим в режиме диэлектрического болометра, и используемым при измерении быстроменяющихся тепловых процессов в аппаратуре для спектральных исследований, в дистанционных датчиках температуры и датчиках перемещения, в приборах тепловидения [А60].

Разработан пьезоэлектрический керамический материал, характеризующийся высокими значениями относительной диэлектрической проницаемости поляризованных образцов, пьезомодулей при достаточно высоких коэффициентах электромеханической связи планарной моды колебаний, удельной чувствительности, низкой механической добротности и скорости звука, который может найти применение в низкочастотных приемных устройствах (гидрофонах, микрофонах, сейсмоприемниках), а также в приборах медицинской диагностики [А61].

Разработан пьезоэлектрический керамический материал на основе титаната свинца, который может быть использован в среднечастотных электромеханических преобразователях, работающих в широком диапазоне температур, одним из основных критериев работы которых является низкий предел допускаемой дополнительной погрешности измерения, вызванной изменением температуры окружающей среды [А62].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На результате проведенных исследований получены следующие результаты и выводы:

1. В результате исследований методом резонансной пьезоэлектрической импеданс-спектроскопии керамик системы $(1-x)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ установлены температурные и полевые зависимости ряда параметров, характеризующих индуцированную пьезоэлектрическую активность, таких как частота резонанса, амплитуда резонанса, площадь под резонансной кривой и так далее, и на этой основе установлены особенности эволюции полярных состояний в образцах этой системы при изменении температуры, напряженности электрического поля и концентрации x .

2. Установлено, что в керамиках системы $(1-x)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ в диапазоне $0.14 \leq x \leq 0.20$ развивается индуцированная смещающим электрическим полем гигантская пьезоэлектрическая активность.

3. По данным экспериментальных исследований пьезоэлектрического отклика и диэлектрических свойств керамических твердых растворов системы $(1-x)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ построена экспериментальная E, T, x -диаграмма указанной системы, на которой в диапазоне $0.14 \leq x \leq 0.20$ выявлены критические величины электрического поля, соответствующие максимуму пироотклика, и в тоже время, минимуму относительной диэлектрической проницаемости образцов.

4. Установлено, что в ТР системы $(1-x)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ при $x = 0.45$ (тетрагональная фаза) сохраняется диэлектрическая релаксация, характер которой соответствует закону Фогеля–Фулчера. Данный факт значительно расширяет общеизвестный концентрационный (x) интервал существования релаксационных свойств в системе PMN-PT. При увеличении x в системе происходит линейное возрастание температуры Фогеля–Фулчера одновременно с уменьшением энергии активации, которая стремится к насыщению при $x = 0.30$. Это является следствием уменьшения кристаллохимического беспорядка в В-позициях кристаллической структуры рассматриваемых ТР, в результате чего с

увеличением x происходит уменьшение среднего размера полярных областей и, соответственно, ослабление случайных электрических полей, энергии которых становится недостаточно для конкуренции с СЭ доменной структурой в рамках отдельных кристаллитов.

5. На E, T диаграмме $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ установлена граница, отделяющая область существования полностью «замороженного» полярного состояния от области, в которой возможно индуцирование резонансного отклика за счет электромеханического взаимодействия между электрической и упругой подсистемами. Данная граница находится в области температур, много меньших температур замерзания, что свидетельствует о недостаточности такого подхода для описания эволюции полярных состояний в СЭР.

6. Выявлены особенности переключения поляризации в керамических ТР системы $(1-x)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ по данным измерения их пьезорезонансного отклика при циклическом воздействии субкоэрцитивных постоянных электрических полей в диапазоне ± 40 В/мм при температурах (300...573) К.

7. В результате исследования ТР многокомпонентной системы $0.98(x\text{PbTiO}_3-y\text{PbZrO}_3-z\text{PbNb}_{2/3}\text{Mg}_{1/3}\text{O}_3)-0.02\text{PbGeO}_3$ построены фазовые x, T диаграммы (при комнатной температуре) двух её разрезов, а также установлено, что добавление к системе $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ 5 мол. % $\text{PbNb}_{2/3}\text{Mg}_{1/3}\text{O}_3$ незначительно увеличивает ширину морфотропной области и сдвигает её на 2.5 мол. % в сторону PbZrO_3 . Введение 15 мол. % $\text{PbNb}_{2/3}\text{Mg}_{1/3}\text{O}_3$ смещает морфотропную область на 6 мол. % в сторону PbZrO_3 и увеличивает её ширину в полтора раза.

8. Показано, что сложная фазовая x, T диаграмма системы $0.98(x\text{PbTiO}_3-y\text{PbZrO}_3-z\text{PbNb}_{2/3}\text{Mg}_{1/3}\text{O}_3)-0.02\text{PbGeO}_3$ коррелирует с немонотонными концентрационными зависимостями электрофизических свойств её ТР, абсолютные экстремумы которых находятся в области перехода из ромбоэдрической в тетрагональную фазу, а относительные соответствуют переходам между областями с разным фазовым наполнением. В системе наблюдается существенное размытие концентрационных зависимостей

электрофизических свойств, повышение стабильности при воздействии постоянных смещающих полей в ТР исследуемой системы. Данные особенности позволяют рекомендовать ТР системы $0.98(x\text{PbTiO}_3 - y\text{PbZrO}_3 - z\text{PbNb}_{2/3}\text{Mg}_{1/3}\text{O}_3) - 0.02\text{PbGeO}_3$ для использования в устройствах, активные элементы которых функционируют в условиях циклического воздействия сильных постоянных электрических полей.

9. Исследования пьезоэлектрических свойств керамики PFNL в широком диапазоне температур позволили выявить ряд аномалий, связанных с переходом из ромбоэдрической в тетрагональную фазу (последняя не идентифицировалась рентгенографически), в результате которого происходило разрушение поляризованного состояния в образце и, как следствие, стремительная его деполяризация. Тем не менее, установлено, что полная деполяризация образца происходит значительно выше T_m – при $T \approx 400$ К. Это указывает на присутствие в объеме материала полярных пьезоэлектрически активных кластеров.

10. Установлено, что модифицирование эрбием BiFeO_3 повышает его термическую стабильность при синтезе и снижает электрическую проводимость. При добавлении 20 мол. % эрбия при $T = 365$ К сквозная электрическая проводимость образцов снижается на порядок по сравнению с проводимостью BiFeO_3 .

11. В мультиферроиках $\text{Bi}_{1-x}\text{Er}_x\text{FeO}_3$, изготовленных в виде высокоплотных керамик в рамках традиционной технологии из простых оксидов, при $0.00 \leq x \leq 0.20$ выявлено возникновение диэлектрической релаксации недебаевского типа, связанной с поляризацией Максвелла – Вагнера.

12. Обнаружено, что в системе ТР $\text{Bi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{FeO}_3$ при $x = 0.20$ протекает низкотемпературный ($T \approx 200$ К) релаксационный процесс недебаевского характера. Высказаны предположения о связи данного процесса с усложнением фазовой картины системы, усилением неоднородности, в том числе, за счет увеличения количества дефектов в рассматриваемых объектах.

13. По результатам детальных рентгеноструктурных исследований

уточнены границы фазовых состояний и областей их сосуществования в ромбоэдрической области системы $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ при $0.07 < x \leq 0.36$.

14. В керамических ТР системы $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ уточнена линия ФП $R3c \rightarrow R3m$ по высокотемпературным измерениям частоты пьезоэлектрического резонанса (f_r) радиальной моды колебаний поляризованных образцов. Обнаружена высокотемпературная аномалия зависимостей $f_r(T)$ в интервале $0.08 \leq x \leq 0.12$. При сопоставлении полученных данных с результатами рентгеноструктурных исследований показана связь наблюдаемых явлений с переходом из двухфазной ($R+Rh_1$) области в однофазную Rh_1 .

15. Установлено, что температура ФП $R3c \rightarrow R3m$ в системе $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ увеличивается линейно с увеличением x в однофазной области ($0.05 \leq x \leq 0.20$) и уменьшается ступенчато на тех участках фазовой диаграммы ($x \geq 0.20$), где происходит периодическая смена фазовых состояний и областей их сосуществования.

16. Показано, что в изменении спектров диэлектрической проницаемости керамических ТР системы $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ с увеличением x существенную роль играет реальная (дефектная) структура ТР, обусловленная особенностями фазовой картины системы.

17. Осуществлена программно-аппаратная реализация метода резонансной пьезоэлектрической импеданс-спектроскопии, позволяющего проводить исследования упругих и электромеханических характеристик неполяризованных сегнетоактивных материалов.

18. Реализован программный подход к определению температур максимумов диэлектрической проницаемости сегнетоактивных материалов, заключающийся в сглаживании температурных зависимостей диэлектрической проницаемости в окрестности температур максимумов с помощью интерполяции кубическим эрмитовым сплайном.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Физика сегнетоэлектрических явлений / Г. А. Смоленский, В. А. Боков, В. А. Исупов, Н. Н. Крайник, Р. Е. Пасынков, А. И. Соколов, Н. К. Юшин // Л.: – Наука. – 1985. – 396 с.
2. 1000 at 1000: relaxor ferroelectrics undergoing accelerated growth / A. A. Bokov, Ye Z.-G. // J Mater Sci. – 2020. – V. 55. – P. 16451–16454.
3. Atomic scale symmetry and polar nanoclusters in the paraelectric phase of ferroelectric materials / A. Bencan, E. Oveisi, S. Hashemizadeh et al. // Nat Commun. – 2021. – V. 12. – P. 3509.
4. Local atomic order and hierarchical polar nanoregions in a classical relaxor ferroelectric / M. Eremenko et al. // Nat. Commun. 2019. V. 10. P. 2728.
5. The relation of local order to material properties in relaxor ferroelectrics / M. J. Krogstad et al. // Nat. Mater. – 2018. – V. 17. – P. 718–724.
6. Slush-like polar structures in single-crystal relaxors / H. Takenaka, I. Grinberg, S. Liu, A. M. Rappe // Nature. – 2017. – V. 546. – P. 391–395.
7. Advancing reverse Monte Carlo structure refinements to the nanoscale / M. Eremenko, V. Krayzman, A. Gagin, I. Levin. // J. Appl. Cryst. – 2017. – V. 50. – P. 1561–1570.
8. Direct observation of local chemistry and local cation displacements in the relaxor ferroelectric PMN-PT / M.J. Cabral, S. Zhang, E.C. Dickey, J.M. LeBeau // Microsc. Microanal. – 2016. – V. 22. – P. 1402–1403.
9. Nanometer-range atomic order directly recovered from resonant diffuse scattering / M. Kopecky, J. Cub, J. Fabry, J. Hlinka // Phys. Rev. B. – 2016. – V. 93. – P. 054202.
10. Giant piezoelectricity of Sm-doped $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ single crystals / Li F. et al. // Science – 2019. – V. 364. – P. 264–268.
11. Ultrahigh piezoelectricity in ferroelectric ceramics by design / Li F. et al. // Nat. Mater. – 2018. – V. 17. – P. 349–354.

12. A giant electrocaloric effect in nanoscale antiferroelectric and ferroelectric phases coexisting in a relaxor $\text{Pb}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{ZrO}_3$ thin film at room temperature / B. Peng, H. Fan, Q. Zhang // *Advanced Functional Materials*. – 2013. – V. 23(23). – P. 2987-2992.
13. Giant electrocaloric response over a broad temperature range in modified BaTiO_3 Ceramics / X.-S. Qian, H.-J. Ye, Y.-T. Zhang et.al. // *Advanced Functional Materials*. – 2014. – V. 24(9). – P. 1300-1305.
14. Relaxor-based ferroelectric single crystals: Growth, domain engineering, characterization and applications / E. Sun, W. Cao // *Progress in Materials Science*. – 2014. – V. 65. – P. 124–210.
15. Advantages and challenges of relaxor- PbTiO_3 ferroelectric crystals for electroacoustic transducers – A review / S. Zhang et al. // *Progress in Materials Science*. – 2015. – V. 68. – P. 1–66.
16. Self-Powered Cardiac Pacemaker Enabled by Flexible Single Crystalline PMN-PT Piezoelectric Energy Harvester / G.-T. Hwang et al. // *Adv. Mater.* – 2014. – V. 26. – P. 4880–4887.
17. A Hyper-Stretchable Elastic-Composite Energy Harvester / C. K. Jeong et al. // *Adv. Mater.* – 2015. – V. 27. – P. 2866–2875.
18. A high performance triboelectric nanogenerator for self-powered non-volatile ferroelectric transistor memory / H. Fang et al. // *Nanoscale*. – 2015. – V. 7. – P. 17306-17311.
19. Quantification of strain and charge co-mediated magnetoelectric coupling on ultra-thin Permalloy/PMN-PT interface / T. Nan et al. // *Scientific Reports*. – 2015. – V. 4. – P. 3688 (1–6).
20. Multiferroic Heterostructures Integrating Ferroelectric and Magnetic Materials / J.-M. Hu et al. // *Advanced Materials*. – 2016. – V. 28. – P. 15–39.
21. Lead-free relaxor ferroelectrics / V. V. Shvartsman, D. C. Lupascu // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2012. – V. 95(1). – P. 1-26.

22. Ultrahigh strain and piezoelectric behavior in relaxor based ferroelectric single crystals / S. E. Park, T. R. Shrout // *J. Appl. Phys.* – 1997. – V. 82 (4). – P. 1804–1811.
23. Piezoelectric actuators and ultrasonic motors / K. Uchino // Kluwer, Boston – 1997.
24. High performance ferroelectric relaxor-PbTiO₃ single crystals: Status and perspective / S. Zhang, Li F. // *J. Appl. Phys.* – 2012. – V. 111. – art. № 031301 (1–50).
25. Ferroelectric perovskites for electromechanical actuation / K. Bhattacharya, G. Ravichandran // *Acta Materialia*. – 2003. – V. 51. – P. 5941–5960.
26. Polarization rotation mechanism for ultrahigh electromechanical response in single-crystal piezoelectrics / H. Fu, R. E. Cohen // *Nature* – 2000. – V. 403. – P. 281–283.
27. Polarization Rotation via a Monoclinic Phase in the Piezoelectric 92%PbZn_{1/3}Nb_{2/3}O₃-8%PbTiO₃ / B. Noheda et al. // *Phys. Rev. Lett.* – 2001. V. 86. – P. 3891–3894.
28. Local-scale structures across the morphotropic phase boundary in PbZr_{1-x}Ti_xO₃ / N. Zhang et al. // *IUCrJ*. – 2018. – V. 5. – P. 73–81.
29. Unique Piezoelectric Properties of the Monoclinic Phase in Pb(Zr;Ti)O₃ Ceramics: Large Lattice Strain and Negligible Domain Switching / L. Fan et al. // *Phys. Rev. Lett.* – 2016. – V. 116. – Art. № 027601(1–5).
30. Unique Exploring Polarization Rotation Instabilities in Super-Tetragonal BiFeO₃ Epitaxial Thin Films and Their Technological Implications / Ye. Cao et al. // *Adv. Electron. Mater.* – 2016. – V. 2. – Art. № 1600307 (1–7).
31. Polarization Rotation in the Monoclinic Perovskite BiCo_{1-x}Fe_xO₃ / Oka K. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2012. – V. 51. – P. 7977–7980.
32. Enhanced Piezoelectric Response due to Polarization Rotation in Cobalt-Substituted BiFeO₃ Epitaxial Thin Films / K. Shimizu et al. // *Adv. Mater.* – 2016. – V. 28. – P. 8639–8644.
33. Origin of morphotropic phase boundaries in ferroelectrics / M. Ahart et al. // *Nature*. – 2008. – V. 451. – P. 545–549.

