

На правах рукописи

РАЕВСКАЯ Светлана Игоревна

**ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО И МАГНИТНОГО ПОЛЕЙ
НА СВОЙСТВА РЕЛАКСОРОВ И МУЛЬТИФЕРРОИКОВ
НА ОСНОВЕ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ $R_bV'_nV''_mO_3$
СЕМЕЙСТВА ПЕРОВСКИТА**

Специальность

1.3.8. Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

доктора физико-математических наук

Ростов-на-Дону – 2023

Работа выполнена в отделе кристаллофизики и отделе интеллектуальных материалов и нанотехнологий Научно-исследовательского института физики федерального государственного образовательного учреждения высшего образования "Южный федеральный университет".

- Научный консультант:* доктор физико-математических наук, профессор
Резниченко Лариса Андреевна
(Южный федеральный университет, НИИ физики, отдел интеллектуальных материалов и нанотехнологий, главный научный сотрудник)
- Официальные оппоненты:* доктор физико-математических наук, профессор
Гриднев Станислав Александрович
(Воронежский государственный технический университет, факультет радиотехники и электроники, кафедра твердотельной электроники, профессор)
- доктор физико-математических наук, профессор
Политова Екатерина Дмитриевна
(Федеральный исследовательский центр химической физики имени Н. Н. Семенова РАН, лаборатория функциональных нанокмозитов, главный научный сотрудник)
- доктор физико-математических наук, профессор
Мальшккина Ольга Витальевна
(Тверской государственный университет, кафедра компьютерной безопасности и математических методов управления, профессор)

Защита диссертации состоится **20 декабря 2023** года в **15.00** часов на заседании диссертационного совета **ЮФУ801.01.06** по физико-математическим наукам (специальности **1.3.8. Физика конденсированного состояния** и **1.3.20. Кристаллография, физика кристаллов**) в здании Научно-исследовательского института физики ЮФУ по адресу: г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194, ауд. 411.

С диссертацией можно ознакомиться в Зональной научной библиотеке Южного федерального университета по адресу: г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 21Ж и на сайте Южного федерального университета <https://hub.sfedu.ru/diss/show/1319124>.

Автореферат разослан

___ октября 2023 года

Отзыв на автореферат (укажите дату, свои фамилию, имя и отчество полностью, ученую степень со специальностью, ученое звание, организацию, подразделение, должность, адрес, телефон, e-mail, свое согласие на обработку персональных данных и с обязательной нумерацией страниц), заверенные подписью рецензента и гербовой печатью учреждения, просим присылать в формате .pdf на e-mail: geguzina@sfedu.ru, а также в 2 экз. по адресу: 344090, г. Ростов-на-Дону, просп. Стачки, 194, НИИФ ЮФУ, Гегузиной Галине Александровне, ученому секретарю диссертационного совета ЮФУ801.01.06.

Ученый секретарь диссертационного совета ЮФУ801.01.06
при НИИ физики ЮФУ

Гегузина Галина Александровна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Сложные перовскиты $PbV_n'B_m''O_3$ в течение последних 40 лет находятся в фокусе физики конденсированного состояния и материаловедения. Это связано с гигантскими диэлектрическими и пьезоэлектрическими откликами в широком интервале температур T , а также с наличием у тех перовскитов, которые содержат магнитные катионы, свойств мультиферроиков, то есть сочетания одновременно сегнетоэлектрических и магнитных свойств [1–5]. Это открывает чрезвычайно широкие перспективы практического применения перовскитов $PbV_n'B_m''O_3$.

Исследования, проведенные ранее, показали, что чрезвычайно сильное влияние на свойства упомянутых выше соединений оказывают сильное электрическое поле E , степень упорядочения ионов V' и V'' и технология изготовления [1–3, 5–8]. Однако данные о влиянии этих факторов были разрознены и противоречивы, что сделало актуальными исследования в этом направлении как для развития физики конденсированного состояния, так и для расширения практического применения сложных перовскитов. Достижение в последующие годы новых гигантских значений макроскопических свойств, а также новые перспективы применения таких сложных перовскитов, в частности, для накопления энергии и в электрокалорических устройствах [9–11] показывают, что исследования влияния перечисленных факторов на свойства $PbV_n'B_m''O_3$ являются **актуальными** и в настоящее время.

Цель работы – установить характерные черты E, T -фазовых диаграмм релаксоров в сравнении с сегнетоэлектриками с четкими и размытыми фазовыми переходами, установить характерные черты фазовых x, T - диаграмм твёрдых растворов сложных перовскитов - мультиферроиков, обусловленные замещением катионов и композиционным упорядочением, выявить возможности управления температурами сегнетоэлектрических и магнитных фазовых переходов и свойствами релаксоров и мультиферроиков на основе сложных перовскитов $PbV_n'B_m''O_3$ и их твёрдых растворов с использованием электрического и магнитного полей, а также некоторых технологических приемов.

Для достижения цели необходимо было решить следующие **основные задачи**.

1. Определить диэлектрические, пьезоэлектрические, пироэлектрические и магнитные свойства сложных перовскитов и твёрдых растворов на их основе, построить их зависимости от температуры, состава, способа изготовления, напряженности постоянного электрического поля, а также подробные фазовые x, T - и E, T -диаграммы

2. Изготовить керамические образцы феррониобата свинца $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ (PFN), ферротанталата свинца $\text{PbFe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ (PFT), и твёрдых растворов на их основе с низкой электропроводностью, выдерживающие приложении сильных электрических полей.

3. Выявить влияние высокоэнергетической механоактивации на диэлектрические свойства сложных перовскитов $\text{PbB}_n'\text{B}_m''\text{O}_3$.

4. Определить диэлектрические и магнитные свойства нового высокоупорядоченного перовскита – мультиферроика ферростибиата свинца $\text{PbFe}_{1/2}\text{Sb}_{1/2}\text{O}_3$ (PFS), полученного с помощью синтеза под высоким давлением.

5. Добиться значительного изменения температуры и размытия максимума диэлектрической проницаемости в высокоупорядоченном вольфрамате со структурой перовскита $\text{PbMg}_{1/2}\text{W}_{1/2}\text{O}_3$ (PMgW).

Объекты исследования:

Кристаллы и керамика $(1-x)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 - x\text{PbTiO}_3$ (PMN-хРТ);

Кристаллы и керамика PFN, PFT, PFN-хРТ;

Керамика PFT-хРТ;

Керамика PFS и PFN-хPFS, полученная синтезом под высоким давлением;

Керамика PMN и $\text{PbB}_n'\text{B}_m''\text{O}_3$ (B' - In, Sc, Yb или Fe; B'' – Nb или Ta), полученная с использованием высокоэнергетической механоактивации.

Керамика PMgW, полученная с использованием высокоэнергетической механоактивации.

Керамика твердых растворов PFN с PMN и с $\text{PbYb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ (PYN), полученная с использованием высокоэнергетической механоактивации.

Для сравнения исследовались также кристаллы одноосного релаксора $\text{Ba}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN-75) со структурой тетрагональной вольфрамовой бронзы, родственной структуре перовскита, кристаллы и керамика бессвинцовых перовскитов NaNbO_3 и BaTiO_3 и твердых растворов на их основе как с четкими,

так и с размытыми сегнето - и антисегнетоэлектрическими фазовыми переходами.

Научная новизна. Впервые

1. Установлено, что для большого числа релаксоров и сегнетоэлектриков с размытым фазовым переходом температура $T_{m\epsilon}$ максимума диэлектрической проницаемости ϵ' не зависит от напряженности E внешнего постоянного электрического поля или даже уменьшается при малых полях, но при превышении некоторого порогового поля $E_{п}$ температура $T_{m\epsilon}$ увеличивается с увеличением E .