34. Flexoelectric rotation of polarization in ferroelectric thin films / G. Catalan et al. // *Nature Mater.* – 2011. – V. 10. – P. 963–967.
35. Role of random electric fields in relaxors / D. Phelan et al. // *PNAS.* – 2014. – V. 111. – P. 1754-1759.
36. Giant electromechanical coupling of relaxor ferroelectrics controlled by polar nanoregion vibrations / M.E. Manley et al. // *Sci. Adv.* – 2016. – V. 2. – Art. № e1501814(1-10).
37. The origin of ultrahigh piezoelectricity in relaxor-ferroelectric solid solution crystals / Li F. et al. // *Nature Comm.* – 2016. – V. 7. – art. № 13807(1–9).
38. The Contributions of Polar Nanoregions to the Dielectric and Piezoelectric Responses in Domain-Engineered Relaxor-PbTiO₃ Crystals / Li F. et al. // *Adv. Func. Mater.* – 2017. – Art. № 1700310 (1–9).
39. Новые пьезокерамические материалы / Е. Г. Фесенко, А.Я. Данцигер, О.Н. Разумовская// Изд. РГУ, – Ростов-на-Дону, – 1983.
40. New Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃–Pb(In_{1/2}Nb_{1/2})O₃–PbZrO₃–PbTiO₃ Quaternary Ceramics: Morphotropic Phase Boundary Design and Electrical Properties / Luo N. et al. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2016. – V. 8, – P. 15506-15517.
41. Complex morphotropic phase transformations and high piezoelectric properties in new ternary perovskite single crystals / Liu Z. et al. // *Acta. Mater.* – 2018. – V. 149, – P. 132-141.
42. Electric field induced irreversible change and asymmetric butterfly strain loops in Pb(Zr,Ti)O₃–Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃–Bi(Zn_{1/2}Ti_{1/2})O₃ quaternary ceramics / Chen Y. et al. // *Ceram. Intern.* – 2018. – V. 44, – P. 8514-8520.
43. Synthesis, structure and piezo-/ferroelectric properties of a novel bismuth-containing ternary complex perovskite solid solution / Liu Z. et al. // *J. Mater. Chem. C.* – 2017. – V. 5, – P. 3916-3923.
44. In Situ Di-, Piezo-, Ferroelectric Properties and Domain Configurations of Pb(Sc_{1/2}Nb_{1/2})O₃–Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃–PbTiO₃ Ferroelectric Crystals / Wang Z. et al. // *Cryst. Growth Des.* – 2018. – V. 18, – P. 145-151.

45. A morphotropic phase boundary system based on polarization rotation and polarization extension / D. Damjanovic // *Appl. Phys. Lett.* – 2010. – V. 97, – art. № 062906(1-4).
46. Crucial role of octahedral untilting R3m/P4mm morphotropic phase boundary in highly piezoelectric perovskite oxide / K. Yan et al. // *Acta Mater.* – 2017. – V. 134, – P. 195-202.
47. Piezoelectricity and rotostriction through polar and non-polar coupled instabilities in bismuthbased piezoceramics / M. Acosta et al. // *Sci. Rep.* – 2016. – V. 6, – art. № 28742(1-8).
48. Favorable Concurrence of Static and Dynamic Phenomena at the Morphotropic Phase Boundary of $x\text{BiNi}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_3$ -(1-x) PbTiO_3 / K. Datta et al. // *Phys. Rev. Lett.* – 2017. – V. 119, – art. № 027601(1–5).
49. Room-temperature multiferroic magnetoelectrics / J.F. Scott // *NPG Asia Materials.* – 2013. – V. 5, – art. № e72(1–11).
50. Magnetic switching of ferroelectric domains at room temperature in multiferroic PZTFT / D.M. Evans et al. // *Nature Comm.* – 2013. – V. 4, – art. № 1534(1–7).
51. Coexistence of Antiferromagnetic and Spin Cluster Glass Order in the Magnetoelectric Relaxor Multiferroic $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ / W. Kleemann et al. // *Phys. Rev. Lett.* – 2010. – V. 105, – art. № 257202(1–4).
52. Transversal spin freezing and re-entrant spin glass phases in chemically disordered Fe-containing perovskite multiferroics / V. A. Stephanovich, V.V. Laguta // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2016. – V. 18, – P. 7229-7234.
53. Magnetoelectric relaxor and reentrant behaviours in multiferroic $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ crystal / L. Chen et al. // *Sci. Rep.* – 2016. – V. 6, – art. № 22327(1-7).
54. Crystalline ferroelectric with glassy polarization behavior / G. Burns, F.H. Dacol // *Phys. Rev.* – 1983. – V. 28, – P. 2527–2530.
55. Relaxor $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$: a ferroelectric with multiple inhomogeneities / Fu D. et al. // *Phys. Rev. Lett.* – 2009, – V. 103, – art. № 207601.

56. Modeling of polar nanoregions dynamics on the dielectric response of relaxors / Y. Ni, H. T. Chen, Y. P. Shi, L. H. He, A. K. Soh // J. Appl. Phys. –2013. – V. 113, – art. № 224104.
57. The effect of polar nanoregions on electromechanical properties of relaxor-PbTiO₃ crystals: extracting from electric-field-induced polarization and strain behaviors / F. Li, Z. Xu, S. Zhang // Appl. Phys. Lett. – 2014. – V. 105, – art. № 122904.
58. Effect of polar nanoregions on giant electrostriction and piezoelectricity in relaxor ferroelectrics / R. Pirc, R. Blinc, V. S. Vikhnin// Phys. Rev. B. – 2004. – V. 69, – art. № 212105.
59. Do we need the ether of polar nanoregions? / J. Hlinka// J. Adv. Dielectr. – 2012. – V. 2, – art. № 1241006.
60. Correlations between nanoscale chemical and polar order in relaxor ferroelectrics and the lengthscale for polar nanoregions / B. P. Burton, E. Cockayne, U.V. Waghmare// Phys. Rev. B. – 2005. – V. 72, – art. № 064113.
61. BZT: a soft pseudospin glass / D. Sherrington // Phys. Rev. Lett. 2013. – V. 111, – art. № 227601.
62. Freezing of the polarization fluctuations in lead magnesium niobate relaxors / D. Viehland et al. // J. Appl. Phys. – 1990. – V. 68, – P. 2916–2921.
63. Recent progress in relaxor ferroelectrics with perovskite structure / A.A. Bokov. et al.// J. Mater. Sci. – 2006. – V. 41, – P. 31-52.
64. The relaxational properties of compositionally disordered ABO₃ perovskites / G.A. Samara // J. Phys.: Condens. Matter. – 2003. – V. 15, – P. R367–411.
65. Pretransitional condensation in mixed ferroelectrics / J. Toulouse, R. K. Pattnaik // J. Phys. Chem. Solids. – 1996. – V. 57, – P. 1473.
66. Intermediate temperature scale T* in lead-based relaxor systems / B. Dkhil et al./ Phys. Rev. B. – 2009. – V. 80, – art. № 064103.
67. Double freezing of dielectric response in relaxor Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ crystals / A.A. Bokov et al.// Phys. Rev. B. – 2006. – V. 74, – art. № 132102.

68. Gradient chemical order in the relaxor $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ / M. J. Cabral, S. Zhang, E. C. Dickey, J. M. LeBeau / *Appl. Phys. Lett.* – 2018. – V. 112, – art. № 082901.
69. High performance single crystal piezoelectrics: applications and issues / Park S.- E., Hackenberger W. // *Curr. Opin. Solid Mater. Sci.* – 2002. – V. 6. – P. 11-18.
70. Templated Grain Growth of Textured Piezoelectric Ceramics / G.L. Messing, S. Trolier-McKinstry, E.M. Sabolsky, C. Duran, S. Kwon, B. Brahmaroutu, P. Park, H. Yilmaz, P.W. Rehrig, K.B. Eitel, E. Suvaci, M. Seabaugh, K.S Oh. // *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences.* – 2004. – V. 29. – P. 45-96.
71. The giant electromechanical response in ferroelectric relaxors as a critical phenomenon / Z. Kutnjak, J. Petzelt, R. Blinc // *Nature.* – 2006. – V. 441. – P. 956-959.
72. Electromechanical properties of relaxor ferroelectric lead magnesium niobate-lead magnesium titanate ceramics. / J. Zhao, Q. M. Zhang, N. Kim, T. Shrout// *Jap. J. Appl. Phys.* – 1995. – V. 34. – P. 5658-5663.
73. Preisach model and simulation of the converse piezoelectric coefficient in ferroelectric ceramics / S.A. Turik, L.A. Reznitchenko, A.N. Rybjanets, S.I. Dudkina, A.V. Turik, A.A. Yesis // *J. Appl. Phys.* 2005. V. 97. P. 064102.
74. Quasivertical line in the phase diagram of single crystals of $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ ($x=0.00, 0.06, 0.13$, and 0.24) with a giant piezoelectric effect / S.I. Raevskaya, A.S. Emelyanov, F.I. Savenko, M.S. Panchelyuga, I.P. Raevski, S.A. Prosandeev, E.V. Colla, H. Chen, S. G. Lu, R. Blinc, Z. Kutnjak, P. Gemeiner, B. Dkhil, L. S. Kamzina // *Phys. Rev. B.* – 2007. – V. 76. – P. 060101.
75. Pyroelectric Response and Depolarization Behavior of $(1-x)\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3-(x)\text{PbTiO}_3$ / J.R. Giniewicz, A.S. Bhalla, L.E. Cross // *Ferroelectrics.* – 1991. – V. 118. – P. 157-164.
76. Пироэлектрические и упругие свойства в области фазового перехода в твердых растворах на основе магнониобата свинца и титаната бария / Е.П. Смирнова, А.В. Сотников // *ФТТ.* 2006. – Т. 48. – С. 95-98.
77. New dielectric resonances in mesoscopic ferroelectrics / R. Pattnaik, J. Toulouse // *Physical Review Letters.* – 1997. – V. 79 (23), – P. 4677-4680

78. Multiscale dynamics in relaxor ferroelectrics / J. Toulouse, L. Cai, R. K. Pattnaik, L. A. Boatner // EPL. – 2014. – V. 105, – P. 17001
79. Strong variation of electrostrictive coupling near an intermediate temperature of relaxor ferroelectrics / F. Craciun // PHYSICAL REVIEW B. 2010. – V. 81, – art. № 184111.
80. The enhancement mechanism of dielectric properties of $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ via $(\text{Mg}^{2+}, \text{Sb}^{3+})$ incorporation for supercapacitors / F. Craciun, E. Dimitriu, B.S. Vasile, C.C. Negrila, R. Trusca, R. Birjega, M. Cernea // Materials Today Chemistry. – 2020. – V. 18, – art. № 100350.
81. Ferroelectric precursor behavior in $\text{PbSc}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ detected by field-induced resonant piezoelectric spectroscopy / O. Aktas, E. K. H. Salje, S. Crossley, G.I. Lampronti, R.W. Whatmore, N.D. Mathur, M.A. Carpenter // Physical Review B. – 2013. – V. 88, – p. 174112
82. Polar precursor ordering in BaTiO_3 detected by resonant piezoelectric spectroscopy / O. Aktas, M.A. Carpenter, E. K. H. Salje // Appl. Phys. Lett. 2013. – V. 103, – P. 142902-4
83. Domains within domains and walls within walls: evidence for polar domains in cryogenic SrTiO_3 / E. K. H. Salje, O. Aktas, M. A. Carpenter // Phys.Rev.Lett. – 2013. – V. 111, – P. 247603-5
84. Сегнетоэлектрические свойства твердых растворов станната–титаната бария / Г.А. Смоленский, В.А. Исупов// ЖТФ. – 1954. – Т. 24. – № 8. –С.1375–1386.
85. Сегнетоэлектрические свойства твердых растворов цирконата бария в титанате бария / Г.А. Смоленский, Н.П. Тарутин, Н.П. Трудцин// ЖТФ. –1954. – Т. 24. – №9. – С.1584–1593.
86. Ferroelectrics and Antiferroelectrics / W. Kanzig// Academic Press, New York, – 1957.
87. On the Question of Causes of Formation of a Curie Range of Temperature in Certain Ferroelectric Solid Solutions / V. A. Isupov // Sov. Phys.-Tech. Phys. (Engl. Transl). – 1956. – V. 26, – P. 1846-1849.

88. Сегнетоэлектрики с размытым фазовым переходом / Г.А. Смоленский, В.А. Исупов, А.И. Аграновская, С.Н. Попов // ФТТ. – 1960. – Т. 2. – №11. – С.2906-2918.
89. Физические явления в сегнетоэлектрических сложных перовскитах / В.А. Исупов // Изв. АН СССР. Сер. физ. – 1983. – Т.47. – №3. – С.559–585.
90. Effect of Composition Fluctuations on Unsharp Phase Transitions / B. N. Rolov // Sov. Phys.- Solid State (Ed. Transl.). –1965. – V. 6, – P. 1676-1678.
91. Smolenskii G.A. // J. Phys. Soc. Jpn. 1970. V. 28 (Suppl.). P. 26.
92. Relaxation polarization of $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN)-A ferroelectric with a diffused phase transition / Kirillov V.V., Isupov V.A. // Ferroelectrics. – 1973. – V. 5. – P. 3-9.
93. The diffuse phase transition in potassium strontium niobite / R. Clarke, J.C. Burfoot // Ferroelectrics. – 1974. – V. 8. – P. 505-506.
94. Anomalous dielectric behaviour of La(III) substituted lead titanate ceramics / K. Keizer, G.J. Lansink, A.J Burggraaf. // J. Phys. Chem. Solids. – 1978. – V. 39. – P. 59.
95. Critical exponents of the dielectric constants in diffused-phase-transition crystals / K. Uchino, S. Nomura // Ferroelectrics Lett. – 1982. – V. 44. – P. 55-61.
96. Phenomenological description of dielectric permittivity peak in relaxor ferroelectrics / Bokov A. A., Ye Z.-G. // Solid State Communications. – 2000. – V. 116, – P. 105-108
97. Phenomenological description of the diffuse phase transition in ferroelectrics / Santos I.A., Eiras J.A.// J.Phys.: Condens. Matter. – 2001. – V. 13, – P. 11733-11740
98. Dielectric behavior of lead magnesium niobate relaxors / Z.-Y. Cheng, R.S. Katiyar, X. Yao, A. Guo // Phys. Rev. B. – 1997. – V. 55. – P. 8165.
99. Dielectric properties and glassy behaviour in the solid-solution ceramics $\text{Pb}(\text{Zn}_{||}\text{Nb}_{||})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3\text{-BaTiO}_3$ / Z.-Y. Cheng, R.S. Katiyar, X. Yao, X.L. Wang // Phil. Mag. B. – 1998. – V. 78. – P. 279.

100. Average vs. local structure and composition-property phase diagram of $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3\text{-Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$ system / Liu Laijun et al. / Journal of the European Ceramic Society. – 2017. – V. – 37, – P. 1387-1399
101. High-temperature dielectric and relaxation behavior of Yb-doped $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramics / Han Feifei et al. // Ceramics International. – 2017. – V. 43, – P. 5564-5573
102. Effect of lanthanide doping on structural, microstructural and functional properties of $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ lead-free piezoceramics / Vendrell X. et al. // Ceramics International. – 2016. – V. 42, – P. 17530-17538
103. Phase Transitions in Solid Solutions of PbZrO_3 and PbTiO_3 (I) Small Concentrations of PbTiO_3 / G. Shirane, A. Takeda // J.Phys. Soc. Japan. – 1952. – V. 7, – P. 5.
104. Phase transitions in solid solutions of PbZrO_3 and PbTiO_3 (II) X-ray study / G. Shirane, K. Suzuki, A. Takeda // J. Phys. Soc. Jpn. – 1952. – V. 7. – P. 12.
105. Crystal structure of $\text{Pb}(\text{Zr-Ti})\text{O}_3$ / G. Shirane, K. Suzuki // J. Phys. Soc. Jpn. – 1952. – V. 7. – P. 333.
106. Ferroelectricity versus Antiferroelectricity in the Solid Solutions of PbZrO_3 and PbTiO_3 / E. Sawaguchi // J. Phys. Soc. Japan. – 1953. –V. 8. – P. 615.
107. Evidence for a new phase boundary in the ferroelectric lead zirconate-lead titanate system / H.M. Barnett // J. Appl. Phys. – 1962. – V. 33, – art. № 1606.
108. Stability of phases in modified lead zirconate with variation in pressure, electric field, temperature and composition / D. Berlincourt, H.H.A. Krueger, B. Jaffe // J. Phys. Chem. Solids. – 1964. – V. 25. – P. 659-674.
109. Acoustic detection of ferroelectric phase transitions in PLZT ceramics / J.T. Krause, H.M. JR. O'Bryan // J. Am. Ceram. Soc. – 1972. – V. 52. – P. 497.
110. Dielectric and resonance frequency investigations of phase transitions in Nb-doped PZT95/5 and 75/25 ceramics / X.L. Dong, S. Kojima// J. Phys.: Condens. Matter. –1997. –V. 9. –P. L171.

111. Atomic structures of two rhombohedral ferroelectric phases in the Pb (Zr, Ti) O₃ solid solution series / C. Michel, J.M. Moreau, G.D. Achenbach, R. Gerson, W.J. James // Solid State Commun. – 1969. – V. 7. – P. 865-868.
112. Пьезоэлектрическая керамика / Б. Яффе, У. Кук, Г. Яффе // Мир: М. 1974. 288 с.
113. Фазовые переходы в системе твердых растворов цирконата-титаната свинца / В.В. Еремкин, В.Г. Смотраков, Е.Г. Фесенко // ФТТ. – 1989. – Т. 31. – С. 156-161.
114. Аномалии пьезоэлектрических и диэлектрических свойств сегнетокерамики системы $PBZr_{1-x}Ti_xO_3$ с 0.06 x 0.35 при фазовом R3C R3M-переходе / Ю.Н. Захаров, А.Г. Лутохин, Н.А. Корчагина, В.Г. Кузнецов // Изв. РАН. Сер. физ. – 2008. – Т. 72. – С. 589.
115. Interrelation of ferroelectricity and tilting in perovskites using the phase transitions in $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ as an example / A.A. Spivakov, Yu.N. Zakharov, N.V. Ter-Oganessian, A.G. Lutokhin, E.M. Panchenko, V.P. Sakhnenko // Solid State Sciences. – 2015. – V. 40. – P. 105-110.
116. И.Н. Андрюшина, Л.А. Шилкина, О.Н. Разумовская, Л.А. Резниченко, Н.С. Каблучкова // Сборник материалов 11-го Международного Междисциплинарного симпозиума "Упорядочение в минералах и сплавах" ("ОМА-2008"). – Ростов-на-Дону - пос. Лоо. – 2008. – Т. 2. – С. 289.
117. Павелко А.А., Андрюшина И.Н. // Сборник материалов V Международной научно-технической школы-конференции, «Молодые учёные – науке, технологиям и профессиональному образованию» («МОЛОДЫЕ УЧЕНЫЕ–2008»). – Москва. – МИРЭА. – 2008. – Ч. 2. – С. 54.
118. Захаров Ю.Н., Павелко А.А., Лутохин А.Г., Андрюшина И.Н., Бородин В.З. // Сборник материалов 11-го Международного Междисциплинарного симпозиума «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» ("ODPO-11"). – Ростов-на-Дону - пос. Лоо. – 2008. – Т. 1. – С. 152.

119. 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. – V. 39. – P. 2889-2901.

120. Effect of Oxygen Octahedron Rotations on the Phase Stability, Transformational Characteristics, and Polarization Behavior in the Lead Zirconate Titanate Crystalline Solution Series / X. Dai, Xu Z., D. Viehland // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1995. – V. 78. – P. 2815-2827.

121. Merging of the polar and tilt instability lines near the respective morphotropic phase boundaries of $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ / F. Cordero, F. Trequattrini, F. Craciun, C. Galassi // *Phys. Rev. B*. 87. – 2013, – art. № 094108.

122. Резниченко Л.А., Шилкина Л.А., Разумовская О.Н., Ярославцева Е.А., Дудкина С.И., Демченко О.А., Юрасов Ю.И., Есис А.А., Андриюшина И.Н. // *ФТТ*. – 2009. – Т. 51. – С. 958.

123. Andryushina I.N., Reznichenko L.A., Shilkina L.A., Andryushin K.P., Dudkina S.I. // *Ceramics International*. – 2013. – V. 39. – P. 1285.

124. Фазообразование в приморфотропной области системы $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ дефектность структуры и электрохимические свойства твердых растворов / Л.А. Резниченко, Л.А. Шилкина, О.Н. Разумовская, Е.А. Ярославцева, С.И. Дудкина, О.А. Демченко, Ю.И. Юрасов, А.А. Есис, И.Н. Андриюшина // *ФТТ*. – 2008. – Т. 50. – С. 1469.

125. Directive 2002/95/ec of the european parliament and of the council of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electronic equipment. // *Official Journal of the European Union*. – 2003. – № 37. – P. 19 – 23.

126. Сегнетомагнетики / Г.А. Смоленский, И.Е Чупис. // *Успехи физических наук*. – 1982. – Т. 137. – № 3. – С. 415–448.

127. Концентрационный переход спин-модулированной структуры в однородное антиферромагнитное состояние в системе $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ по данным

ЯМР на ядрах ^{57}Fe / А.В. Залесский, А.А. Фролов, Т.А. Химич, Буш А.А. // ФТТ. 2003. – Т. 45. – № 1. – С. 134-138.

128. Оптимизация процессов синтеза и спекания феррита висмута и его твёрдых растворов с ферритами редкоземельных элементов / О.Н. Разумовская, И.А. Вербенко, К.П. Андрюшин, А.А. Павелко, Л.А. Резниченко // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. – 2009. – Т. 9. – № 1. – С. 126–131.

129. Термическая устойчивость и электропроводность мультиферроиков $\text{BiFeO}_3/\text{PЗЭ}$ / К.П. Андрюшин, А.А. Павелко, И.А. Вербенко, О.Н. Разумовская, Л.А. Шилкина, В.А. Алешин, Л.А. Резниченко // Изв. РАН. Сер. физ. – 2011. – Т. 75. – № 8. – С. 1143–1145.

130. Исследование возможностей повышения термической устойчивости мультиферроика BiFeO_3 путём варьирования катионного состава / Х.А. Садыков, И.А. Вербенко., Л.А. Резниченко, А.Г. Абубакаров, Л.А. Шилкина, О.Н. Разумовская, С.И. Дудкина // Конструкции из композиционных материалов. – 2013. – № 2. – С. 50–57.

131. Мультифрактальный анализ формирования зеренной структуры в керамиках ЦТС / С.В. Титов, Л.А. Резниченко, В.В. Титов, О.Н. Разумовская, С.И. Дудкина, Л.А. Шилкина, К.П. Андрюшин // Изв. РАН. Сер. физ. – 2011. – Т. 75. – № 8. – С. 1196-1198.

132. Введение в кристаллохимию / Г.Б. Бокий / М.: Изд-во МГУ, – 1954. – 126 с.

133. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество / Е.Г. Фесенко / М. Атомиздат. – 1972. – 248 с.

134. Расчёт параметров кристаллической решётки твёрдых растворов окислов со структурой перовскита. / Н.В. Дергунова, В.П. Сахненко, Е.Г. Фесенко // Кристаллография. – 1978. – Т. 23. № 1. – С. 94-98.

135. Современное состояние исследований по проблеме создания и применения сверхвысокотемпературных композиционных интеллектуальных

материалов в устройствах космической техники (обзор) часть 1. Ретроспектива методов исследования сверхтемпературных композиционных интеллектуальных материалов в различных твердотельных состояниях. / Я.Ю. Зубарев, А.А. Павелко, С.И. Дудкина, И.А. Вербенко, Л.А. Резниченко // Конструкции из композиционных материалов. – 2018. – № 1 (149). – С. 35-44.

136. Развитие направления "нетоксичное материаловедение" в Южном федеральном университете. / А.Г. Абубакаров, А.А. Павелко, А.В. Грицких, И.А. Вербенко, Л.А. Резниченко // Вестник Луганского национального университета имени Владимира Даля. – 2017. – № 2-1 (4). – С. 136-142.

137. Релаксационная динамика, СВЧ-поглощение и вторичная периодичность свойств феррита висмута, модифицированного редкоземельными элементами / Андрюшин К.П., Павелко А.А., Павленко А.В., Вербенко И.А., Шилкина Л.А., Кубрин С.П., Резниченко Л.А. // Письма в ЖТФ. – 2011. – Т. 37. – № 13. – С. 54-61.

138. Структура, зёрненное строение и физические свойства твёрдых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{A}_x\text{FeO}_3$ ($\text{A} = \text{La}, \text{Nd}$). / И.А. Вербенко, Ю.М. Гуфан, С.П. Кубрин, А.А. Амиров, А.А. Павелко, В.А. Алёшин, Л.А. Шилкина, О.Н. Разумовская, Л.А. Резниченко, И.А. Осипенко, Д.А. Сарычев, А.Б. Батдалов // Известия Российской академии наук. Серия физическая. – 2010. – Т. 74. – № 8. – С. 1192-1194.

139. Влияние нестехиометрии на структуру и диэлектрические свойства феррита висмута. / А.Г. Абубакаров, Л.А. Шилкина, И.А. Вербенко, Резниченко Л.А., Дудкина С.И. // Известия РАН. Серия физическая. – 2014. – Т. 78. – № 8. – С. 940-942.

140. Термическая устойчивость и электропроводность мультиферроиков $\text{BiFeO}_3/\text{РЗЭ}$. / К.П. Андрюшин, А.А. Павелко, И.А. Вербенко, О.Н. Разумовская, Л.А. Шилкина, В.А. Алёшин, Л.А. Резниченко // Известия РАН. Серия физическая. – 2011. – Т. 75. – № 8. – С. 1137-1139.

141. Микроструктура, Мессбауэровский эффект, диэлектрические и магнитоэлектрические свойства керамик системы $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$. / И.А. Вербенко,

В.А. Алёшин, С.П. Кубрин, Д.А. Сарычев, Л.А. Резниченко, А.А. Амиров, А.Б. Батдалов // «Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы» – 2010. – № 5. – С. 1-6.

142. Теплоёмкость мультиферроиков $\text{Bi}_{1-x}\text{Re}_x\text{FeO}_3$ ($\text{Re}=\text{La}, \text{Nd}$; $x=0-0,2$). / А.А. Амиров, А.Б. Батдалов, З.М. Омаров, С.Н. Каллаев, И.А. Вербенко, Л.А. Резниченко // «Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы» – 2010. – № 5. – С. 1-3.

143. Рентгенографические исследования высокотемпературного мультиферроика феррита висмута, немодифицированного и модифицированного редкоземельными элементами. / Л.А. Шилкина К.П. Андрюшин, С.И. Дудкина, И.А. Вербенко, И.Н. Андрюшина, Л.А. Резниченко // Конструкции из композиционных материалов. – 2012. – №3. – С. 57-71.

144. Валентное состояние ионов железа в монокристаллических соединениях $\text{Bi}_{1-x}\text{R}_x\text{FeO}_3$ ($\text{R} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Nd}$) по данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. / А.Т. Козаков, А.Г. Кочур, К.А. Гуглев, А.В. Никольский, А.В. Павленко, И.А. Вербенко, А.Г. Абубакаров, Л.А. Резниченко // Сборник материалов Второго Международного молодежного симпозиума «Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов. (Анализ современного состояния и перспективы развития)» («LFPM-2013»). – 2013. – Выпуск 2. – Том 1. – С. 247-251.

145. Магнитоэлектрическое взаимодействие в мультиферроиках BiFeO_3 , $\text{Bi}_{0,95}\text{Nd}_{0,05}\text{FeO}_3$ и $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$. / А.А. Амиров., И.К. Камилов, А.Б. Батдалов, И.А. Вербенко, О.Н. Разумовская, Л.А. Резниченко, Л.А. Шилкина // Письма в Журнал технической физики. – 2008. – Т. 34. – №. 17. – С. 72-77.

146. Особенности тепловых, магнитных и диэлектрических свойств мультиферроиков BiFeO_3 и $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$. / А.А. Амиров, А.Б. Батдалов, С.Н. Каллаев, З.М. Омаров, И.А. Вербенко, О.Н. Разумовская, Л.А. Резниченко, Л.А. Шилкина // Физика твёрдого тела. – 2009. – Т. 51. – №6. – С. 1123-1126.

147. Получение, структура и магнитные свойства твёрдых растворов мультиферроиков $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$. / И.А. Вербенко, О.Н. Разумовская, Л.А. Шилкина, Л.А. Резниченко, А.А. Амиров, А.Б. Батдалов // Сб-к материалов Второго Междисциплинарного Международного Симпозиума «Среды со структурным и магнитным упорядочением» («Multiferroic-2009»). – Ростов-на-Дону – Б. Сочи. – 2009. – С. 27-36.

148. Синтез, кристаллическая структура и магнитная восприимчивость керамических твёрдых растворов системы $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$. / И.А. Вербенко, О.Н. Разумовская, Л.А. Шилкина, Л.А. Резниченко, А.А. Амиров, А.Б. Батдалов // Сб-к материалов Второго Междисциплинарного Международного Симпозиума «Среды со структурным и магнитным упорядочением» («Multiferroic-2009»). – Ростов-на-Дону – Б. Сочи. – 2009. – С. 37-40.

149. Зеренное строение, Мессбауэрский эффект, диэлектрические и магнитоэлектрические свойства керамик системы $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$. / И.А. Вербенко, В.А. Алешин, С.П. Кубрин, Д.А. Сарычев, Л.А. Резниченко, А.А. Амиров, А.Б. Батдалов // Сб-к материалов Второго Международного симпозиума «Среды со структурным и магнитным упорядочением» («Multiferroic-2009»). – (23-28) сент. 2009 г. – г. Ростов-на-Дону – пос. Лоо Россия. – С. 172-178.

150. Микроструктура, мессбауэровский эффект, диэлектрические и магнитоэлектрические свойства керамик системы $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$. / И.А. Вербенко, В.А. Алёшин, С.П. Кубрин, Д.А. Сарычев, Л.А. Резниченко, А.А. Амиров, А.Б. Батдалов // Сб-к материалов Второго Международного Симпозиума «Среды со структурным и магнитным упорядочением» («Multiferroic-2009»). – Ростов-на-Дону – Б. Сочи. – 2009. – С. 41-47.

151. Влияние кристаллохимических особенностей редкоземельных элементов на кристаллическую структуру, диэлектрические и магнитные свойства твердых растворов бинарных систем типа $\text{BiFeO}_3\text{-AFeO}_3$ (где $A = \text{La, Pr, Nd, Sm, Eu, Yd, Tb, Dy, Ho, Tm, Lu}$). / К.П. Андрюшин, А.А. Павелко, А.В. Павленко, И.А. Вербенко, О.Н. Разумовская, Л.А. Шилкина, С.П. Кубрин, Д.А. Сарычев, Л.А.

Резниченко // Сб-к трудов X Межд. семинара «Магнитные фазовые переходы». – Махачкала. – 2009. – С. 160 – 164.

152. Observation of high coercivity in multiferroic lanthanum doped BiFeO_3 . / P. Suresh, S. Srinath // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2013. – V. 554. – P. 271–276.

153. Influence of La-doping on structure and magnetic behaviors in BiFeO_3 / Q.R. Yao, J. Cai, H.Y. Zhou, G.H. Rao, Z.M. Wang, J.Q. Deng // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – V. 633. – P. 170-173.

154. Fluorescence and Spectroscopic Characterization of Multiferroic Quantum Dots of La: BiFeO_3 / M.A. Ahmed, N.G. Imam, S.I. El-Dek, El-Mahy Safaa K. // *J. Supercond. Nov. Magn.* – 2015. – V. 28. – P. 2417-2424.

155. Enhanced multiferroic properties and magneto-dielectric effect analysis of La/Co modified BiFeO_3 / S. Shankar, M. Kumar, S. Kumar, O.P. Thakur, K. Ghosh Anup // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – V. 694. – P. 715-720.

156. Structural refinement and observation of enhanced Magnetic properties of La doped BiFeO_3 / Suresh P., Srinath S. // *AIP Conference Proceedings*. – 2013. – V. 1512. – P. 76-77.

157. Effect of rhombohedral to orthorhombic transition on magnetic and dielectric properties of La and Ti co-substituted BiFeO_3 / P. Kumar, C. Panda, M. Kar // *Smart Mater. Struct.* 2015. – V. 24. – P. 1-12.

158. Dielectric, ferroelectric and piezoelectric properties of La-substituted $\text{BiFeO}_3\text{--BaTiO}_3$ ceramics. / C. Zhou, H. Yang, Q. Zhou, Z. Cen, W. Li, C. Yuan, H. Wang. // *Ceramics International*. – 2013. – V. 39. – P. 4307–4311.

159. Investigation on ferromagnetic and ferroelectric properties of (La,K) - doped $\text{BiFeO}_3\text{--BaTiO}_3$ solid solution. / A. Prasatketragarna, P. Muangkonkada, P. Aommongkol, P. Jantaratana, N. Vittayakorn, R. Yimnirun. // *Ceramics International*. – 2013. – V. 39. – P. 249 – 252.

160. Enhancement in magnetic and dielectric properties of La and Pr co substituted BiFeO_3 . / Srivastava A., Singh H.K., Awana V.P.S., Srivastava O.N. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2013. – V. 552. – P. 336–344.