2. Определена величина порогового электрического поля $E_{п}$ зависимости $T_{m\epsilon}(E)$ в кристаллах и керамике большого числа релаксоров и сегнетоэлектриков с различной степенью размытия максимума $\epsilon'(T)$. Показано, что релаксорные свойства проявляются только при $E < E_{п}$. Пороговый характер зависимости $T_{m\epsilon}(E)$ обусловлен наличием в объеме образцов случайных электрических полей.

3. Обнаружена критическая зависимость пьезомодуля d_{31} от напряженности E постоянного электрического поля в кристаллах PMN-хРТ с развитой гранью, параллельной плоскости (001) перовскитовой ячейки, в том числе у тех кристаллов, состав которых далек от морфотропной области.

4. Установлено, что максимумы $d_{31}(E)$ для кристаллов и керамики перовскитов $PbB_n'B_m'O_3$ и твердых растворов PMN-хРТ соответствуют значениям порогового поля зависимостей $T_{m\epsilon}(E)$.

5. Установлено наличие на фазовой E, T -диаграмме релаксоров неизвестной ранее почти вертикальной границы в области температуры Фогеля–Фулчера. Эта граница связана с появлением макроскопического состояния, которое возникает благодаря тому, что начинают замораживаться полярные нанобласти.

6. Обнаружена критическая зависимость пьезоэлектрического коэффициента от напряженности постоянного электрического поля в кристаллах и керамике PMN-хРТ, керамике $PbFe_{1/2}Ta_{1/2}O_3$ и кристаллах $Sr_{0.75}Ba_{0.25}Nb_2O_6$. При этом величина критического поля примерно одинакова для пиро- и пьезооткликов упомянутых материалов и соответствует излому или минимуму зависимости $T_{m\epsilon}(E)$.

7. Экспериментально наблюдались аномалии температурных зависимостей сегнетоэлектрических свойств PFN и PFT вблизи температуры антиферромагнитного фазового перехода, и аномалии температурных зависимостей магнитоэлектрического коэффициента PFN и PFN -хРТ в области температур, соответствующих переходам в стеклодипольную фазу, антиферромагнитному и сегнето-параэлектрическому фазовым переходам.

8. Установлено, что в твердых растворах $(1-x)PFN - xAFN$ ($A = Ba$ или Ca) резкое уменьшение температуры магнитного фазового перехода T_M в области пороговой концентрации второго компонента $x_0 \approx 10...15$ мол. % сопровождается разрушением не только магнитного, но и СЭ дальнего порядка, а также появлением релаксорных свойств.

9. В новом высокоупорядоченном (степень упорядочения более 90%) мультиферроике $PbFe_{1/2}Sb_{1/2}O_3$, который синтезируется в структуре перовскита только под высоким давлением, обнаружено наличие очень высокого релаксационного максимума магнитной восприимчивости при $T = 150$ К. Его высота в слабых полях примерно на порядок, а температура на $100...150$ К выше, по сравнению с аналогичными максимумами в неупорядоченных перовскитах PFN и PFT. Частотный сдвиг максимума хорошо описывается законом Фогеля–Фулчера. Таким образом, PFS является магнитным аналогом сегнетоэлектриков-релаксоров.

10. Установлена возможность за счет использования высокоэнергетической механоактивации значительного, а в некоторых случаях и практически полного подавления частотной зависимости температуры $T_{m\epsilon}$ максимума $\epsilon(T)$ керамики сложных перовскитов $PbB_n'B_m'O_3$.

Практическая значимость работы

1. Экспериментально выявлена возможность управления величиной и температурой максимумов температурной зависимости пьезомодуля и пироккоэффициента кристаллов PMN-хРТ путем приложения сравнительно слабого постоянного электрического поля.

2. Установленная в работе возможность за счет использования высокоэнергетической механоактивации значительного, а в некоторых случаях и практически полного подавления частотной зависимости температуры $T_{m\epsilon}$ максимума диэлектрической проницаемости ϵ керамики релаксоров при

сохранении достаточно высоких значений ε , расширяет перспективы их применения в качестве конденсаторных материалов.

3. На основе установленных закономерностей предложены многослойный пироэлектрический датчик и способ получения монофазного $\text{PbIn}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ (PIT) со структурой перовскита, защищенные патентами РФ на изобретения.

Научные положения, выносимые на защиту

1. В отличие от общепринятых представлений ферротанталат свинца $\text{PbFe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ является не релаксором, а сегнетоэлектриком с размытым фазовым переходом, о чем свидетельствуют макроскопические структурные фазовые переходы и частотный сдвиг $T_{m\varepsilon}$ менее 1 К в диапазоне $10^2 \dots 10^6$ Гц, а кристаллы феррониобата свинца $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ являются сегнетоэлектриками не с размытым, а с четким фазовым переходом.

2. Гигантская частотно-зависимая магнитная восприимчивость керамики синтезированного под высоким давлением мультиферроика $\text{PbFe}_{1/2}\text{Sb}_{1/2}\text{O}_3$ обусловлена высокой степенью упорядочения ионов железа и сурьмы, что с одной стороны препятствует перколяции магнитного момента атомов железа в кристаллической решетке, а, с другой стороны, этот порядок не является полностью совершенным, приводит к появлению динамических магнитных нанобластей с большими фрустрированными магнитными суперспинами.

3. Характерными чертами E, T -фазовых диаграмм релаксоров является пороговая зависимость от E температуры $T_{m\varepsilon}$ максимума $\varepsilon'(T)$ (излом или минимум зависимости $T_{m\varepsilon}(E)$, соответствующий критическому полю) и наличие квазивертикальной линии в области температуры Фогеля–Фулчера, которая разделяет сегнетоэлектрическую и релаксорную фазы и соответствует фазовому переходу, обусловленному возникновением неполярного параметра порядка.

4. Помимо критической зависимости пьезоэлектрических свойств от напряженности электрического поля E в релаксорах наблюдается критическая зависимость максимальной величины пироэлектрического коэффициента γ от E , причем величина критического поля примерно соответствует излому или минимуму зависимости $T_{m\varepsilon}(E)$, в то время как у сегнетоэлектриков с размытым фазовым переходом зависимость $\gamma(E)$ максимума не имеет, а испытывает насыщение.

5. Температура T_{mn} максимума диэлектрической управляемости n всегда ниже температуры $T_{m\epsilon}$ максимума $\epsilon'(T)$ при достаточно сильных электрических полях, а зависимость T_{mn} от напряженности поля E всегда слабее, чем зависимость $T_{m\epsilon}(E)$.

6. Высокоэнергетический механосинтез является эффективным методом управления как температурами максимума $\epsilon'(T)$, так и степенью проявления релаксорных свойств сложных перовскитов и твердых растворов на их основе, за счет сильного влияния на корреляционную длину композиционного порядка.

Достоверность полученных в работе результатов обусловлена использованием комплекса взаимодополняющих аттестованных современных экспериментальных методов и апробированных теоретических моделей, хорошим согласием между расчетными и экспериментальными зависимостями ряда свойств и параметров, а также непротиворечивостью результатов литературным данным.