161. Ferroelectric and magnetic properties of multiferroic BiFeO₃-La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ heterostructures integrated with Si (100). / S.R. Singamaneni, J. T. Prater, S. Nori, D. Kumar, B. Lee, V. Misra, J. Narayan // Journal of Applied Physics. – 2015. – V.117. – P. 908-912.
162. Altered magnetism and new electronic length scales in magneto-electric La_{2/3}Sr_{1/3}MnO₃-BiFeO₃ heterointerface / S K. Mishra, D Mazumdar, K Tarafdar, L.-W. Wang, S D Kevan, C Sanchez-Hanke, A Gupta, S. Roy // New Journal of Physics. – 2013. – V. 15. – P. 113042.
163. Electric and Magnetic Properties of Sputter Deposited BiFeO₃ Films / N. Siadou, I. Panagiotopoulos, N. Kourkouvelis, T. Bakas, K. Brintakis, A. Lappas // Hindawi Publishing Corporation Advances in Materials Science and Engineering. – 2013. – V. 2013. – P. 1-7.
164. Influence of transition elements doping on structural, optical and magnetic properties of BiFeO₃ films fabricated by magnetrons sputtering. / H. Yan, H. Deng, N. Ding, J. He, L. Peng, L. Sun, P. Yang, J. Chu. // Materials Letters. – 2013. – V. 111. – P. 123–125.
165. Interface Magnetism in Epitaxial BiFeO₃-La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ Heterostructures Integrated on Si (100). / S.S. Rao, J.T. Prater, F. Wu, C.T. Shelton, J.-P. Maria, J. Narayan // Nano Lett. – 2013. – V. 13. – P. 5814–5821.
166. The structure and ferroelectric property of La-doped BiFeO₃/SrTiO₃ artificial superlattice structure by rf sputtering: Effect of deposition temperature. / Shang-Jui Chiu, Yen-Ting Liu, Ge-Ping Yu, Hsin-Yi Lee, Jia-Hong Huang. // Thin Solid Films – V.529. – P.85–88.
167. Effect of structural transition on magnetic and dielectric properties of La and Mn co-substituted BiFeO₃ ceramics. / P. Kumar, M. Kar. // Materials Chemistry and Physics. – 2014. – V. 148. – P. 968-977.
168. Local electrical conduction in polycrystalline La-doped BiFeO₃ thin films. / Ming-Xiu Zhou, Bo Chen, Hai-Bin Sun, Jian-Guo Wan, Zi-Wei Li, Jun-Ming Liu, Feng-Qi Song and Guang-Hou Wang. // Nanotechnology. – 2013. – V. 24. – P. 1-6.

169. Anomalous capacitance response induced by the superconducting gap in an Au/BiFeO₃/La_{1.84}Sr_{0.16}CuO₄/LaSrAlO₄ heterostructure. / Liu F.G., Xie L., Liu W. // Applied physics letters. – 2013. – V. 103. – P. 153507.

170. Integration of BiFeO₃/La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ heterostructures with III–V semiconductors for low-power non-volatile memory and multiferroic field effect transistors. / Md. S. Rahman, S. Ghose S., L. Hong, P. Dhungana, A. Fahami, J.R. Gatabi, J.S. Rojas-Ramirez, A. Zakhidov, R.F. Klie, R.K. Pandeyd, R. Droopad// J. Mater. Chem. C. – 2016. – V. 4. – P. 10386.

171. Preparation and characterization of BiFeO₃/La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ heterostructure grown on SrTiO₃ substrate. / Chenwei Zhao, Chaochao Zhou, Changle Chen. // Physica B. – 2017. – V. 521. – P. 376-380.

172. Polarized neutron reflectivity studies on epitaxial BiFeO₃/La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ heterostructure integrated with Si (100). / S.R. Singamaneni, J.T. Prater, A. Glavic, V. Lauter, J. Narayan // AIP Advances. – 2018. – V. 8. – P. 055821.

173. Ultrahigh energy storage in lead-free BiFeO₃/Bi_{3.25}La_{0.75}Ti₃O₁₂ thin film capacitors by solution processing. / B.B. Yang, M.Y. Guo, L.H. Jin, X.W. Tang, R.H. Wei, L. Hu, J. Yang, W.H. Song, J.M. Dai, X.J. Lou, X.B. Zhu, Y.P. Sun // Applied physics letters. – 2018. – V. 112. – P. 033904.

174. Effect of rare earth dopants on the morphologies and photocatalytic activities of BiFeO₃ microcrystallites. / Chunfang Wu, Jie Wei, Fansheng Kong. // J. Mater Sci: Mater Electron. – 2013. – V. 24. – P.1530–1535.

175. Structural, magnetic, vibrational and impedance properties of Pr and Ti codoped BiFeO₃ multiferroic ceramics. / Prakash Chandra Sati, Manisha Arora, Sunil Chauhan, Manoj Kumarn, Sandeep Chhoker. // Ceramics International. – 2014. – V. 40. – P. 7805–7816.

176. Raman spectroscopy and enhanced magnetic and dielectric properties of Pr and Ti codoped BiFeO₃ ceramics. / P. C. Sati, M. Kumar, S. Chhoker. // J Mater Sci: Mater Electron. – 2015. – V. 26. – P. 530–538.

177. Effect of Pr substitution on structural and electrical properties of BiFeO₃ ceramics. / Poorva Sharma, Dinesh Varshney, S. Satapathy, P.K. Gupta. // Materials Chemistry and Physics. – 2014. – V. 143. – P. 629-636.

178. Pr and Cr co-doped BiFeO₃ nanotubes: an advance multiferroic oxide Material. / R. Das, G.G. Khan and K. Mandal. // EPJ Web of Conferences. – 2013. – V. 40. – P. 15015.

179. Room temperature ferromagnetism with large magnetic moment at low field in rare-earth-doped BiFeO₃ thin films. / Tae-Young Kim, Nguyen Hoa Hong, T Sugawara, A T Raghavender and M Kurisu. // J. Phys.: Condens. Matter. – 2013. – V. 25. – P. 206003 (5pp).

180. Effects of γ -ray irradiation on ferroelectric properties of Pr and Mn co-substituted BiFeO₃ thin films. / Zheng Wen, Di Wu, Jiating Zhu and Aidong Li. // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2014. – V. 47. – P. 045310 (6pp).

181. Heavy Mn-doping effect on spontaneous polarization in ferroelectric BiFeO₃ thin films. / H. Matsuo, Y. Kitanaka, R. Inoue, Y. Noguchi, and M. Miyayama. // Japanese Journal of Applied Physics. – 2015. – V. 54. 10NA03 – (P. 8).

182. Energy Storage Characteristics of BiFeO₃/BaTiO₃ Bi-Layers Integrated on Si. / M. Liu, H. Zhu, Y. Zhang, C. Xue and J. Ouyang. // Materials. – 2016. – V. 9. – P. 935-938.

183. Multiferroic properties and frequency dependent coercive field in BiFeO₃-LaMn_{0.5}Co_{0.5}O₃ thin films. / A. Lahmar. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2017. – V. 439. – P. 30–37.

184. Comparative study of room temperature and low temperature magnetization and magnetoelectric coupling behavior of Ti and Pr doped BiFeO₃. / V. Kumar, A. Gaur, R.K. Kotnala. // Superlattices and Microstructures. – 2014. – V. 67. – P. 233–241.

185. Investigations of Electrical Properties of Nd Substituted BiFeO₃ Multiferroic Ceramics. / T. D. Rao, S. Asthana // AIP Conference Proceedings. – 2013. – V. 1536. – P. 1007-1008.

186. Structure, Thermal Expansion, and Electrical Properties of BiFeO_3 – NdMnO_3 Solid Solutions. / A.I. Klyndyuk, E.A. Chizhova // *Inorganic Materials*. – 2015. – V. 51. – No. 3. – P. 272–277.
187. Room temperature multiferroic heterostructure Nd: $\text{BiFeO}_3/\text{YMnO}_3$. / H. Zhao, H. Kimura, Z. Cheng, X. Wang, Q. Yao, M. Osada, B. Li. // *Journal of Crystal Growth*. – 2013. – V. 365. – P. 19–23.
188. Transition metal modified bulk BiFeO_3 with improved magnetization and linear magneto-electric coupling. / Puli V.S., Kumar A., Panwar N., Panwar I.C., Katiyar R.S. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2011. – V. 509. – P. 8223– 8227.
189. Readdressing of Magnetoelectric Effect in Bulk BiFeO_3 . / Xin Xin Shi, Xiao Qiang Liu, and Xiang Ming Chen // *Adv. Funct. Mater.* – 2017. – V. 27. – P. 1604037.
190. Structural transformation and multiferroic properties of Sm and Ti codoped BiFeO_3 ceramics with Fe vacancies. / Yanhong Gua, Jianguo Zhao, Weiying Zhang, Haiwu Zheng, Laimei Liu, Wanping Chen. // *Ceramics International*. – 2017. – V. 43. – P. 14666–14671.
191. Electron spin resonance probe enhanced magnetization and optical properties of Sm doped BiFeO_3 nanoparticles. / Manisha Arora, Manoj Kumar. // *Materials Letters*. – 2014. – V. 137. – P. 285–288.
192. Synthesis and characterization of single phase $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x/2\text{Dy}_x/2\text{FeO}_3$ ($x = 0$ and 0.015) and $\text{Bi}_{2-x}\text{Sm}_x/2\text{Dy}_x/2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($x = 0$ and 0.03) powders via sol–gel method/ Abdolali Alemi, Abdollah Purhasan. // *Mater Electron.* – 2017. – V. 28. – P. 14476–14482.
193. Composition and temperature-induced structural evolution in La, Sm, and Dy substituted BiFeO_3 epitaxial thin films at morphotropic phase boundaries. / Daisuke Kan, Ching-Jung Cheng, Valanoor Nagarajan, and Ichiro Takeuchi. // *Journal of Applied Physics*. – 2011. – V. 110. – P. 014106.
194. Daisuke Kana, Christian J. Long Christian Steinmetz and Samuel E. Lofland Ichiro Takeuchi. Combinatorial search of structural transitions: Systematic investigation of morphotropic phase boundaries in chemically substituted BiFeO_3 . // *Journal of Applied Physics*. – 2011. – V. 110. – P. 014106.

195. Phase transition and enhanced multiferroic properties of (Sm, Mn and Cr) co-doped BiFeO₃ thin films. / Wenlong Liu, Guoqiang Tann, Xu Xue, Guohua Dong, Huijun Ren, Ao Xia. // *Ceramics International*. – 2014. – V. 40. – P. 12179–12185.
196. Magnetic and ferroelectric characteristics of Gd³⁺ and Ti⁴⁺ co-doped BiFeO₃ ceramics. / S. Madolappa, A.V. Anupama, P.W. Jaschin, K.B Varma., B. Sahoo // *Bull. Mater. Sci.*, – V. 39. – No. 2, – P. 593–601.
197. Chemical pressure induced change in multiferroicity of Bi_{1+2x}Gd_{2x/2}Fe_{1-2x}O₃ bulk ceramics. / S.K. Pradhan, D.R. Sahu, P.P. Rout, S.K. Das, A.K. Pradhan, V.V. Srinivasu, B.K. Roul // *Physica B*. – 2017. – V. 510. – P. 80–85.
198. Ferroelectric and ferromagnetic properties of Gd-modified BiFeO₃. / S. Pattanayak, R.N.P. Choudhary, S.R. Shannigrahi, P.R. Das, R. Padhee // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2013. – V. 341. – P. 158–164.
199. Effect of Gd and Zr co-substitution on multiferroic properties of BiFeO₃. / Manisha Arora, Prakash Chandra Sati and Manoj Kumar. // *AIP Conference Proceedings*. – 2014. – V. 1591. – P. 1578.
200. Band gap engineering of Gd and Co doped BiFeO₃ and their application in hydrogen production through photoelectrochemical route. / A. K. Vishwakarma, P. Tripathi, A. Srivastava, A.S.K. Sinha, O.N. Srivastava // *International journal of hydrogen energy*. – 2017. – V. 42. – P. 22677-22686.
201. Combinatorial search of structural transitions: Systematic investigation of morphotropic phase boundaries in chemically substituted BiFeO₃. / Daisuke Kana, Christian J. Long. Ichiro Takeuchi. // *Journal of Materials Research* V. – 2012. – V. 27, – P. 2691–2704
202. Mecanosíntese do composto BiFeO₃. / V.F. Freitas, I.A. Santos / *Ceramica*. – 2008. – V. 54. – P. 338-344.
203. Effects of rare earth manganites on structural, ferroelectric, and magnetic properties of BiFeO₃ thin films. / A. Lahmar, S. Habouti, M. Dietze, C.-H. Solterbeck, M. Es-Souni // *Applied Physics Letters*. – 2009. – V. 94. – P. 012903.

204. Structural, microstructural and magnetic investigations in high-energy ball milled BiFeO_3 and $\text{Bi}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{FeO}_3$ powders. / V.F. Freitas, H.L.C. Grande, S.N. de Medeiros, I.A. Santos, L.F. Cotica, A.A. Coelho // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2008. – V. 461. – P. 48–52.
205. Magneto electric coupling in multiferroic Tb-doped BiFeO_3 nanoparticles. / Lotey G.S., Verma N.K. // *Materials Letters*. – 2013. – V. 111. – P. 55–58.
206. Structural distortion and enhanced ferroelectric properties of Tb and Cr co-doped BiFeO_3 thin films. / Guohua Dong, Guoqiang Tan, Wenlong Liu, Ao Xia, Huijun Ren. // *J Mater Sci: Mater Electron*. – 2013. – V. 24. – P. 4445–4451.
207. Investigation of Tb-doping on structural transition and multiferroic properties of BiFeO_3 thin films. / Guohua Dong, Guoqiang Tann, Yangyang Luo, Wenlong Liu, Huijun Ren, Ao Xia. // *Ceramics International*. – 2014. – V. 40. – P. 6413–6419.
208. Study on the Magnetic and Ferroelectric Properties of $\text{Bi}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{Fe}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{O}_3$ (M = Mn, Co) Ceramics. / Weizun Zhang, Xiaoyan Zhu, Lijuan Wang, Xin Xu, Qifu Yao, Weiwei Mao, Xing'ao Li. // *J. Supercond Nov Magn*. – 2017. – V. 30. – P. 3001–3005.
209. Effect of Dy-substitution on the structural, vibrational, and multiferroic properties of BiFeO_3 nanoparticles. / Muneeswaran M., Giridharan N.V. // *Journal of Applied Physics*. – 2014. – V. 115. – P. 214109.
210. Observation of High magnetic moment in the Ho doped BiFeO_3 ceramics. / Suresh P., Srinath S. // *AIP Conference Proceedings*. – 2013. – V. 1536. – P. 1059.
211. Effect of Ho 3p doping on the electric, dielectric, ferromagnetic properties and TC of BiFeO_3 ceramics. / Song G.L, Ma G.J., Su J., Wang T.X., Yanga H.Y., Changa F.G. // *Ceramics International*. – 2014. – V. 40. – P. 3579-3587.
212. Effects of Ho and Ti Doping on Structural and Electrical Properties of BiFeO_3 Thin Films. / Raghavan C.M., Kim J.W., Kim S.S. // *J. Am. Ceram. Soc*. – 2014. – V. 97. – P. 235-240.

213. Improved ferroelectric and fatigue properties in Ho doped BiFeO₃ thin films. / Qi Yun, Yulong Bai, Jieyu Chen, Wei Gao, Alima Bai, Shifeng Zhao. // Materials Letters. – 2014. – V. 129. – P. 166-169.

214. Surface agglomeration is beneficial for release of magnetic property via research of rare earth (RE) element-substitution. / Yanqing Liu, Ji Qi, Yilin Zhang, Yuhan Wang, Ming Feng, Junkai Zhang, Maobin Wei, Jinghai Yang. // Applied Surface Science. – 2018. – V. 427. – P. 745–752.

215. Structural, dielectric and multiferroic properties of Er and La substituted BiFeO₃ ceramics. / P. Pandit, S. Satapathy, P. Sharma, P.K. Gupta, S.M. Yusuf, V.G. Sathe // Bull. Mater. Sci. – 2011. – V. 34. – No. 4. – P. 899-905.

216. Structural and dielectric properties of Erbium doped BiFeO₃-PbTiO₃ solid solutions. / Vandana, A. Singh, L. Singh, A. Kaur, S. Dahyia, R. Chatterjee // AIP Conf. Proc. – 2014. – V. 1591. – P. 110-112.

217. High room temperature ferromagnetic moment of Ho substituted nanocrystalline BiFeO₃. / P. Thakuria, P.A. Joya// Appl. Phys. Lett. – 2010. – V. 97. – P. 162504.

218. Improved ferroelectric and leakage current properties of Er-doped BiFeO₃ thin films derived from structural transformation. / W. Xing, Y. Ma, Z. Ma, Y. Bai, J. Chen, S. Zhao // Smart Mater. Struct. – 2014. – V. 23. – P. 085030.

219. Evidence of magnetoelectric coupling in 0.9BiFeO₃-0.1Ba[Ti_{0.95}(Yb_{0.5}Nb_{0.5})_{0.05}]O₃ ceramic. / A. Amouri, S. Aydi, N. Abdelmoula, H. Dammak, H. Khemakhem // Journal of Alloys and Compounds. – 2018. – V. 739. – P. 1065-1079.

220. The impact of Yb and Co on structural, magnetic, electrical and photocatalytic behavior of nanocrystalline multiferroic BiFeO₃ particles / S. Ahmad, M.A. Khan, M. Sarfraz, A. ur Rehman, M.F. Warsi, I. Shakir/ Ceramics International. – 2017. – V. 43. – P. 16880–16887.

221. First principle investigations of the Pbnm phase BiFeO₃, BiFe_{0.875}Mn_{0.125}O₃ and Bi_{0.875}X_{0.125}Fe_{0.875}Mn_{0.125}O₃ (XBFM) (X = Ce, Gd, Lu) / Zhang R., Zhou Y., Zhu Y.,

Liy Y., Chuz L., Min Y., Zhang J., Yangz J., Li X. // Modern Physics Letters B. – 2017. – Art. №1750304.

222. Пьезокерамические материалы на основе твердых растворов PbTiO_3 - $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ / О.С. Дидковская, Т.П. Руденко, В.В. Климов, Ю.Н. Веневцев // Электрон. техника. Сер.14. Материалы. 1, 6 – (1969).

223. Relaxor perovskite multilayer actuators and capacitors with internal ceramic electrodes / I.P. Rayevsky, M.S. Novikov, L.A. Petrukhina, O.A. Gubaidulina, A.Ye. Kuimov, M.A. Malitskaya // Ferroelectrics. – 1992. – V. 131. – P. 327-329.

224. Электрофизические свойства сегнетоэлектрических твердых растворов X; $\text{PbFe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ -Y/ $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ -(L-X-Y) $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ / В.Ю. Шонов, И.П. Раевский, А.А. Боков // ЖТФ. – 1996. – Т. 66. – С. 98-102.

225. Pyroelectric properties and domain structure of modified lead ferroniobate-based ceramics / Yu.N. Zakharov, I.P. Raevski, E. I. Eknadiosians, Pinskaya A. N., L.E. Pustovaya, V.Z. Borodin // Ferroelectrics. – 2000. – V. 247. – P. 47-52.

226. Электрическая проводимость и позисторный эффект в оксидах семейства перовскита / И.П. Раевский, О.И. Прокопало, А.Е. Панич, Е.И. Бондаренко, А.Н. Павлов/ Ростов-на-Дону. Изд-во СКНЦ ВШ. – (2002).

227. Раевский И.П., Кириллов С.Т., Малицкая М.А., Филиппенко В.П., Зайцев С.М., Коломин Л.Г. // Изв. АН СССР. Неорганич. матер. – 1988. – Т. 58. – С. 1196.

228. Electric properties in the range of ferroelectric phase transitions in $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ crystals and ceramics / I.P. Rayevsky, A.A. Bokov, A.S. Bogatin, S.M. Emelyanov, M.A. Malitskaya, O.I. Prokopalo // Ferroelectrics. – 1992. – V. 126. – P. 191-196.

229. Die hochtemperaturphasenumwandlungen von $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ / Ehses K.H., Schmid H. // Z.Kristallogr. B. – 1983. – V. 162. – P. 64.

230. Акустическая эмиссия и тепловое расширение кристаллов $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ в области фазовых переходов / Е.А. Дулькин, И.П. Раевский, С.М. Емельянов // ФТТ. – 1997. – Т. 39. – С. 363-364.

231. Мардасова И.В., Витченко М.А., Ошаева Э.Н., Абдулвахидов К.Г., Константинова Я.Б. // Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы. – 2007. – Т. 3. – С. 14.

232. Resolving the characteristics of morphotropic phase boundary in the $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ system: A combined dielectric and synchrotron x-ray diffraction study Singh S.P., Pandey D., Yoon S., Baik S., Shin N. // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 93, art. № 182910.

233. Сегнетомагнетики / Ю.Н. Веневцев, В.В. Гагулин, В.Н. Любимов // М.:Наука, – 1982. – 224 с.

234. Новые сегнетоэлектрики сложного состава / Г.А. Смоленский, А.И. Аграновская, С.Н. Попов, А.И. Исупов // ЖТФ. – 1958. – В. 28. – № 10. – С. 2152-2153.

235. Магнитоэлектрические материалы и мультиферроики / А.П. Пятаков, А.К. Звездин / УФН. 2012. Т 182. №6. С. 593–620.

236. The macroscopic symmetry of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ in the morphotropic phase boundary region ($x = 0.25-0.5$) / V.A. Shuvaeva, A.M. Glazer, D. Zekria // J. Phys.: Condens. Matter. – 2005. – V. 17, – P. 5709.

237. Прибор для измерения высокотемпературной теплопроводности твердых тел и их расплавов / Я.Б. Магомедов, Г.Г. Гаджиев // ТВТ. – 1990. – Т. 28. – С. 185-186.

238. Автоматизированная установка для измерения коэффициента теплового расширения твердых тел / М.-Р.М. Магомедов, И.К. Камилов, З.М. Омаров и др. // Приборы и техника эксперимента. – 2007. – Т. 4. – С. 165.

239. <http://www.alglib.net/>

240. Determining piezoceramic parameters on disks / V. L. Zemlyakov/ Measurement Techniques. – 2003. – V. 46. – P. 1199

241. Dielectric Polarization of a Number of Complex Compounds / G.A. Smolenskii, A.I. Agranovskaya // Sov. Phys. Solid State. – 1959. – V. 1. – P. 1429-1437.

242. Structural Heterogeneity and Electromechanical Responses of Ferroelectrics: Learning from Relaxor Ferroelectrics / Li F., Zhang S., Damjanovic D., Chen L.-Q., Shrout T. R. Local // *Adv. Funct. Mater.* – 2018. – V. 28. – P. 1801504
243. Relaxor ferroelectrics / L. E. Cross // *Ferroelectrics.* – 1987. – V. 76, – P. 241-267.
244. Relaxor ferroelectric complex perovskites: Structure, properties and phase translations / Ye Z. G. // *Key Eng. Mater.* – 1998. – V. 155-156, – P. 81-122.
245. Relaxorferroelectrics: An overview / L. E. Cross // *Ferroelectrics.* – 1994. – V. 151, – P. 305-320.
246. Structural origin of relaxor ferroelectrics—revisited / I.W. Chen // *J. Phys. Chem. Solids.* – 2000. – V. 61, – P. 197.
247. Relaxing with relaxors: a review of relaxor ferroelectrics / R. A. Cowley, S. N. Gvasaliya, S. G. Lushnikov, B. Roessli, G. M. Rotaru // *Adv. Phys.* – 2011, – V. 60, – P. 229-327.
248. Soft Modes and Relaxor Ferroelectrics / R.A. Cowley, S. N. Gvasaliya, B. Roessli // *Ferroelectrics.* – 2009. – V. 378, – P. 53.
249. Phase diagram of the relaxor ferroelectric $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3+x\text{PbTiO}_3$ revisited: a neutron powder diffraction study of the relaxor skin effect / D. Phelan, E. E. Rodriguez, J. Gao, Y. Bing, Z. G. Ye, Q. Huang, J. S. Wen, G. Y. Xu, C. Stock, M. Matsuura, P. M. Gehring // *Phase Transitions.* – 2015. – V. 88, – P. 283-305.
250. Dielectric Relaxation in Relaxor Ferroelectrics / A.A. Bokov, Z. G. Ye // *J. Adv. Dielectr.* – 2012. – V. 2, – art. № 1241010.
251. Random fields in relaxor ferroelectrics — a jubilee review / W. Kleemann // *J. Adv. Dielectr.* – 2012. – V. 2, – art. № 1241001.
252. Fluctuating defects in the incipient relaxor $\text{K}_{1-x}\text{Li}_x\text{TaO}_3$ ($x=0.02$) / C. Stock, P. M. Gehring, G. Xu, D. Lamago, D. Reznik, M. Russina, J. Wen, L. A. Boatner, // *Phys. Rev. B.* – 2014. – V. 90, – art. № 224302.
253. Dipole glass and ferroelectricity in random-site electric dipole systems / B. E. Vugmeister, M. D. Glinchuk // *Rev. Mod. Phys.* – 1990. – V. 62, – P. 993.

254. Direct evidence for Vögel–Fulcher freezing in relaxor ferroelectrics / A.E. Glazounov, A.K. Tagantsev // *Appl. Phys. Lett.* – 1998. – V. 73. – P. 856.

255. Kinetics and thermodynamics of the ferroelectric transitions in $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ and $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ -12% PbTiO_3 crystals / E.V. Colla, N. Jurik, Y. Liu, M.E.X. Delgado, M.B. Weissman, D.D. Viehland, Z.-G. Ye // *J. Appl. Phys.* – 2013. – V. 113. – P. 184104.

256. Фазы и морфотропные области в системе твердых растворов $(1-x)\text{PbNb}_{2/3}\text{Mg}_{1/3}\text{O}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$ / Л.А. Резниченко, Л.А. Шилкина, О.Н. Разумовская, Е.А. Ярославцева, С.И. Дудкина, И.А. Вербенко, О.А. Демченко, И.Н. Андрюшина, Ю.И. Юрасов, А.А. Есис // *Неорганические материалы.* – 2009. – Т. 45 (1). – С. 69–83

257. Влияние особенностей фазообразования на структурные превращения и формирование свойств твердых растворов системы $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1.00$) / Л.А. Шилкина, С.И. Дудкина, И.Н. Андрюшина, Л.А. Резниченко, К.П. Андрюшин, С.В. Титов, В.М. Шабанов, О.Н. Разумовская // *Физика твердого тела.* – 2015. – Т. 57 (4), – с. 712-726.

258. Температурные зависимости пьезоэлектрических и диэлектрических свойств твердых растворов системы $(1-x)\text{PbNb}_{2/3}\text{Mg}_{1/3}\text{O}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$ (PMN-PT) при $0,14 \leq x \leq 0,42$ / А.А. Павелко, Ю.Н. Захаров, А.Г. Лутохин, А.В. Бородин // *Конструкции из композиционных материалов.* – 2009. – №1. – С. 69-73.

259. Pyroelectric properties of $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$ and $(1-x)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$ single crystals measured using a dynamic method / M. Davis, D. Damjanovic, N. Setter // *J. Appl. Phys.* – 2004. – V. 96. – P. 2811-2815.

260. Octahedral tilt-suppression of ferroelectric domain wall dynamics and the associated piezoelectric activity in $\text{PB}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ / Eitel R., Randall C. A. // *Phys. Rev. B.* – 2007. – V. 75, – art. № 094106.

261. Structure of $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ near the morphotropic phase boundary / W. Dmowski, T. Egami, L. Farber, P.K. Davies // *Proc. AIP Conf. 11th Williamsburg Workshop. Virginia USA. Fundamental Phys. Ferroelectrics.* – 2001. – V. 582, – P. 33.

262. Pulsed neutron diffraction study of Zr-rich PZT / B. Noheda, J.A. Gonzalo, M. Hagen // J. Physics: Cond. Matter. – 1999. – V. 11, – P. 3959.
263. A neutron diffraction investigation into the rhombohedral phases of the perovskite series $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ / Corker D.L., Glazer A.M., Whatmore R.W., Stallard A., Fauth F.J. // J. Phys.: Cond. Matter. – 1998. – V. 10, – P. 6251.
264. Transmission electron microscopy study of high-Zr-content lead zirconate titanate / D. Viehland // Phys. Rev. B. – 1995. – V. 52, – P. 778.
265. A monoclinic ferroelectric phase in the $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ solid solution / B. Noheda, D.E. Cox, G. Shirane, J.A. Gonzalo, L.E. Cross, S-E Park. // Appl. Phys. Lett. – 1999. – V. 74, – P. 2059.
266. Две фазовые диаграммы твердого раствора $\text{Pb}(\text{Ti}_{0.485}\text{Zr}_{0.515})_{0.98}(\text{Nb}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.02}\text{O}_3$ в интервале 20 Т 600°С / Л.А. Шилкина, А.В. Павленко, Л.А. Резниченко, С.И. Дудкина // Кристаллография. – 2014. – Т. 59. – С. 783.
267. Новые направления в химии твёрдого тела / Рао Ч.Н.Р., Гопалакришнан Дж. // Наука, Новосибирск. – 1990. – 520 с.
268. Хиппель А.Р. Диэлектрики и волны // ИЛ, М. – 1960. – 439 с.
269. Резниченко Л.А. Дисс.... д.ф.-м.н. // Ростовский гос. ун-т, Ростов-на-Дону. – 2002. – 461 с.
270. О сегнето–антисегнетоэлектрическом переходе в цирконате свинца с малыми добавками титана и германия / Е.М. Морозов, В.П. Смирнов, В.В. Климов, С.Н. Соловьев // Кристаллография. – 1978. – Т.23. – №1. – С.119-123.
271. Влияние индуцированного дефектами внутреннего поля на интервал существования сегнетофазы свинецсодержащих антисегнетоэлектриках типа ОСП / Е.Н. Климнченко, Н.В. Басков, Е.М. Кузнецова, О.Е. Фесенко, В.Г. Гавриляченко// Сб-к трудов 7-го Международного симпозиума. – 2004г. – Сочи. – С.131-132.
272. Особенности кластеризованной структуры $\text{Pb}(\text{Li},\text{La})(\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y)\text{O}_3$ в переходной области антисегнетоэлектрик–сегнетоэлектрик. / З.А. Самойленко,

В.П. Пащенко, В.М. Ищук, О.П. Черенков, Е.И. Пущенко // ЖТФ. – 1998. – Т.68. – №2. – С.43-47.

273. Фазовые равновесия и свойства твёрдых растворов системы $\text{PbTiO}_3 - \text{PbZrO}_3 - \text{PbNb}_{2/3}\text{Mg}_{1/3}\text{O}_3 - \text{PbGeO}_3$ / Л.А. Резниченко, Л.А. Шилкина, О.Н. Разумовская, Е.А. Ярославцева, С.И. Дудкина, И.А. Вербенко, О.А. Демченко, Ю.И. Юрасов, И.Н. Андрюшина, А.А. Есис // Неорган. материалы. – 2009. – Т.45. – С. 210–218.

274. The monoclinic phase in PZT: new light on morphotropic phase boundaries. Physics of Ferroelectrics / B. Noheda, J.A. Gonzalo, R. Guo, S-E. Park, L.E. Cross, D.E. Cox, G. Shirane // AIP Conference Proceedings. – 2000. – V. 535. – P. 304–313.

275. Рентгенография кристаллов / А. Гинье/ М.: Изд-во Физ.-мат. лит., – 1961. – 604 с.

276. Nanodomain structure of $\text{Pb}[\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x]\text{O}_3$ at its morphotropic phase boundary: Investigations from local to average structure / K.A. Schönau, L.A. Schmitt, M. Knapp, H. Fuess, R.-A. Eichel, H. Kungl, M.J. Hoffmann // Phys. Rev. B. – 2007. – V.75. – P. 184117.1-184117.10.

277. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Выпуск первый. Двойные системы / Н.А. Торопов, В.П. Барзаковский, В.В. Лапин, Н.Н. Курцева // – Л.: "Наука".– 1969. – 822 с.

278. Релаксационная динамика, валентное состояние железа и эффект мёссбауэра в керамике PFN / А.В. Павленко, А.Т. Козаков, С.П. Кубрин, А.А. Павелко, К.А. Гуглев, И.А. Вербенко, Д.А. Сарычев, Л.А. Резниченко // Известия Российской академии наук. Серия физическая. – 2011. – Т. 75. – С. 773–776.

279. Влияние карбоната лития на сегнетоэлектрические характеристики керамики феррониобата свинца / Н.А. Болдырев, А.В. Павленко, Л.А. Резниченко, И.А. Вербенко, Г.М. Константинов, Л.А. Шилкина // Неорганические материалы. – 2016. – Т. 52. – С. 80–86.

280. Effects of niobium addition on the relaxor ferroelectric properties and ordering structures of lead iron tantalates / B.C. Woo, B.K. Kim // Japanese Journal of

Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers. – 2003. – V.42. – P. 6037–6040.

281. Rietveld refinements of the paraelectric and ferroelectric structures of $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ / N. Lampis, P. Sciau, A.G. Lehmann // Journal of Physics: Condensed Matter. – 1999. – V.11. – P. 3489–3500.

282. Multiferroic ceramics $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ doped by Li / D. Bochenek, P. Kruk, R. Skulski, P. Wawrzala // Journal of Electroceramics. – 2011. – V.26. – P. 8–13.

283. Frequency-temperature response of ferroelectromagnetic $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ ceramics obtained by different precursors. Part I. Structural and thermo-electrical characterization / O. Raymond, R. Font, N. Suárez-Almodovar, J. Portelles, J.M. Siqueiros // Journal of Applied Physics. – 2005. – V.97. – P. 084107.