Апробация полученных результатов проходила на Всероссийских конференциях по физике сегнетоэлектриков, 2011, 2014, 2017, 2020 и 2022; Joint 20th IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics and International Symposium on Piezoresponse Force Microscopy and Nanoscale Phenomena in Polar Materials, Vancouver, Canada, 2011; Joint 11th International Symposium on Ferroic Domains and Micro- to Nanoscopic Structures and the 11th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity, Ekaterinburg, Russia, 2012; International Seminars on Ferroelastics Physics (ISFP), Voronezh, Russia, 2012, 2015 и 2018; International Symposiums on "Physics and Mechanics of New Materials and Underwater Applications", 2013, 2014, 2016, 2017, 2018 и 2021; I - XI Междунар. молодеж. симп. «Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов». Ростов-на-Дону, 2012–2022; International Workshop on Relaxor Ferroelectrics, Střin, Czech Republic 2014; X–XIII Междунар. междисципл. симп. «Порядок, беспорядок и свойства оксидов», Ростов-на-Дону, 2006–2009; X–XVI Междунар. междисципл. симп. «Упорядочения в металлах сплавах». Ростов-на-Дону, 2007–2012; Intern. Conf. "Piezoresponse Force Microscopy and Nanoscale Phenomena in Polar Materials", (PFM-2014) combined with "Functional Imaging of Nanomaterials", Ekaterinburg, 2014; Intern. workshops "Modern nanotechnologies", Ekaterinburg 2015 и 2016; Intern. Conf.

“Scanning Probe Microscopy”, Ekaterinburg 2017 и 2018; IV Семинаре «Современные нанотехнологии», Екатеринбург, 2022 и других конференциях.

Публикации. Основные результаты по теме диссертации опубликованы в 149 работах, включая 86 статей в рецензируемых журналах (из них 33 статьи в журналах первой и второй квартилей согласно SJR) и сборниках трудов международных конференций, индексируемых в международных БД Web of Science и Scopus и 2 патента Российской Федерации на изобретения.

Личный вклад автора в разработку проблемы. Автором лично выбраны исследуемые объекты: тройные оксиды со структурой перовскита, в том числе - железосодержащие, являющиеся мультиферроиками, а также твердые растворы на их основе, поставлены задачи для достижения поставленной цели, сделан аналитический обзор литературных данных о температурах сегнетоэлектрических и магнитных фазовых переходов, о влиянии на них электрического и магнитного полей, степени упорядочения катионов в *B*-подрешетке и методов изготовления исследуемых объектов; получены по обычной керамической технологии образцы PFN, PFT и твердых растворов на их основе с низкой электропроводностью, ею проведены диэлектрические и пьезоэлектрические измерения и обработка их результатов, совместно с научным консультантом выбрано направление и сформулирована цель исследований, обсуждены и обобщены сформулированные автором основные результаты, положения, и выводы. Активное участие в обсуждении результатов и выводов принимали Сахненко В. П., Турик А. В., Ивлиев М. П., Козаков А. Т., Тер-Оганесян Н. В. и Таланов М. В.

Керамические образцы PFN-хРТ получены совместно с Малицкой М. А., керамические образцы с использованием механоактивации изготовлены Гусевым А. А. и Исуповым В. П. - сотрудниками Института химии твердого тела и механохимии СО РАН (Новосибирск, Россия). Образцы PFS и твердых растворов на его основе синтезированы под высоким давлением Олехновичем Н. М., Пушкаревым А. В. и Радюшем Ю. В. - сотрудниками НПЦ НАН Беларуси по материаловедению (Минск, Беларусь). Монокристаллы PMN-РТ и PFN выращены С. М. Емельяновым, а кристаллы PFT и PFN-РТ - Смотряковым В. Г. Структурные исследования проведены Захарченко И. Н., Буниной О. А., Куприной Ю. А., Гусевым А. А. и Молокеевым М. С. - сотрудником Института физики имени Л. В. Киренского СО РАН, Красноярск),

Пушкаревым А. В. – сотрудником НПЦ НАН Беларуси по материаловедению. Диэлектрические и пироэлектрические измерения проведены автором под руководством Захарова Ю. Н. и Лутохина А. Г. Мессбауэровские спектры исследовал Кубрин С. П. Магнитные измерения проведены Ереминым Е. В. – сотрудником Института физики имени Л. В. Киренского СО РАН, Красноярск), а также Лагутой В. В. и Маришко М. – сотрудниками Института физики АН Чехии, Прага. Используемые теоретические модели разработаны Просандеевым С. А. Боковым А. А. – сотрудником Университета С. Фрейзера (Канада), Морозовской А. Н., Елисеевым Е. А. и Кузяном Р. О. – сотрудниками Института проблем материаловедения НАН Украины, Стефановичем В. А. – сотрудником Института физики университета Ополе, Польша. Все они в разное время были соавторами соответствующих публикаций автора.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, библиографии из 175 наименований и 2 приложений, изложенных на 193 страницах, включая 114 рисунков. Приложение А - список публикаций автора, обозначенных литерой А. Приложение Б - перечень используемых сокращений и обозначений.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

В **первой** главе приведен литературный обзор сегнетоэлектрических, релаксорных и магнитных свойств тройных оксидов $PbB_n'B_m''O_3$ (B' - In, Sc, Yb или Fe; B'' - Nb, Ta или Sb) со структурой перовскита. Собраны и проанализированы экспериментальные данные о влиянии электрического поля и композиционного упорядочения катионов B' и B'' на диэлектрические и магнитные свойства, а также о влиянии на эти свойства технологических факторов. Показано, что имеющиеся в литературе данные разрознены и часто противоречивы. Представлен также краткий обзор свойств релаксоров и сегнетоэлектриков с размытым фазовым переходом.

Во **второй** главе описаны методы изготовления образцов исследуемых соединений. Кристаллы PMN-PT и PFN выращены методом Чохральского из раствора в расплаве PbO. Кристаллы PFT и PFN-PT выращены методом массовой кристаллизации из раствора в расплаве PbO. Керамика твердых растворов $Pb_{1-x}Ba_xFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$, PMN-PT, PFT-PT и на основе $NaNbO_3$ и $BaTiO_3$ приготовлена по обычной керамической технологии с использованием метода твердофазного синтеза. Керамика соединений PMN, PMgW и $PbB'_nB''_mO_3$ (B' - In, Sc, Yb или Fe; B'' - Nb или Ta) была также получена с использованием высокоэнергетической механоактивации в планетарной мельнице АГО-2 со стальными барабанами и шарами, что позволило достичь ускорения шаров до 40g и уменьшить время синтеза с десятков часов до 10...15 минут. Керамика соединения PFS и твердых растворов PFN - xPFS были приготовлены твердофазным синтезом под высоким давлением в интервале $P = 4...6$ ГПа.

Структура полученных образцов исследована методами порошковой рентгеновской дифракции на спектрометрах ДРОН-3, ДРОН-7, а также D8-ADVANCE с линейным детектором VANTEC и камерой ТТК 450 Anton Paar для измерения температуры в области $T = 130...300$ К. Исследовались порошки, полученные измельчением керамики, что позволило исключить влияние поверхностных эффектов, напряжений и текстур, возникающих в процессе её получения. Структурные параметры рассчитывали по стандартным методикам.

Диэлектрические исследования проводили в диапазоне частот $f = 10^2...10^6$ Гц как при нагреве, так и при охлаждении со скоростью 2...3 К в минуту с помощью иммитансметра E7-20 и анализатора импеданса Wayne Kerr 6500B. В некоторых случаях использовался анализатор импеданса Novocontrol Alpha-A в диапазоне частот $f = 10...10^7$ Гц.

Пироэлектрический коэффициент γ определяли динамическим методом с использованием синусоидальной модуляции температуры на низкой частоте $f = 2...3$ Гц. Количественно пироэлектрический отклик определялся путем сравнения с эталонным образцом многокомпонентной керамики ПКР-11 на основе ЦТС с известным значением пироэлектрического коэффициента. Измерения проводились в режиме охлаждения и нагрева под полем со скоростью от 2 до 3 град/мин.