284. Frequency-temperature response of ferroelectromagnetic $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ ceramics obtained by different precursors. Part II. Impedance spectroscopy characterization / O. Raymond, R. Font, N. Suárez-Almodovar, J. Portelles, J.M. Siqueiros // Journal of Applied Physics. – 2005. – V.97. – P. 084108.

285. Frequency-temperature response of ferroelectromagnetic $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ ceramics obtained by different precursors. III. Dielectric relaxation near the transition temperature / O. Raymond, R. Font, N. Suárez-Almodovar, J. Portelles, J.M. Siqueiros // Journal of Applied Physics. – 2006. – V.99. – P. 124101.

286. Диэлектрическая релаксация в керамике $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ / А.В. Павленко, А.В. Турик, Л.А. Резниченко, Л.А. Шилкина, Г.М. Константинов // Физика твердого тела. – 2011. – Т.53. – С. 1773–1776.

287. Lattice dynamics and broad-band dielectric properties of multiferroic $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ ceramics / R. Mackeviciute, V. Goian, S. Greicius, R. Grigalaitis, D. Nuzhnyy, J. Holc, J. Banys, S. Kamba // Journal of Applied Physics. – 2015. – V.117. – P. 084101.

288. Ниобийсодержащие твердые растворы: неравновесная термодинамика / А.Г. Абубакаров., А.В. Турик, Л.А. Резниченко // Материалы Шестого Международного междисциплинарного молодежного симпозиума «Физика

бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов. Анализ современного состояния и перспективы развития» (LFPM-2017), – 2–6 сентября 2017 г. – Т.1. – С. 44-65.

289. The three characteristic temperatures of relaxor dynamics and their meaning / J. Toulouse // *Ferroelectrics*. – 2008. – V.369. – P. 203–213.

290. Elastic and magnetoelastic relaxation behaviour of multiferroic (ferromagnetic + ferroelectric + ferroelastic) $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ perovskite / M.A. Carpenter, J.A. Schiemer, I. Lascu, R.J. Harrison, A. Kumar, R.S. Katiyar, N. Ortega, D.A. Sanchez, Mejia C.S., Schnelle W., Echizen M., Shinohara H., Heap A.J.F.F., Nagaratnam R., Dutton S.E., Scott J.F. // *Journal of Physics Condensed Matter*. – 2015. – V.27. – P. 285901.

291. Characteristic temperatures of $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ ferroelectrics crystals seen via acoustic emission / Dul'kin E., Kania A., Roth M. // *Materials Research Express*. – 2014. – V.1. – P. 016105.

292. Инварный эффект в керамике $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ / А.В. Павленко, Л.А. Шилкина, Л.А. Резниченко // *Кристаллография*. – 2012. – Т. 57(1). – С.125–130.

293. Domain wall clamping in ferroelectrics by orientation of defects / U. Robels, G. Arlt // *Journal of Applied Physics*. – 1993. – V.73. – P. 3454–3460.

294. Direct observation of region by region suppression of the switchable polarization (fatigue) in $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ thin film capacitors with Pt electrodes / E.L. Colla, S. Hong, D. V. Taylor, A.K. Tagantsev, N. Setter, K. No // *Applied Physics Letters*. – 1998. – V.72. – P. 2763–2765.

295. Ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of ferroelectric thin films and ceramics / D. Damjanovic // *Reports on Progress in Physics*. – 1998. – V.61. – P. 1267–1324.

296. Интегрированные сегнетоэлектрические устройства. / К.А. Воротилов, В.М. Мухортов, А.С. Сигов. // Энергоатомиздат, М. – (2011). – 175 с.

297. Carvalho T.T., Tavares P.B., *Materials Letters*, – 2008, – 62, – 3984.

298. Powder Diffraction File. Data Card. Inorganic Section. Set 46, card 416. JCPDS. Swarthmore, Pennsylvania, USA, – 1948.
299. Powder Diffraction File. Data Card. Inorganic Section. Set 25, card 90. JCPDS. Swarthmore, Pennsylvania, USA, –1948.
300. Денисов В.М., Белоусова Н.В., Жереб В.П., Денисова Л.Т., Скориков В.М., Journal of Siberian Federal University. Chemistry, – 2012, –2, – 146.
301. Смит Я., Вейн Х. Ферриты // М.: Иностранная литература, 1962. 504 с.
302. Powder Diffraction File. Data Card. Inorganic Section. JCPDS. Swarthmore, Pennsylvania, USA, – 1948.
303. Powder Diffraction File. Data Card. Inorganic Section. Set 47, card 67. JCPDS. Swarthmore, Pennsylvania, USA, – 1948.
304. Миллер А.И., Гусев А.А., Вербенко И.А. и др., Экология промышленного производства, – 2012, – 65.
305. Павелко А.А., Кубрин С.П., Сарычев Д.А. // Сб. тр. Межд. конф. «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах». Сб. тр. Межд. конф. Махачкала. – 2009. – С. 496
306. Юрасов Ю.И. // Дисс. ... к. ф.-м. н. Ростов-на-Дону. –2008.
307. Диэлектрические и оптические свойства монокристаллов сегнетоэлектрика-релаксора $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_3$ (PMNT–0.2) / Л.С. Камзина, И.П. Раевский, С.М. Емельянов, С.И. Раевская, Е.В. Сахар // ФТТ. – 2004. – Т. 46. – №5. – С. 881-887.
308. Infrared and terahertz studies of polar phonons and magnetodielectric effect in multiferroic BiFeO_3 ceramics / S. Kamba, D. Nuzhnyy, M. Savinov, J. Šebek, J. Petzelt, J. Prokleška, R. Haumont, J. Kreisel // Phys. Rev B. –2007. – V.75. – P. 024403
309. Rhombohedral-to-orthorhombic transition and multiferroic properties of Dy-substituted BiFeO_3 / Khomchenko V.A., Karpinsky D.V., Kholkin A.L., Sobolev N.A., Kakazei G.N., Araujo J.P., Troyanchuk I.O., Costa B.F.O., Paixão J.A. // J. of Appl. Phys. – 2010. – V. 108, – art. № 074109.

310. Химия нестехиометрических окислов / Ю.Д. Третьяков // Изд-во МГУ, М. – 1974. – 364 с.
311. Инварный эффект и "дьявольская лестница" в ниобатах щелочных и щелочноземельных металлов Л.А. Резниченко, Л.А. Шилкина, О.Н. Разумовская, О.Ю. Кравченко, В.В. Ахназарова. // Кристаллография. – 2006. – Т. 51. – С. 95-103.
312. Дифракция рентгеновских лучей в полидоменных кристаллах, модулированных поперечными волнами атомных смещений.. Одно-волновая модуляция кристалла / Устинов А.И., Олиховская Л.А., Шмытько И.М. // Кристаллография. 2000. – Т. 45. – С. 408-416.
313. Дифракция рентгеновских лучей в полидоменных кристаллах, модулированных поперечными волнами атомных смещений. Двух-волновая модуляция кристалла / Устинов А.И., Олиховская Л.А., Шмытько И.М. // Кристаллография. 2000. – Т. 45. – С. 417-422.
314. Phase composition, microstructure, and thermophysical and dielectric properties of multiferroic $\text{Bi}_{1-x}\text{Dy}_x\text{FeO}_3$ / S.V. Khasbulatov, A.A. Pavelko, L.A. Shilkina, L.A. Reznichenko, G.G. Gadjiev, A.G. Bakmaev, M.-R.M. Magomedov, Z.M. Omarov, V.A. Aleshin // Thermophys. Aeromech. – 2016. – V. 23, – P. 445–450,
315. Specific features of the thermal, magnetic, and dielectric properties of multiferroics BiFeO_3 and $\text{Bi}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_3$ / A.A. Amirov, A.B. Batdalov, S.N. Kallaev, Z.M. Omarov, I.A. Verbenko, O.N. Razumovskaya, L.A. Reznichenko, L.A. Shilkina // Phys. Solid State. – 2009. – V. 51, – P. 1189–1192,.
316. Thermal diffusion and heat conductivity of BiFeO_3 and $\text{Bi}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_3$ multiferroics at high temperatures / S.N. Kallaev, A.G. Bakmaev, L.A. Reznichenko // JETP Letters. – 2013. – V. 97, – P. 470–472,
317. Maxwell-Wagner relaxation of elastic constants of layered polar dielectrics / A.V. Turik, G.S. Radchenko // Phys. Solid State. – 2003. – V. 45, – P. 1060–1064.
318. Шумы при измерениях. Перевод с англ. под редакцией к.т.н. А.К. Нарышкина. / Ван Дер Зил А. // -М.: Мир, – 1979, – с 1-9, 213-215

319. Сегнетоэлектрически-релаксоры как материалы для ИК-фотоприемников / С.Е. Александров и др. // Журнал технической физики. – 2004. – Т. 74. – Вып. 9. – С 72-76.

320. Пироэлектрический эффект в твердых растворах на основе магнониобата свинца / Е.П. Смирнова, С.Е. Александров, К.А. Сотников, А.А. Капралов, А.В. Сотников // Физика твердого тела. – 2003. – Т. 45. – Вып. 7. – С. 1245-1249.

321. Диаграммы состояния силикатных систем / Н.А. Торопов, В.П. Барзаковский., В.В. Лапин, Н.Н. Курцева // М.-Л. Изд-во «Наука». – 1965. – вып.1.

Приложение А. Список основных публикаций автора

1. Главы в зарубежных совместных монографиях

A1. Crystal structure, dielectric and thermophysical properties of multiferroics $\text{BiFeO}_3/\text{REE}$ / S.V. Khasbulatov, L.A. Shilkina, S.I. Dudkina, **A.A. Pavelko**, K.P. Andryushin, S.N. Kallaev, G.G. Gadjiev, Z.M. Omarov, M.-R.M. Magomedov, A.G. Bakmaev, I.A. Verbenko, L.A. Reznichenko // Advanced Materials: Proceedings of the International Conference on “Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications”, PHENMA 2018. Series: Springer Proceedings in Physics. – Cham: Springer. – 2019. – Vol. 224. – Ch. 23. – P. 305-317. – Режим доступа: https://doi.org/10.1007/978-3-030-19894-7_23 (дата обращения 03.08.2022).

A2. Effects of Modifying with Simple (MnO_2 , CuO) and Combined (MnO_2+NiO , $\text{Bi}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3$) Dopants of Multi-element Media Based on Alkali Niobates / Kh. Sadykov, K. Andryushin, A. Abubakarov, A. Turik, **A. Pavelko**, L. Shilkina, A. Nagaenko, S. Dudkina, I. Verbenko, I. Andryushina, L. Reznichenko // Advanced Materials: Proceedings of the International Conference on “Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications”, PHENMA 2018. Series: Springer Proceedings in Physics. – Cham: Springer. – 2019. – Vol. 224. – Ch. 6. – P. 69–81. – Режим доступа: https://doi.org/10.1007/978-3-030-19894-7_6 (дата обращения 03.08.2022).

A3. Dielectric and thermal properties of multiferroic bismuth ferrite doped with praseodymium and neodymium / S.V. Khasbulatov, **A.A. Pavelko**, L.A. Reznichenko, L.A. Shilkina, G.G. Gadjiev, A.G. Bakmaev, Z.M. Omarov, V.A. Aleshin // Advanced Materials: Techniques, Physics, Mechanics and Applications. Series: Springer Proceedings in Physics. – Cham: Springer. – 2017. – Vol. 193. – Ch. 11. – P. 117–132. – Режим доступа: https://doi.org/10.1007/978-3-319-56062-5_11 (дата обращения 04.08.2022).

A4. Phase formation, microstructure and electrical properties of piezoelectric and magnetic ceramic materials / L.A. Reznichenko, I.A. Verbenko, A.V. Pavlenko, H.A. Sudykov, M.V. Talanov, S.V. Titov, **A.A. Pavelko**, S.V. Khasbulatov, S.I. Dudkina, L.A. Shilkina, V.A. Aleshin, G.N. Tolmachev, A.P. Kovtun, A.G. Abubakarov, I.N. Andryushina, K.P. Andryushin, I.M. Aliev, S.H. Alihadgiev, V.V. Titov // Piezoelectrics and Nanomaterials: Fundamentals, Developments and Applications. Series: Nanotechnology Science and Technology. – New York: Nova Science Publishers. – 2015. – Ch. 2. – P. 29-60. – ISBN: 978-1-63483-319-6.

A5. Physics and design of multi-functional ceramic materials with special electrical and magnetic properties / L.A. Reznichenko, A.G. Abubakarov, K.P. Andryushin, I.N. Andryushina, V.A. Alyoshin, N.A. Boldyrev, I.A. Verbenko, S.I. Dudkina, **A.A. Pavelko**, A.V. Pavlenko, H.A. Sudykov, M.V. Talanov, S.V. Titov, V.V. Titov, A.V. Turik, L.A. Shilkina. // Advanced Nano- and piezoelectric

materials and their applications. Series: Materials Science and Technologies. – New York: Nova Science Publishers. – 2014. – Ch. 5. – P. 109-144. – ISBN: 978-1-63321-240-4.

A6. Ferroelectrics, relaxors, multiferroics with different thermodynamic prehistory. / L.A. Reznichenko, V.A. Aleshin, K.P. Andryushin, I.N. Andryushina, K.A. Guglev, I.A. Verbenko, S.I. Dudkina, Y.V. Kabirov, S.P. Kubrin, M.F. Kupriyanov, A.T. Kozakov, V.D. Komarov, N.B. Kofanova, O.Y. Kravchenko, A.I. Miller, A.V. Nazarenko, **A.A. Pavelko**, A.V. Pavlenko, A.G. Razumnaya, O.N. Razumovskaya, A.G. Rudskaya, D.A. Sarychev, M.V. Talanov, P.Y. Teslenko, V.V. Titov, S.V. Titov, L.A. Shilkina, D.S. Fomenko, G.G. Gadzhiev, Z.M. Omarov, K.K. Abdullaev // *Piezoelectrics and Related Materials: Investigations and Applications*. – 2012. – Ch. 1. – P. 1-50. – ISBN: 978-161942387-9.

A7. Designing of multiferroic materials based on perovskite and spinel-like compounds: Reactivity and regions of structure stability; Phase formation and stepwise optimization of technology; Relaxation dynamics, UHF absorption and secondary periodicity of ferromagnetic properties / L.A. Reznichenko, O.N. Razumovskaya, L.A. Shilkina, I.A. Verbenko, K.P. Andryushin, **A.A. Pavelko**, A.V. Pavlenko, V.A. Alyoshin, S.P. Kubrin, A.I. Miller, S.I. Dudkina, P. Teslenko, G. Konstantinov, M.V. Talanov, A.A. Amirov, A.B. Batdalov, V.M. Talanov, N.P. Shabelskaya, V.V. Ivanov // *Ferroelectrics and Superconductors: Properties and Applications*. – 2011. – Ch. 4. – P. 109-144. – ISBN 978-161324518-7.

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

A8. Domain-wall freezing in $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ pyrochlore single crystal / M. V. Talanov, **A. A. Pavelko**, Kamzina L.S. // *Materials Research Bulletin*. – 2022. – Vol. 145. – Art. № 111548 (11 p.). – Режим доступа: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2021.111548> (дата обращения 04.08.2022). – Q1 (SJR).

A9. 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).

A10. Microwave-Absorbing Properties of $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ - PbZrO_3 - PbTiO_3 - PbGeO_3 (PMN-PZT-PG) Solid Solutions on a Microstrip Line in the Microwave Range / P. Astafev, **A. Pavelko**, A. Lerer, J. Reizenkind, Y. Noykin, L. Reznichenko // *Crystals*. – 2022. – Vol. 12. – No 4. – Art. № 551 (12 p.). – Режим доступа: <https://doi.org/10.3390/cryst12040551> (дата обращения 04.08.2022). – Q2 (SJR).

A11. Effect of lithium carbonate modification on the ferroelectric phase transition diffusion in lead ferroniobate ceramics / **A. A. Pavelko**, A. V. Pavlenko, L. A. Reznichenko // Journal of Advanced Dielectrics. – 2022. – Vol. 12. – № 1. – Art. № 2160021 (5 p.). – Режим доступа: <https://doi.org/10.1142/S2010135X21600213> (дата обращения 04.08.2022). – Q3 (SJR).

A12. Influence of phase formation conditions on the dielectric properties of $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{MnO}_3$ ceramics modified with magnetoactive elements / D.V. Volkov, **A. A. Pavelko**, A.V. Nagaenko, A.V. Pavlenko, L.A. Shilkina, S.P. Kubrin, I.A. Verbenko // Ferroelectrics. – 2022. – Vol. 592. – № 1. – P. 143-150. – Режим доступа: <https://doi.org/10.1080/00150193.2022.2052257> (дата обращения 04.08.2022). – Q4 (SJR).