Мессбауэровские спектры измерялись с помощью мессбауэровского спектрометра MS-1104НТ (производства НИИ физики ЮФУ) в

температурном диапазоне от 12,5 до 700 К и обрабатывались с помощью программы UnivemMS.

Третья глава посвящена описанию результатов исследования сложных перовскитов-мультиферроиков, а именно PFN, PFT, PFS и твердых растворов на основе PFN. Сначала отметим, что свойства тройных 1:1 перовскитов сильно зависят от степени композиционного упорядочения. При высокой степени упорядочения они имеют неразмытый СЭ или АСЭ фазовый переход, в то время как при сильном разупорядочении наблюдаются релаксорные свойства, то есть сильно размытый максимум $\epsilon'(T)$, температура которого увеличивается с ростом частоты измерительного поля. Неоднократно проводившиеся структурные исследования PFN и PFT с помощью рентгеновской и нейтронной дифракции показали отсутствие сверхструктуры, соответствующей упорядочению. В связи с этим и PFN, и PFT традиционно считаются релаксорами. В то же время, если керамика и кристаллы PFT действительно проявляют релаксороподобные свойства, то керамика PFN с низкой проводимостью имеет очень слабо размытый максимум $\epsilon'(T)$, температура $T_{m\epsilon}$ которого практически не зависит от частоты. Еще одним противоречием является то, что в классических релаксорах максимум $\epsilon'(T)$ не связан с макроскопическим фазовым переходом. Как у PFN, так и у PFT наблюдаются весьма четкие макроскопические структурные переходы между кубической, тетрагональной и моноклинной фазами.

Следует отметить, что значительной проблемой при исследовании PFN и PFT является высокая электропроводность, в связи, с чем данные об их свойствах на момент начала нашего исследования были весьма противоречивы. Оказалось (рисунок 1), что электропроводность сильно зависит от температуры обжига. При оптимальных температурах спекания (≈ 1100 °С для PFN и ≈ 1200 °С для PFT) величина проводимости при 300 К равна $10^{-5} \dots 10^{-7}$ Ом⁻¹·см⁻¹. Наиболее эффективным способом снижения проводимости оказалось легирование атомами Li, что приводит к снижению оптимальных температур обжига до $T = 1020 \dots 1050$ °С для PFN и $1120 \dots 1150$ °С для PFT и, как следствие, к уменьшению [A29, A35] проводимости на 5-7 порядков.

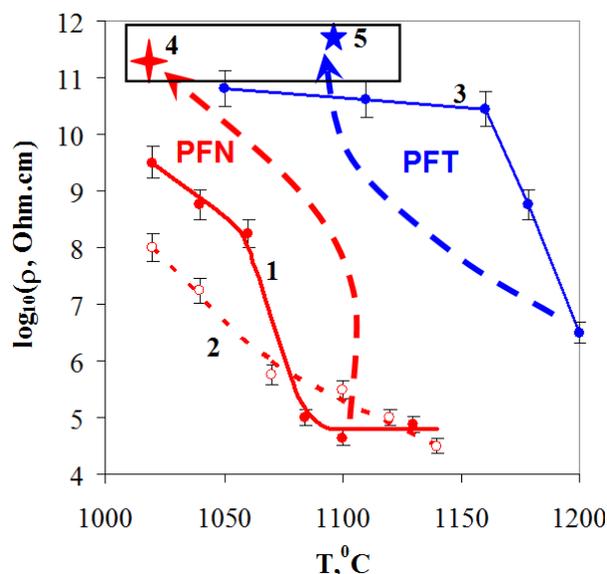


Рисунок 1 – Зависимости удельного сопротивления ρ при 300 К от температуры спекания для керамики PFN (красные символы) и PFT (синие символы): **1, 3** – одностадийное спекание смеси оксидов; **2** – спекание предварительно обожженной смеси оксидов; **4, 5** – Легированная Li керамика PFN и PFT

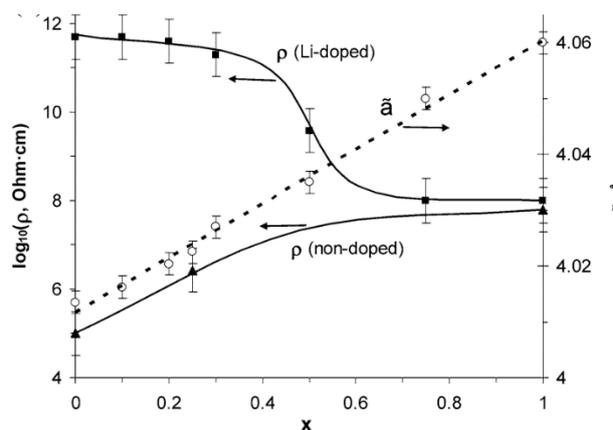


Рисунок 2 – Концентрационные зависимости усредненного параметра ячейки $\tilde{a} = V^{1/3}$ и значения удельного сопротивления ρ , измеренные при комнатной температуре для легированной Li и нелегированной керамики $(1-x)\text{PFN}-x\text{BFN}$ [A16].

Нами использовался именно этот метод. Значения удельного сопротивления ρ при комнатной температуре для $(1-x)\text{PFN}-x\text{BFN}$, легированных и нелегированных литием, сильно различаются в диапазоне $0 \leq x \leq 0,3$, в соответствии с предыдущими данными, в то время как для составов с $x \geq 0,75$, они практически одинаковы (рисунок 2). Следует отметить, что механизм влияния Li на свойства PFN до сих пор обсуждается [A16]. Хотя в некоторых работах предполагалась ограниченная растворимость Li в PFN, создается впечатление, что Li не входит в решетку PFN и PFT, так как ни параметры и симметрия ячейки, ни температуры фазовых переходов существенно не изменяются. Скорее всего, ионы Li занимают не только регулярные узлы решетки, но и междоузлия.

Образование твердых растворов внедрения согласуется с небольшим увеличением объема элементарной ячейки в PFN, легированном Li. Предполагается также, что ионы лития могут располагаться в плоскостях кристаллографического сдвига, которые наблюдались во многих ниобатах, включая PFN, NaNbO_3 и другие компоненты. Еще одной причиной снижения проводимости PFN при легировании Li может быть подавление образования

пирохлорной фазы. Наличие даже небольшого количества этой фазы, по-видимому, способствует восстановлению керамики PFN в процессе её спекания за счет образования пирохлорной фазы, аналогично керамике BaTiO_3 , устойчивость которой к восстановлению во многом зависит от количества вторичной фазы $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$.

Из сравнения диэлектрических свойств нелегированной и легированной литием керамики PFN (рисунок 3, а и б) видно [A54], что в нелегированной керамике максимум проявляется только на высоких частотах, и он сильно размыт. Легирование позволяет получить узкий максимум, однако температура Кюри - Вейсса больше $T_{\text{мэ}}$, что является признаком размытого фазового перехода. Нам удалось измерить зависимость $\epsilon'(T)$ монокристалла PFN [A54]. Так как эти кристаллы имеют высокую проводимость, зависимость $\epsilon(T)$ маскируется релаксацией носителей заряда и барьерными эффектами на электродах. Используя омические контакты из сплава InGa, а также оптимальный диапазон частот, нам удалось устранить паразитные эффекты.

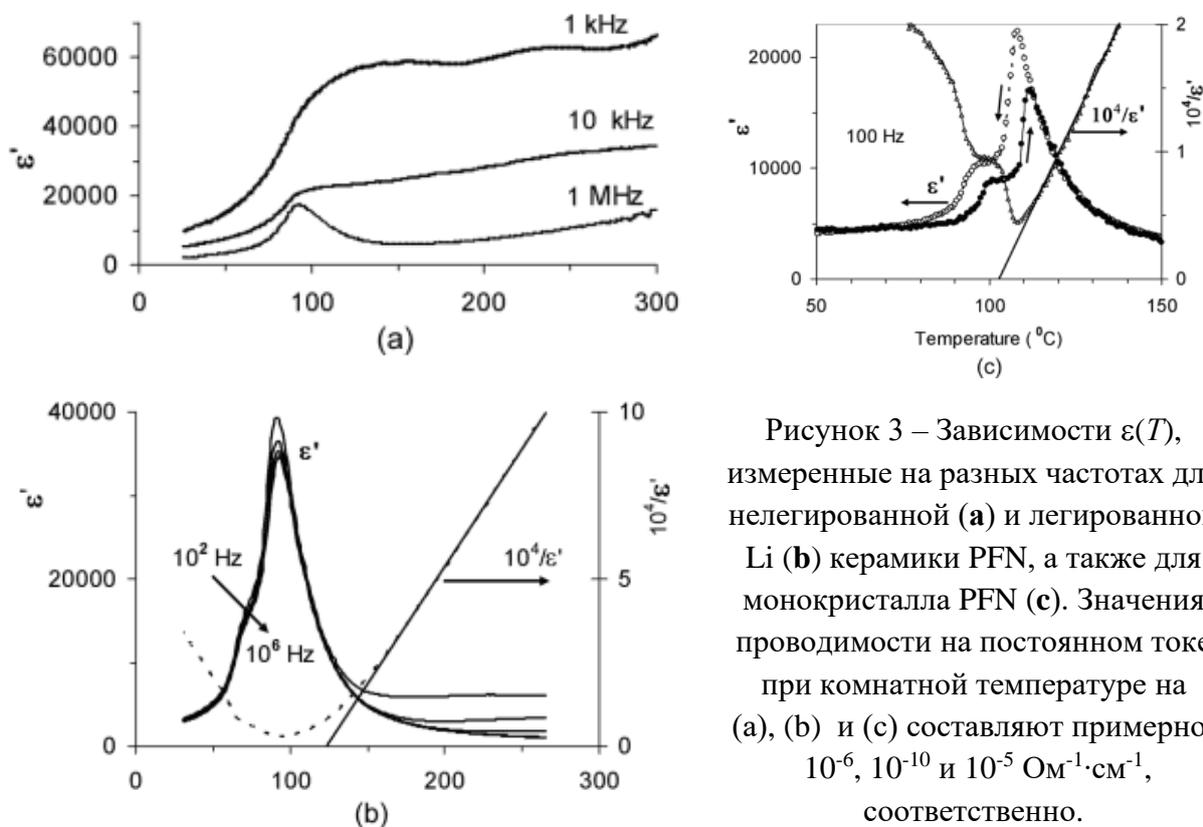


Рисунок 3 – Зависимости $\epsilon(T)$, измеренные на разных частотах для нелегированной (а) и легированной Li (б) керамики PFN, а также для монокристалла PFN (с). Значения проводимости на постоянном токе при комнатной температуре на (а), (б) и (с) составляют примерно: 10^{-6} , 10^{-10} и $10^{-5} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$, соответственно.

Максимум $\epsilon'(T)$ кристалла PFN практически не размыт (см. рисунок 3, с), закон Кюри - Вейсса выполняется почти сразу выше $T_{\text{мэ}}$ и температура Кюри-Вейсса меньше $T_{\text{мэ}}$, как и должно быть в сегнетоэлектриках с четким фазовым

переходом. В пользу нерелаксорной природы PFN свидетельствует также наличие в нем сегнетоэлектрических доменов [A26].

Внимательный анализ диэлектрических свойств релаксорной керамики PFT также показал много необычного. Частотный сдвиг $T_{m\epsilon}$ хорошо описывается соотношением Фогеля–Фулчера и температура Фогеля–Фулчера примерно соответствует (рисунок 4) температуре перехода в моноклинную фазу (см. рисунок 4). Энергия активация в законе Фогеля–Фулчера $E_a = 0,018$ эВ [A40] близка к соответствующим значениям для так называемых «слабых» релаксоров, например $\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ (0,013 эВ [A31, A85]). Однако, температура максимума $\epsilon(T)$ находится примерно в середине интервала тетрагональной фазы, а не в кубической фазе как у «слабых» релаксоров, испытывающих спонтанный фазовый переход в СЭ состояние.

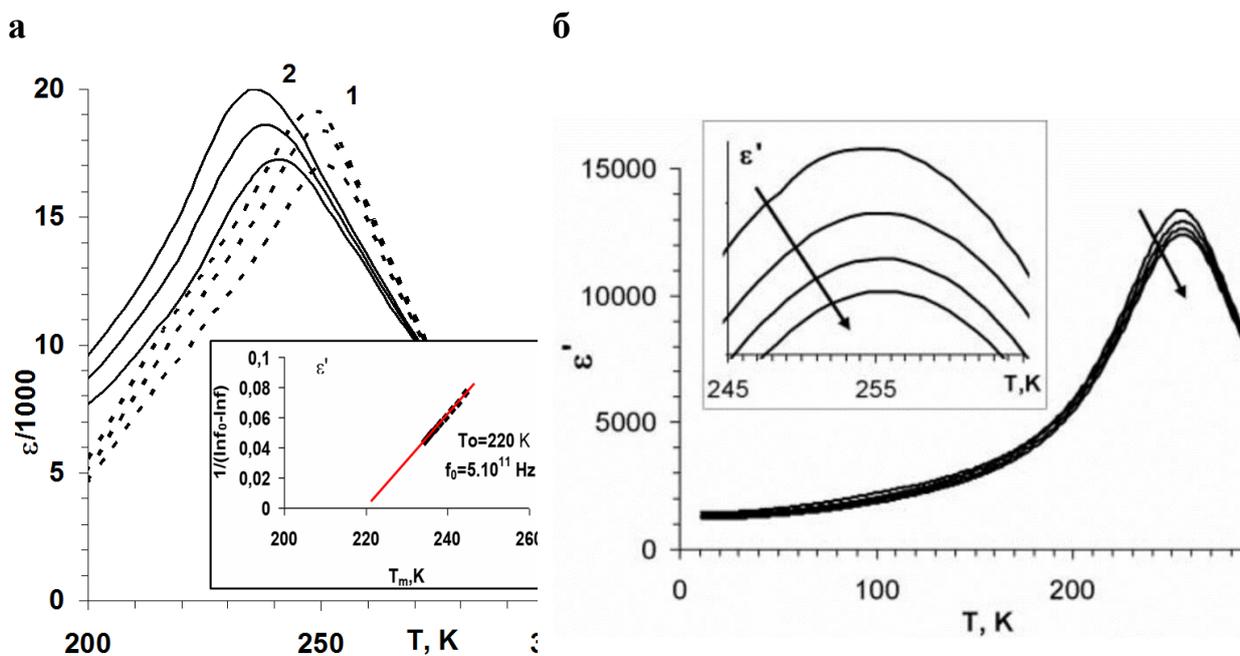


Рисунок 4 –Зависимости $\epsilon'(T)$, измеренные на частотах $10^3 \dots 10^5$ Гц для кристалла PFT, выращенного раствор-расплавным методом при скорости охлаждения $\approx 5^\circ\text{C}/\text{ч}$. (1) и легированной Li керамики PFT, полученной обычным обжигом (2) [A81], а на вставке показана зависимость $T_{m\epsilon}$ керамики от частоты в координатах, иллюстрирующих выполнение соотношения Фогеля–Фулчера (а).