A13. Electrodynamic properties of solid solutions $0.98(\text{xPbTiO}_3\text{--yPbZrO}_3\text{--zPbNb}_{2/3}\text{Mg}_{1/3}\text{O}_3)\text{--}0.02\text{PbGeO}_3$ in the microwave range / P. Astafev, **A. A. Pavelko**, Y. Noykin // Ferroelectrics. – 2022. – Vol. 591. – № 1. – P. 16-25. – Режим доступа: <https://doi.org/10.1080/00150193.2022.2041918> (дата обращения 04.08.2022). – Q4 (SJR).

A14. Reasons for the high electrical conductivity of bismuth ferrite and ways to minimize it / K. P. Andryushin, V. P. Sakhnenko, A. V. Turik, L. A. Shilkina, **A. A. Pavelko**, S. I. Dudkina, A. G. Rudskaya, D. D. Rudskiy, I. A. Verbenko, S. V. Hasbulatov, L. A. Reznichenko, I. A. Parinov, S.-H. Chang, H.-Y. Wang // Applied Sciences. – 2021. – Vol. 11. – № 3. – Art. № 1025 (14 p.). – Режим доступа: <https://doi.org/10.3390/app11031025> (дата обращения 04.08.2022). – Q2 (SJR).

A15. Dielectric and piezoelectric properties of modified lead-free $\text{NaNbO}_3\text{--KNbO}_3\text{/PVDF}$ composite ceramics / Y. I. Yurasov, A. V. Nazarenko, A. V. Yudin, M. I. Tolstunov, **A. A. Pavelko**, I. A. Verbenko, L. A. Reznichenko // Journal of Advanced Dielectrics. – 2021. – Vol. 11. – № 5. – Art. № 2160015 (9 p.). – Режим доступа: <https://doi.org/10.1142/S2010135X21600158> (дата обращения 04.08.2022). – Q3 (SJR).

A16. Effect of Li_2CO_3 modification on the formation of the ferroelectric properties of $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ ceramic targets and thin films prepared by RF cathode sputtering / **A. A. Pavelko**, A. V. Pavlenko, M. A. Bunin, L. A. Shilkina, I. A. Verbenko // Journal of Alloys and Compounds. – 2020. – Vol. 836. – Art. № 155371 (9 p.). – Режим доступа: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155371> (дата обращения 04.08.2022). – Q1 (SJR).

A17. Multi-element ferroactive materials based on KNN-PZT compositions with fundamentally different physical properties / A. V. Nagaenko, S. H. Chang, K. P. Andryushin, L. A. Shilkina, I. N. Andryushina, E. V. Glazunova, **A. A. Pavelko**, I. A. Verbenko, L. A. Reznichenko, M. I. Mazuritskiy, Y. A. Trusov, 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 04.08.2022). – Q1 (SJR).

A18. Low- and high-field electromechanical responses of relaxor-based multicomponent ceramics for application in multiregime actuators / M. V. Talanov, **A. A. Pavelko**, L. A. Reznichenko // Journal of Advanced Dielectrics. – 2020. – Vol. 10. – No 1-2. – Art. №. 2060004 (5 p.). – Режим доступа: <https://doi.org/10.1142/S2010135X20600048> (дата обращения 04.08.2022). – Q3 (SJR).

A19. Phase states and electrophysical properties of multicomponent perovskite solid solutions on the base of PMN-PT and PZT systems / **A. Pavelko**, L. Shilkina, L. Reznichenko // Journal of Advanced Dielectrics. – 2020. – Vol. 10. – No 1-2. – Art. № 2060011 (6 p.). – Режим доступа: <https://doi.org/10.1142/S2010135X20600115> (дата обращения 04.08.2022). – Q3 (SJR).

A20. Thermophysical properties of BiFeO₃/REE multiferroics in a wide temperature range. / S. V. Khasbulatov, S. N. Kallaev, G. G. Gadjeiev, Z. M. Omarov, A. G. Bakmaev, I. A. Verbenko, **A. A. Pavelko**, L. A. Reznichenko // Journal of Advanced Dielectrics. – 2020. – Vol. 10. – No 1-2. – Art. № 2060019 (5 p.). – Режим доступа: <https://doi.org/10.1142/S2010135X2060019X> (дата обращения 04.08.2022). – Q3 (SJR).

A21. Possibilities of the practical use of a stationary strain gradient in the interelectrode volume of unpolarized ferroceramic plates / Y. N. Zakharov, V. P. Sakhnenko, I. P. Raevsky, M. A. Bunin, M. A. Zaerko, E. I. Sitalo, **A. A. Pavelko**, I. A. Parinov, V. A. Chebanenko, L. I. Kiseleva // Journal of Advanced Dielectrics. – 2020. – Vol. 10. – No 1-2. – Art. № 2060010 (7 p.). – Режим доступа: <https://doi.org/10.1142/S2010135X20600103> (дата обращения 04.08.2022). – Q3 (SJR).

A22. Features of the structure and macro responses in hard ferro piezoceramics based on the PZT system / K. P. 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 04.08.2022). – Q1 (SJR).

A23. Features of the formation of the crystal structure, grain structure, dielectric and thermophysical properties of bismuth ferrite doped with erbium / **A. Pavelko**, S. Khasbulatov, L. Reznichenko, L. Shilkina, H. Gadjeiev, A. Bakmaev, Z. Omarov, I. Verbenko, V. Alyoshin, I. Parinov, S.-H. Chang, H.-Y. Wang // Applied Sciences. – 2018. – Vol. 8. – № 11. – Art. № 2183 (7 p.). – Режим доступа: <https://doi.org/10.3390/app8112183> (дата обращения 04.08.2022). – Q2 (SJR).

A24. Influence of CuO, MnO₂, NiO, Bi₂O₃, and Fe₂O₃ modifiers on the crystalline structure and electrophysical properties of (Na,Li)NbO₃ solid solutions / A. G. Abubakarov, **A. A. Pavelko**, X. A. Sadykov, I. A. Verbenko, L. A. Shilkina, G. M. Konstantinov, S. I. Shevtsova, S. I. Dudkina, I. N. Andryushina, L. A. Reznichenko // Journal of Materials Science. – 2017. Vol. 52. – № 4. – P. 2142-2157. – Режим доступа: <https://doi.org/10.1007/s10853-016-0502-7> (дата обращения 04.08.2022). – Q1 (SJR).

A25. Phase pattern of barium strontium titanate system and dielectric responses of its solid solutions / Kh. A. Sadykov, I. A. Verbenko, L. A. Reznichenko, **A. A. Pavelko**, L. A. Shilkina, G. M. Konstantinov, A. G. Abubakarov, S. I. Shevtsova, A. V. Pavlenko, S. V. Khasbulatov // Russian Physics Journal. – 2017. – Vol. 59. – №. 12. – P. 2162-2167. – Режим доступа: <https://doi.org/10.1007/s11182-017-1028-4> (дата обращения 04.08.2022). – Q3 (SJР).

A26. Phase composition, microstructure, and thermophysical and dielectric properties of multiferroic $\text{Bi}_{1-x}\text{Dy}_x\text{FeO}_3$ / S. V. Khasbulatov, A. A. Pavelko, L. A. Shilkina [et al.] // Thermophysics and Aeromechanics. – 2016. – Vol. 23. – No 3. – P. 445-450. – Режим доступа: <https://doi.org/10.1134/S0869864316030148> (дата обращения 04.08.2022). – Q2 (SJР).

A27. Dielectric spectroscopy of $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{m}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{y}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{nTi zO}_3$ solid solutions in a wide temperature interval / M. V. Talanov, S. P. Kubrin, A. A. Pavelko, L. A. Reznichenko // Physics of the Solid State. – 2016. – Vol. 58. – No 6. – P. 1160-1165. – Режим доступа: <https://doi.org/10.1134/S1063783416060329> (дата обращения 04.08.2022). – Q3 (SJР).

A28. Phase formation and the formation of microstructures and macroscopic responses in BST ceramics / S. V. Khasbulatov, L. A. Shilkina, H. A. Sadykov [et al.] // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2016. – Vol. 80. – No 11. – P. 1364-1366. – Режим доступа: <https://doi.org/10.3103/S1062873816110216> (дата обращения 04.08.2022). – Q3 (SJР).

A29. Refined phase portrait of the rhombohedral region of the x – T diagram of the $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ system and singularities of dielectric spectra of its solid solutions / A. A. Pavelko, L. A. Shilkina, L. A. Reznichenko [et al.] // Physics of the Solid State. – 2015. – Vol. 57. – No 12. – P. 2431-2440. – Режим доступа: <https://doi.org/10.1134/S1063783415120264> (дата обращения 04.08.2022). – Q3 (SJР).

A30. Pavelko, A. A. Piezodielectric properties of PMN–PZT–PT solid solutions under the action of high temperatures / A. A. Pavelko, L. A. Reznichenko // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2014. – Vol. 78. – No 8. – P. 802-803. – Режим доступа: <https://doi.org/10.3103/S1062873814080280> (дата обращения 04.08.2022). – Q3 (SJР).

A31. E– T phase diagrams of a solid solution of the multicomponent $\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ – $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ – $\text{PbNi}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ – PbTiO_3 system near the morphotropic phase boundary / M. V. Talanov, A. A. Pavelko, L. A. Reznichenko [et al.] // Physics of the Solid State. – 2014. – Vol. 56. – No 3. – P. 612-618. – Режим доступа: <https://doi.org/10.1134/S1063783414030330> (дата обращения 04.08.2022). – Q3 (SJР).

A32. Relaxation dynamics, phase pattern in the vicinity of the Curie temperature, Fe valent state and the Mössbauer effect in PFN ceramics / A. V. Pavlenko, A. T. Kozakov, S. P. Kubrin, **A. A.**

Pavelko, K. A. Guglev, L. A. Shilkina, I. A. Verbenko, D. A. Sarichev, L. A. Reznichenko // *Ceramics International*. – 2012. – № 38. – No 8. – P. 6157-6161. – Режим доступа: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.04.066> (дата обращения 04.08.2022). – Q1 (SJР).

A33. Ferropiezoelectric properties and microstructure of $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ ceramics / A. V. Pavlenko, S. I. Shevtsova, A. T. Kozakov [et al.] // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. – 2012. – Vol. 76. – No 7. – P. 782-785. – Режим доступа: <https://doi.org/10.3103/S106287381207026X> (дата обращения 04.08.2022). – Q3 (SJР).

A34. The relaxation dynamics, iron valence state, and Mössbauer effect in PFN ceramics / A. V. Pavlenko, A. T. Kozakov, S. P. Kubrin [et al.] // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. – 2011. – Vol. 75. – No 5. – P. 731-733. – Режим доступа: <https://doi.org/10.3103/S1062873811050406> (дата обращения 04.08.2022). – Q3 (SJР).

A35. Relaxation dynamics, microwave absorption, and secondary periodicity in properties of rare-earth-modified bismuth ferrites / K. P. Andryushin, A. A. Pavelko, A. V. Pavlenko [et al.] // *Technical Physics Letters*. – 2011. – Vol. 37. – No 7. – P. 617-621. – Режим доступа: <https://doi.org/10.1134/S1063785011070030> (дата обращения 04.08.2022). – Q3 (SJР).

A36. Thermal stability and electrical conductivity of multiferroics $\text{BiFeO}_3/\text{REEs}$ / K. P. Andryushin, A. A. Pavelko, I. A. Verbenko [et al.] // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. – 2011. – Vol. 75. – No 8. – P. 1082-1084. – Режим доступа: <https://doi.org/10.3103/S1062873811080041> (дата обращения 04.08.2022). – Q3 (SJР).

A37. Dependences of the dielectric and pyroelectric properties of $(1 - X)\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$ ferroelectric ceramics solid solutions on the PbTiO_3 content in a compositional range of $0 \leq x \leq 0.08$ / A. A. Pavelko, A. G. Lutokhin, S. I. Raevskaya [et al.] // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. – 2010. – Vol. 74. – No 8. – P. 1104-1106. – Режим доступа: <https://doi.org/10.3103/S1062873810080198> (дата обращения 04.08.2022). – Q3 (SJР).

A38. The crystal and grain structure and physical properties of $\text{Bi}_{1-X}\text{A}_x\text{FeO}_3$ ($\text{A} = \text{La}, \text{Nd}$) solid solutions / I. A. Verbenko, Y. M. Gufan, S. P. Kubrin [et al.] // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. – 2010. – Vol. 74. – No 8. – P. 1141-1143. – Режим доступа: <https://doi.org/10.3103/S1062873810080307> (дата обращения 04.08.2022). – Q3 (SJР).

A39. Field-induced enhancement of pyroelectric response of $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ - PbTiO_3 and $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ - PbTiO_3 solid solution ceramics / Y. N. Zakharov, S. I. Raevskaya, A. G. Lutokhin, V. V. Titov, I. P. Raevski, V. G. Smotrakov, V. V. Eremkin, A. S. Emelyanov, **A. A. Pavelko** // *Ferroelectrics*. – 2010. – Vol. 399. – № 1. – P. 20-26. – Режим доступа: <https://doi.org/10.1080/00150193.2010.489850> (дата обращения 04.08.2022). – Q4 (SJР).

A40. Irreversible increase in the temperature range of existence of the orthorhombic antiferroelectric phase in $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ceramics ($0.02 \leq x \leq 0.05$) / Y. N. Zakharov, A. A. Pavelko, A. G. Lutokhin [et al.] // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2009. – Vol. 73. – No 8. – P. 1125-1127. – Режим доступа: <https://doi.org/10.3103/S1062873809080310> (дата обращения 04.08.2022). – Q3 (SJR).

A41. Bias Field Effect on Dielectric and Pyroelectric Properties of $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$ Ceramics / E. I. Sitalo, Yu. N. Zakharov, A. G. Lutokhin, S. I. Raevskaya, I. P. Raevski, M. S. Panchelyuga, V. V. Titov, L. E. Pustovaya, I. N. Zakharchenko, A. T. Kozakov, **A. A. Pavelko** // Ferroelectrics. – 2009. – Vol. 389. – No 1. – P. 107-113. – Режим доступа: <https://doi.org/10.1080/00150190902988192> (дата обращения 04.08.2022). – Q4 (SJR).

3. Статьи в журналах, входящих в БД Russian Science Citation Index (RSCI) на платформе Web of Science

A42. Пироэлектрические и диэлектрические свойства твердых растворов системы $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$ ($0.18 \leq x \leq 0.42$) в условиях воздействия постоянного электрического поля / **А. А. Павелко**, Ю. Н. Захаров, Г. А. Лутохин, И. П. Раевский, Л. А. Резниченко // Известия РАН. Серия физическая. – 2020. – Т. 84. – № 9. – С. 1370-1372. – Режим доступа: <https://doi.org/10.31857/S0367676520090264> (дата обращения 04.08.2022).

A43. 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. – Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=43982991> (дата обращения 04.08.2022).

A44. Влияние усложнения состава на внутреннюю структуру и макроотклики сегнетопъезоэлектрических материалов на основе цирконата-титаната свинца / 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. – № 4(160). – С. 59-65. – Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=44322177> (дата обращения 04.08.2022).

A45. Современное состояние исследований по проблеме создания и применения сверхвысокотемпературных композиционных интеллектуальных материалов в устройствах космической техники (обзор) часть 1. Ретроспектива методов исследования сверхтемпературных композиционных интеллектуальных материалов в различных

твердотельных состояниях / Я. Ю. Зубарев, **А. А. Павелко**, С. И. Дудкина, И. А. Вербенко, Л. А. Резниченко // Конструкции из композиционных материалов. – 2018. – № 1(149). – С. 35-44. – Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=32431565> (дата обращения 04.08.2022).

A46. Современное состояние исследований по проблеме создания и применения сверхвысокотемпературных композиционных интеллектуальных материалов в устройствах космической техники (обзор) часть 2. Анализ публикационной активности и возможные перспективы применения / Я. Ю. Зубарев, **А. А. Павелко**, С. И. Дудкина, И. А. Вербенко, Л. А. Резниченко // Конструкции из композиционных материалов. – 2018. – № 2(150). – С. 41-47. – Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=35000518> (дата обращения 04.08.2022).

A47. Высокотемпературные сегнетомагнетики на основе феррита висмута: история исследования и современность (обзор) / А. Г. Абубакаров, **А. А. Павелко**, С. В. Хасбулатов, Л. А. Резниченко // Конструкции из композиционных материалов. – 2018. – № 3(151). – С. 54-65. – Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=35490497> (дата обращения 04.08.2022).

A48. Современное состояние исследований в области экологически чистых сегнетопьезоактивных материалов и композиционных интеллектуальных материалов для микро-, нанoeлектроники, пьезотехники (обзор) часть 1. Бессвинцовые композиции и экологически чистые технологии их получения / А. Г. Абубакаров, **А. А. Павелко**, И. А. Вербенко, Л. А. Резниченко // Конструкции из композиционных материалов. – 2018. – № 3(151). – С. 66-72. – Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=35490498> (дата обращения 04.08.2022).

A49. Современное состояние исследований в области экологически чистых сегнетопьезоактивных материалов и композиционных интеллектуальных материалов для микро-, нанoeлектроники, пьезотехники (обзор) часть 2. Публикационная активность мировых научных организаций в области разработки экологически чистых материалов / А. Г. Абубакаров, **А. А. Павелко**, И. А. Вербенко, Л. А. Резниченко // Конструкции из композиционных материалов. – 2018. – № 4(152). – С. 54-62. – Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=36455191> (дата обращения 04.08.2022).

A50. Фазовый состав, пьезоэлектрические и сегнетоэластические свойства функциональных композиционных материалов для устройств, эксплуатируемых в низко- и среднечастотном диапазонах / **А. А. Павелко**, К. П. Андрюшин, Л. А. Шилкина, И. Н. Андрюшина, Л. А. Резниченко, Э. Ф. Вайнштейн // Конструкции из композиционных материалов. – 2016. – № 1(141). – С. 62-66. – Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=26134181> (дата обращения 04.08.2022).

A51. 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. – Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=27389784> (дата обращения 04.08.2022).

A52. Особенности структуры композиционных BST-керамик (на основе рентгенографических исследований) / Л. А. Шилкина, С. В. Хасбулатов, Х. А. Садыков, **А. А. Павелко**, Н. А. Болдырев, С. И. Дудкина, Л. А. Резниченко // Конструкции из композиционных материалов. – 2016. – № 4(144). – С. 67-72. – Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=27389785> (дата обращения 04.08.2022).

A53. Фазовый состав, микроструктура и электрофизические свойства нового поколения мультифункциональных экологически чистых магнитоэлектрических материалов на основе феррита висмута / **А. А. Павелко**, Л. А. Шилкина, В. А. Алешин, Л. А. Резниченко // Экология промышленного производства. – 2015. – №1(89). – С. 47-53. – Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=23108619> (дата обращения 04.08.2022).

A54. Павелко, А. А. Температурная стабильность пьезоэлектрических параметров твердых растворов системы PMN-PZT / **А. А. Павелко** // Конструкции из композиционных материалов. – 2014. – № 4 (136). – С. 63-66. – Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=22867976> (дата обращения 04.08.2022).

A55. Диэлектрические свойства феррита висмута с гадолинием и европием / **А. А. Павелко**, К. П. Андрюшин, С. П. Кубрин, Л. А. Шилкина, С. И. Дудкина, И. Н. Андрюшина, Л. А. Резниченко // Экология промышленного производства. – 2012. – № 1. – С.52-57. – Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17391584> (дата обращения 04.08.2022).

A56. Механохимический синтез BiFeO_3 / А. И. Миллер, И. А. Вербенко, А. А. Гусев, Л. А. Шилкина, **А. А. Павелко**, К. П. Андрюшин, Л. А. Резниченко // Конструкции из композиционных материалов. – 2012. – № 2. – С. 47-50. – Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17718289> (дата обращения 04.08.2022).

A57. Термочастотное поведение диэлектрической проницаемости твердых растворов на основе $\text{PbNb}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}\text{O}_3$, $\text{PbNb}_{2/3}\text{Mg}_{1/3}\text{O}_3$ и $\text{PbNb}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_3$ / А. И. Миллер, И. А. Вербенко, Ю. И. Юрасов, **А. А. Павелко**, Л. А. Резниченко // Конструкции из композиционных материалов. – 2011. – № 3. – С. 59-76. – Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=16553580> (дата обращения 04.08.2022).

A58. Температурные зависимости пьезоэлектрических и диэлектрических свойств твердых растворов системы $(1-x)\text{PbNb}_{2/3}\text{Mg}_{1/3}\text{O}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$ (PMN-PT) при $0,14 \leq x \leq 0,42$ / **А.**

А. Павелко, Ю. Н. Захаров, А. Г. Лутохин, А. В. Бородин // Конструкции из композиционных материалов. – 2009. – № 1. – С. 69-73. – Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=11765769> (дата обращения 04.08.2022).

А59. Необратимое смещение температуры антисегнето-сегнетоэлектрического фазового перехода в керамиках бинарной системы ЦТС / Ю. Н. Захаров, А. Г. Лутохин, **А. А. Павелко**, И. Н. Андриюшина, В. З. Бородин, Л. А. Резниченко // Конструкции из композиционных материалов. – 2009. – № 2. – С. 75-79. – Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=11909151> (дата обращения 04.08.2022).

4. Патенты (свидетельства) на объекты интеллектуальной собственности

А60. Патент № 2413186 С2 Российская Федерация, МПК G01J 5/00. Многослойный пьезоэлектрический чувствительный элемент : № 2009114639/28 : заявл. 20.04.2009 : опубл. 27.02.2011, Бюл. № 6 / Ю. Н. Захаров, Е. М. Панченко, И. П. Раевский, Л. А. Резниченко, Р. А. Пипоян, С. И. Раевская, А. Г. Лутохин, **А. А. Павелко** ; патентообладатель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Южный федеральный университет". – 16 с.: ил. – Режим доступа: <https://new.fips.ru/Archive/PAT/2011FULL/2011.02.27/DOC/RUNWC2/000/000/002/413/186/DOCUMENT.PDF> (дата обращения 04.08.2022).

А61. Патент № 2440955 С2 Российская Федерация, МПК C04B 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, К. П. Андриюшин, И. А. Вербенко, **А. А. Павелко**, М. В. Таланов, А. В. Павленко ; патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью "Норма" (ООО "Норма"). – 8 с. – 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).

А62. Патент № 2498961 С2 Российская Федерация, МПК C04B 35/495. Пьезоэлектрический керамический материал : № 2011145123/03 : заявл. 09.11.2011 : опубл. 20.11.2013, Бюл. № 32 / Л. А. Резниченко, О. Н. Разумовская, А. В. Павленко, С. И. Дудкина, И. А. Вербенко, **А. А. Павелко** ; патентообладатель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Южный федеральный университет" (Южный федеральный университет). – 9 с. – Режим доступа: <https://new.fips.ru/Archive/PAT/2013FULL/2013.11.20/DOC/RUNWC2/000/000/002/498/961/DOCUMENT.PDF> (дата обращения 04.08.2022).

А63. Патент № 2547875 С1 Российская Федерация, МПК С04В 35/493. Пьезоэлектрический керамический материал : № 2013159075/03 : заявл. 30.12.2013 : опубл. 10.04.2015, Бюл. № 10 / Л. А. Резниченко, О. Н. Разумовская, **А. А. Павелко**, И. А. Вербенко, Л. А. Шилкина ; патентообладатель федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Южный федеральный университет". – 8 с. – Режим доступа: <https://new.fips.ru/Archive/PAT/2015FULL/2015.04.10/DOC/RUNWC1/000/000/002/547/875/DOCUMENT.PDF> (дата обращения 17.08.2022)

А64. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2013610458 Российская Федерация. Автоматический расчет пьезоэлектрических параметров различных метаматериалов в заданном интервале температур и частот измерительного электрического поля с помощью прецизионного LCR-метра Agilent E4980A (Piezometr) : № 2012619446 : заявл. 01.11.2012 / **А. А. Павелко** ; правообладатель федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет» (Южный федеральный университет).

А65. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2014611791 Российская Федерация. Автоматическое измерение и расчет сопротивления, тока и удельной электропроводности диэлектрических материалов в зависимости от постоянного напряжения, времени и температуры с помощью мегомметра Agilent 4339B (RMetr) : № 2013661649 : заявл. 16.12.2013 : опубл. 20.03.2014 / **А. А. Павелко**, А. В. Павленко ; правообладатель федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет» (Южный федеральный университет). – Режим доступа: <https://new.fips.ru/Archive/EVM/2014/2014.03.20/DOC/RUNW/000/002/014/611/791/document.pdf> (дата обращения 04.08.2022).

А66. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2014611854 Российская Федерация. Автоматическое измерение и расчет квазистатических петель диэлектрического гистерезиса диэлектрических материалов при изменении температуры с помощью мегомметра Agilent 4339B (RLoops) : № 2013661903 : заявл. 16.12.2013 : опубл. 20.03.2014 / **А. А. Павелко**, А. В. Павленко ; правообладатель федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет» (Южный федеральный университет). – Режим доступа: <https://new.fips.ru/Archive/EVM/2014/2014.03.20/DOC/RUNW/000/002/014/611/854/document.pdf> (дата обращения 04.08.2022).

А67. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2014611833 Российская Федерация. Автоматический расчет различных пьезоэлектрических параметров пьезоэлектрических материалов в области высоких температур с помощью RLC-метра Agilent 4285A : № 2013661753 : заявл. 16.12.2013 : опубл. 20.03.2014 / **А. А. Павелко**, А. В. Павленко ; правообладатель федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет» (Южный федеральный университет). – Режим доступа: <https://new.fips.ru/Archive//EVM/2014/2014.03.20/DOC/RUNW/000/002/014/611/833/document.pdf> (дата обращения 04.08.2022).

А68. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2014611962 Российская Федерация. Программа для аттестации и контроля пьезоэлектрических параметров пьезоэлектрических материалов при комнатной температуре с помощью импеданс-метра Wayne Kerr 6500B : № 2013661651 : заявл. 16.12.2013 : опубл. 20.03.2014 / **А. А. Павелко**, А. В. Павленко ; правообладатель федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет» (Южный федеральный университет). – Режим доступа: <https://new.fips.ru/Archive//EVM/2014/2014.03.20/DOC/RUNW/000/002/014/611/962/document.pdf> (дата обращения 04.08.2022).

А69. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2014611790 Российская Федерация. Автоматический расчет диэлектрических спектров сегнетоэлектрических материалов в интервале $T=(300-900)K$ и частот переменного электрического поля $f=(0.75-30)MГц$ с использованием термоконтроллера ИТР2523 и прецизионного LCR-метра Agilent E4285A : № 2013661645 : заявл. 16.12.2013 : опубл. 20.03.2014 / К. П. Андрюшин, И. Н. Андрюшина, **А. А. Павелко** ; ; правообладатель федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет» (Южный федеральный университет). – Режим доступа: <https://new.fips.ru/Archive//EVM/2014/2014.03.20/DOC/RUNW/000/002/014/611/790/document.pdf> (дата обращения 04.08.2022).

А70. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2015611357 Российская Федерация. Автоматическое измерение и расчет различных пьезоэлектрических параметров пьезоэлектрических материалов при одновременном воздействии на них постоянного напряжения и температуры с помощью RLC-метра Agilent 4285A и мегомметра Agilent 4339B : № 2014662868 : заявл. 11.12.2014 : опубл. 20.02.2015 / **А. А. Павелко**, В. С. Лотник ; правообладатель федеральное государственное автономное образовательное

учреждение высшего образования «Южный федеральный университет» (Южный федеральный университет). – Режим доступа: <https://new.fips.ru/Archive/EVM/2015/2015.02.20/DOC/RUNW/000/002/015/611/357/document.pdf> (дата обращения 04.08.2022).

А71. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2016612792 Российская Федерация. Программа для автоматического измерения и расчета параметров диссипации электромагнитных волн СВЧ-диапазона в разрабатываемых различных керамических наноматериалах : № 2016610088 : заявл. 11.01.2016 : опубл. 20.04.2016 / **А. А. Павелко**, А. Г. Абубакаров ; правообладатель федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет» (Южный федеральный университет). – Режим доступа: <https://new.fips.ru/Archive/EVM/2016/2016.04.20/DOC/RUNW/000/002/016/612/792/document.pdf> (дата обращения 04.08.2022).

А72. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2016612791 Российская Федерация. Исследование магнитодиэлектрических свойств интеллектуальных материалов при помощи сверхпроводящей магнитной системы CryoFreeMagn5T : № 2016610075 : заявл. 11.01.2016 : опубл. 20.04.2016 / **А. А. Павелко** ; правообладатель федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет» (Южный федеральный университет). – Режим доступа: <https://new.fips.ru/Archive/EVM/2016/2016.04.20/DOC/RUNW/000/002/016/612/791/document.pdf> (дата обращения 04.08.2022).

А73. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2016612788 Российская Федерация. Автоматическое измерение и расчет различных пьезоэлектрических параметров пьезоэлектрических материалов в интервале $T=(300-900)K$ с помощью RLC-метра Agilent E4980A и термоконтроллера PTC10 : № 2016610068 : заявл. 11.01.2016 : опубл. 20.04.2016 / **А. А. Павелко** ; правообладатель федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет» (Южный федеральный университет). – Режим доступа: <https://new.fips.ru/Archive/EVM/2016/2016.04.20/DOC/RUNW/000/002/016/612/788/document.pdf> (дата обращения 04.08.2022).

А74. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2016612790 Российская Федерация. Автоматический подбор параметров ПИД-регулирования термоконтроллера PTC10 в процессе нагрева и охлаждения термокамеры : № 2016610071 : заявл. 11.01.2016 : опубл. 20.04.2016 / **А. А. Павелко** ; правообладатель федеральное

государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет» (Южный федеральный университет). – Режим доступа: <https://new.fips.ru/Archive/EVM/2016/2016.04.20/DOC/RUNW/000/002/016/612/790/document.pdf> (дата обращения 04.08.2022).

А75. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2017612893 Российская Федерация. Программа автоматического измерения и расчета различных пьезоэлектрических параметров пьезоэлектрических материалов при изменении величины измерительного сигнала с помощью RLC-метра Agilent E4980A : № 2017610119 : заявл. 10.01.2017 : опубл. 06.03.2017 / **А. А. Павелко** ; правообладатель федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет» (Южный федеральный университет). – Режим доступа: <https://new.fips.ru/ofpstorage/Doc/PrEVM/RUNWPR/000/002/017/612/893/2017612893-00001/document.pdf> (дата обращения 04.08.2022).

А76. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2017612694 Российская Федерация. Программа автоматического расчета различных параметров размытия максимума диэлектрической проницаемости сегнетоэлектрических материалов, измеряемой с помощью RLC-метра Agilent E4980A : № 2017610269 : заявл. 10.01.2017 : опубл. 02.03.2017 / **А. А. Павелко** ; правообладатель федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет» (Южный федеральный университет). – Режим доступа: <https://new.fips.ru/ofpstorage/Doc/PrEVM/RUNWPR/000/002/017/612/694/2017612694-00001/document.pdf> (дата обращения 04.08.2022).

А77. Свидетельство о государственной регистрации базы данных № 2017620270 Российская Федерация. База данных пьезоэлектрических параметров твердых растворов системы $\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3\text{-PbNb}_{2/3}\text{Mg}_{1/3}\text{O}_3\text{-PbGeO}_3$: № 2017620023 : заявл. 10.01.2017 : опубл. 03.03.2017 / **А. А. Павелко** ; правообладатель федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет» (Южный федеральный университет). – Режим доступа: <https://new.fips.ru/ofpstorage/Doc/PrEVM/RUNWDB/000/002/017/620/270/2017620270-00001/document.pdf> (дата обращения 04.08.2022).

ПРИЛОЖЕНИЕ Б. ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

В настоящей работе применяют следующие сокращения и обозначения:

СЭ	- сегнетоэлектрик
ПЭ	- параэлектрик
АСЭ	- антисегнетоэлектрик
СЭР	- сегнетоэлектрик-релаксор
ЦТС (PZT)	- цирконат-титанат свинца
PMN	- магнониобат свинца
PMN-PT	- магнониобат-титанат свинца
BFO	- феррит висмута
PFN	- феррониобат свинца
PFN-PT	- феррониобат-титанат свинца
РЗЭ	- редкоземельные элементы
ФП	- фазовый переход
РФП	- размытый фазовый переход
ФД	- фазовая диаграмма
ФС	- фазовое состояние
ТР	- твердый раствор
МО	- морфотропная область
Р	- ромбическая фаза
М	- моноклинная фаза
Рэ	- ромбоэдрическая фаза
Т	- тетрагональная фаза
E	- напряженность электрического поля
D	- электрическая индукция
P	- поляризация (поляризованность)
ε	- диэлектрические проницаемости
$\operatorname{tg}\delta$	- тангенс угла диэлектрических потерь
K	- коэффициенты электромеханической связи

d	- пьезомодули
s	- упругие податливости
Q_m	- механическая добротность
Y_{11}^E	- модуль Юнга
V_1^E	- скорость звука
γ	- удельные проводимости
ρ	- плотность образцов
$T_{сп}$	- температура спекания
T_K	- температура Кюри