Зависимости $\epsilon'(T)$, измеренные на частотах $10^3 \dots 10^6$ Гц для легированной Li керамики PFT, полученной с использованием высокоэнергетического механосинтеза [A41] (б).

Температурные зависимости пиротока и пьезомодуля PFT радикально отличаются от таковых для релаксоров. Если в релаксорах они уменьшаются практически до нуля выше температуры Фогеля–Фулчера [A66, A67, A77], то

у PFT существенная пиро и пьезоактивность наблюдается (рисунок 5) не только в моноклинной фазе, но и практически по всей тетрагональной фазе [A9, A40]. В этом смысле PFT аналогичен обычным сегнетоэлектрикам, например, кристаллам PMN -хРТ с $x \geq 0,2$ или PFN [A66, A78].

В связи с этим мы провели анализ диэлектрических свойств образцов PFT, полученных разными методами. Выяснилось (см. рисунок 4), что релаксороподобные свойства наблюдаются в керамике PFT, полученной обычным обжигом, и в кристаллах, выращенных при скорости охлаждения порядка 5 град/час.

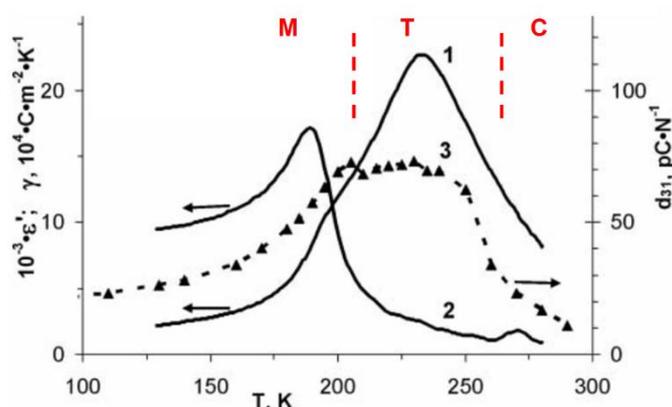


Рисунок 5 – Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ (1), динамического пирокоэффициента γ (2) и пьезомодуля d_{31} (3) легированной Li керамики PFT и полученной обычным обжигом [A40].

В то же время у керамики, полученной с помощью высокоэнергетического механосинтеза, а также в кристаллах, выращенных при очень малой скорости охлаждения (не более 1 град/час) [12], частотного сдвига T_{me} не наблюдается, как и в PFN, что мы связываем с изменением степени локального композиционного упорядочения (это предположение будет подробно рассмотрено далее, в главе 6). Полученные результаты позволили сформулировать **первое** научное положение, выносимое на защиту.

Мы также исследовали свойства нового высокоупорядоченного мультиферроика - ферростибиата свинца $PbFe_{1/2}Sb_{1/2}O_3$ (PFS), который может быть получен в структуре перовскита только с помощью синтеза под высоким (≈ 6 ГПа) давлением [A37, A46, A49]. Диэлектрические измерения образцов PFS, имеющих степень упорядочения порядка 90 %, показали наличие размытого максимума $\epsilon'(T)$ в области $T = 210$ К, температура которого слабо зависит (рисунок 6) от частоты. Ниже T_{me} наблюдались петли

диэлектрического гистерезиса с хорошим насыщением. Наиболее интересным свойством PFS явилось наличие очень высокого релаксационного максимума магнитной восприимчивости χ при $T \approx 150$ К. Его высота в слабых полях примерно на порядок, а температура на 100...150 К выше, по сравнению с аналогичными максимумами в неупорядоченных перовскитах PFN и PFT. Частотный сдвиг максимума $\chi'(T)$ хорошо описывается законом Фогеля – Фулчера, с параметрами $T_0=130$ К, энергией активации 0,04 эВ и частотой попыток преодоления барьера $f_0 \approx 2,5 \cdot 10^{10}$ Гц.

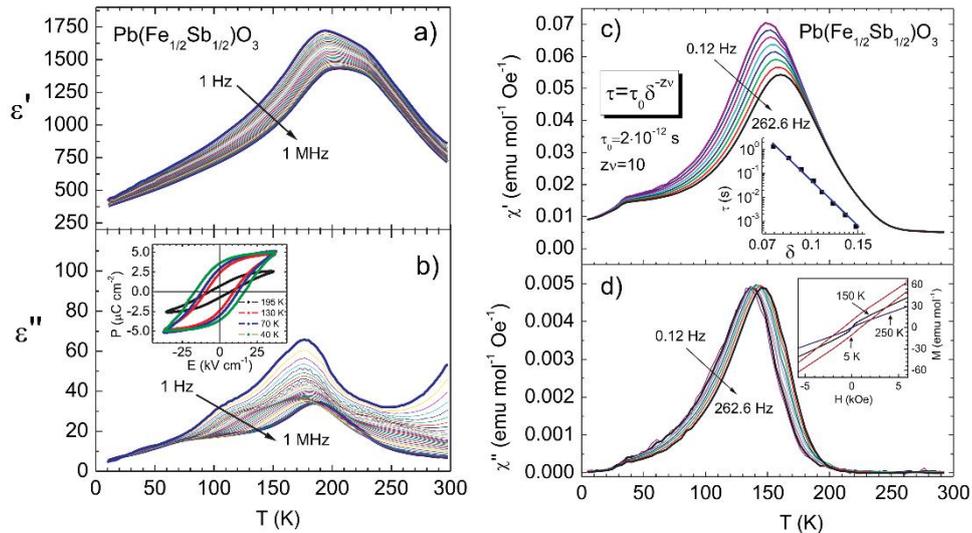


Рисунок 6 – Температурные зависимости действительной ϵ' (a) и мнимой ϵ'' (b) частей диэлектрической проницаемости, а также действительной χ' (c) и мнимой χ'' (d) частей магнитной восприимчивости образца $\text{PbFe}_{1/2}\text{Sb}_{1/2}\text{O}_3$ со степенью упорядочения $S \approx 0,85$, измеренные в ходе нагревания на различных частотах по [A46]. Вставки на панелях (b) и (d) показывают петли гистерезиса $P(E)$ и $M(H)$ этого образца, измеренные при различных температурах.

Высота и температура максимума $\chi'(T)$ сильно зависят (рисунок 7) от напряженности магнитного поля H . Для сравнения на этом рисунке приведена также зависимость $\chi'(T)$ для PFN. По данным магнитных измерений для PFS построена (рисунок 8) фазовая диаграмма температура-напряженность H магнитного поля. Эта диаграмма интересна тем, что она хорошо описывается выражением де Алмейда–Толлеса в уникально широком диапазоне температур 140 К. Для сравнения, у PFN этот диапазон не превышает 15 К [13]. Предложена модель магнитных состояний в PFS [A46]. В слабых магнитных полях в ходе охлаждения при температурах порядка 250 К возникают гигантские суперспины, обусловленные, что весьма необычно, антиферромагнитным взаимодействием. Показано, что эти суперспины

вполне могут обуславливать сильную высокотемпературную магнитную релаксацию, пока температура не опускается примерно до 150 К. Ниже этой температуры происходит переход в фазу суперспинового стекла. При дальнейшем охлаждении PFS переходит в антиферромагнитную фазу, сосуществующую с фазой суперспинового стекла.

Полученные результаты позволили сформулировать **второе** научное положение, выносимое на защиту.

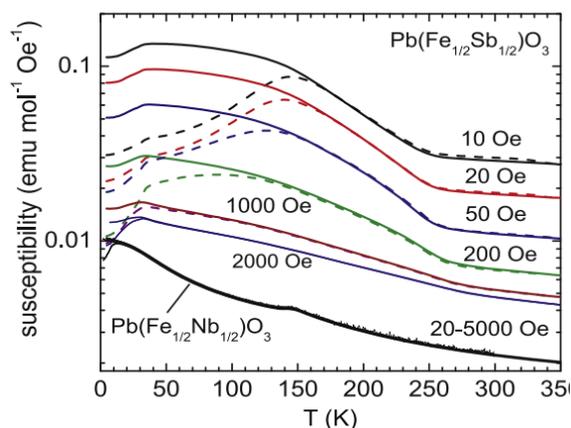


Рисунок 7 – Температурные зависимости ZFC (штриховые линии) и FC (сплошные линии) магнитной восприимчивости PFS при H от 10 до 2000 Э. Для сравнения нижняя группа линий показывают зависимости $\chi'(T)$ PFN при $H = 20 \dots 5000$ Э в режиме FC: (насыщаются при низких температурах) и ZFC (имеют максимум при $T=12$ К) по работе [A46]

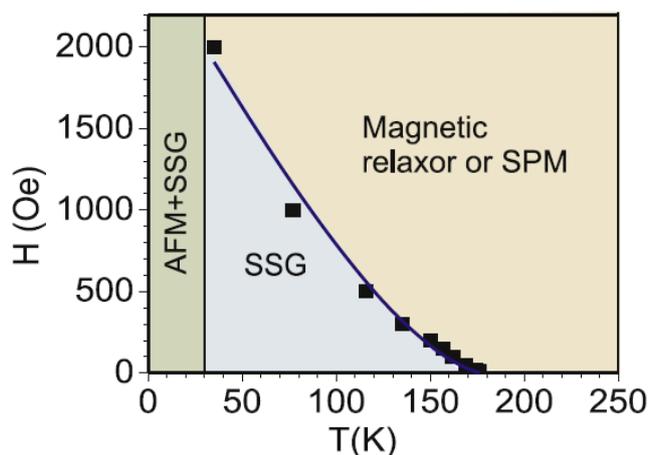


Рисунок 8 – Фазовая T, H -диаграмма для PFS со степенью упорядочения $S \approx 0,85$. Фазовая граница между суперпарамагнитной (SPM) фазой и фазой суперспинового стекла (SSG) хорошо описывается формулой де Алмейда- Толлеса (черная линия). Ниже 30 К PFS переходит в антиферромагнитную (AFM) фазу, сосуществующую с фазой суперспинового стекла [A46].

Тройной перовскит $\text{BaFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ (BFN) является перспективным бессвинцовым материалом для низкочастотных конденсаторов, так как он проявляет гигантский диэлектрический отклик на низких частотах [14, 15]. BFN часто считают сегнетоэлектриком-релаксором из-за очень высокого и частотно-зависимого максимума $\varepsilon'(T)$, наблюдавшегося в некоторых работах [14]. Однако в других работах BFN считается параэлектрическим, а его гигантский диэлектрический отклик объясняется поляризацией Максвелла–Вагнера, релаксацией электронов, захваченных на кислородные вакансии или перескоками поляронов [15].

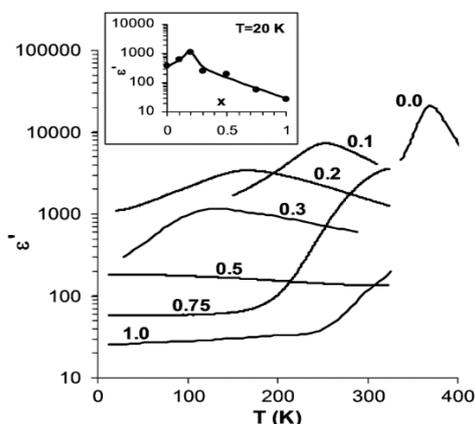


Рисунок 9 – Зависимости $\epsilon''(T)$, измеренные на частоте 1 МГц для керамики $(1-x)\text{PFN}-x\text{BFN}$, легированной Li. На вставке показана зависимость $\epsilon''(x)$ при 20 К по [A16].

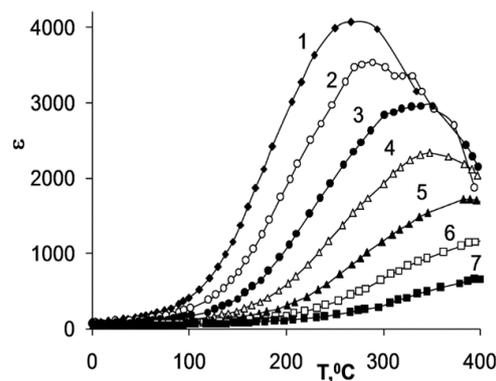


Рисунок 10 – Зависимости $\epsilon''(T)$ для керамики BFN, спеченной при 1200 °С, измеренные на частотах: 0.1 (1), 0.3 (2); 1 (3); 3 (4); 10 (5); 30 (6); 100 (7) кГц [A67].

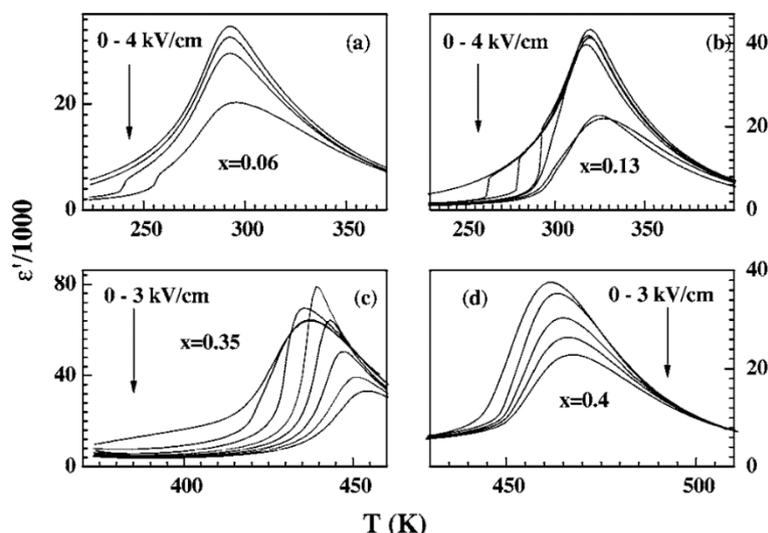
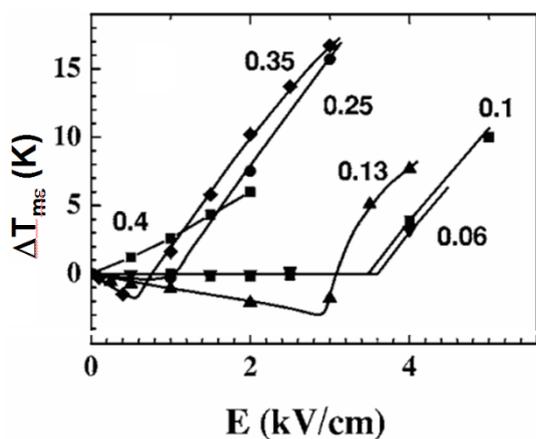


Рисунок 11 – Зависимости $\epsilon''(T)$ измеренные на частоте 1 кГц в режиме охлаждения под полем-FC, для (001) - ориентированных кристаллов $\text{PMN}-x\text{PT}$ при различных значениях напряженности постоянного электрического поля E : $x = 0.06$ и $E = 0, 1, 2, 4$ кВ/см (a); $x = 0.13$ и $E = 0, 0.25, 0.5, 1, 2, 3.5, 4$ (b); $x = 0.35$ и $E = 0, 0.1, 1, 1.5, 2, 2.5, 3$ (c) и $x = 0.4$ и $E = 0, 0.5, 1, 1.5, 2$ (d) по [A81].

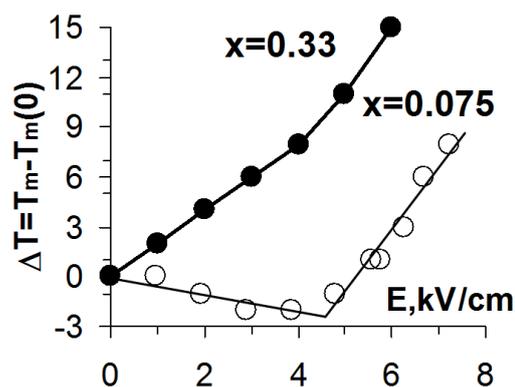
В связи с противоречивостью литературных данных нами были исследованы диэлектрические свойства BFN и твердых растворов $(1-x)\text{PFN}-x\text{BFN}$ в широком интервале температур и частот [A16, A67]. На зависимостях $\epsilon''(T)$ (рисунок 9), измеренных на частоте 1 МГц для керамики твердых растворов $(1-x)\text{PFN}-x\text{BFN}$, легированных литием [A16], видно, что зависимости $\epsilon''(T)$ составов $(1-x)\text{PFN}-x\text{BFN}$ изменяются с увеличением x от относительно

резких частотно-независимых максимумов, характерных для обычных сегнетоэлектриков при $x=0$, до размытых и частотно-зависимых максимумов, характерных для релаксоров ($0,1 \leq x \leq 0,3$), затем к $\epsilon'(T)$, имеющим область насыщения при низких температурах, характерную для несобственных сегнетоэлектриков [12, А70] при $x=0,5$ и, наконец, к ступенчатым частотно-зависимым кривым $\epsilon'(T)$, типичным для диэлектриков с релаксационной поляризацией [15]. Значение ϵ' ВFN при 20 К, измеренное при самой высокой из используемых частот $f = 1$ МГц, на которой внешние вклады в диэлектрический отклик из-за переноса зарядов считаются незначительными, не превышает 30. Такое низкое значение ϵ' , а также характер эволюции диэлектрических свойств в системе $(1-x)$ PFN- x ВFN подразумевает, что ВFN является параэлектриком, а не сегнетоэлектриком - релаксором и его гигантские значения ϵ' обусловлены внешними механизмами, например, поляризацией Максвелла – Вагнера.

Четвертая глава посвящена исследованию влияния постоянного электрического поля на диэлектрические, пьезоэлектрические и пироэлектрические свойства сложных перовскитов [А56, А57, А66, А83]. На зависимостях $\epsilon'(T)$ кристаллов PMN- x РТ ориентации [001] (рисунок 11) при различных значениях напряженности E постоянного электрического поля [А81] видно, что температура $T_{m\epsilon}$ максимума $\epsilon'(T)$ изменяется при приложении поля. Ступенька на зависимости $\epsilon'(T)$ соответствует индуцированному фазовому переходу из релаксорной в СЭ фазу. На зависимостях разности температур максимумов $\epsilon'(T)$ под полем и без поля, $\Delta T_{m\epsilon} = T_{m\epsilon}(E) - T_{m\epsilon}(E=0)$, от напряженности приложенного электрического поля для кристаллов и керамики PMN- x РТ с разным содержанием титана (рисунок 12, а) видно, что характерное для обычных СЭ увеличение $T_{m\epsilon}$ с увеличением поля [1] в кристаллах наблюдается только для состава с $x=0,4$, у которого релаксорные свойства отсутствуют. У остальных концентраций увеличение $T_{m\epsilon}$ с увеличением E начинается выше некоторого порогового значения. Для керамики PMN- x РТ зависимость $T_{m\epsilon}(E)$ имеет аналогичный вид. Отметим, что до начала нашей работы на пороговую зависимость $T_{m\epsilon}(E)$ в перовскитах внимания не обращалось, за исключением работ Бикяшева Э. А. по керамике PMN- x РТ [6].



(a)

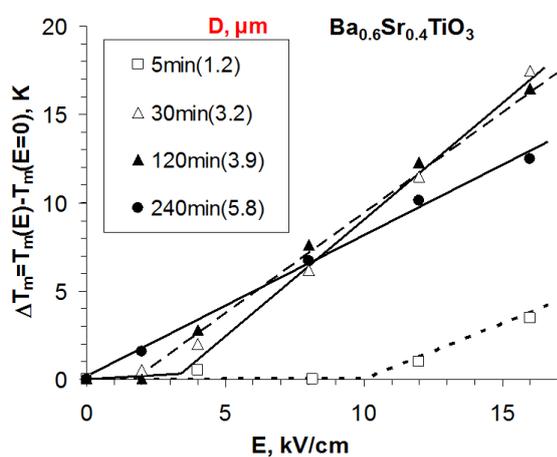


(б)

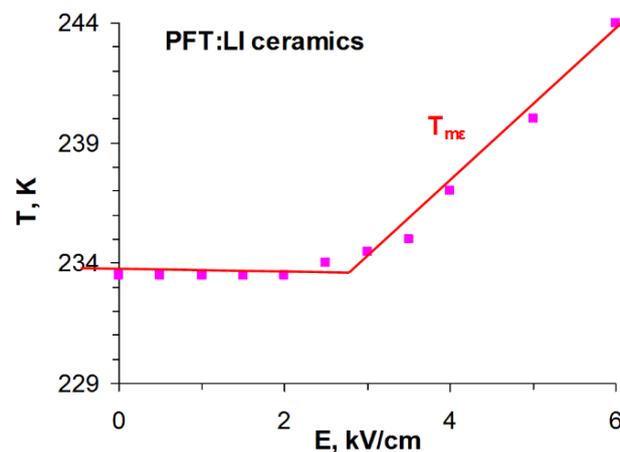
Рисунок 12 – Зависимость разности $\Delta T_{m\varepsilon} = T_{m\varepsilon}(E) - T_{m\varepsilon}(E=0)$ от напряженности постоянного электрического поля E для (001) ориентированных кристаллов (а) и керамики (б) PMN-хРТ [А65, А81].

Числа у кривых соответствуют значениям x . Частота измерений 1 кГц.

Позже нами пороговая зависимость $T_{m\varepsilon}$ от поля была обнаружена (рисунок 13) у большого числа как релаксоров, так и СЭ с размытым фазовым переходом [А55, А56, А57, А65]. Пороговый характер зависимости $T_{m\varepsilon}(E)$ качественно может быть объяснен наличием в релаксорах и СЭ с размытым фазовым переходом внутренних случайных электрических полей.



(a)



(б)

Рисунок 13 – Полевые зависимости $\Delta T_{m\varepsilon} = T_{m\varepsilon}(E) - T_{m\varepsilon}(E=0)$ и $T_{m\varepsilon}(E)$ для керамики СЭ с размытым фазовым переходом $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ (а) и СЭ-релаксора PFT легированного Li [А39, А56] (б)

В таких объектах внешнее электрическое поле будет эффективно влиять на T_m лишь выше некоторого порогового значения, приблизительно соответствующего среднему значению случайного поля. Такой вывод

согласуется с результатами модельных расчетов Дороговцева С. Н. [16] для систем с размытым фазовым переходом.

Через год после выхода нашей статьи о пороговом характере зависимости $T_{m\epsilon}(E)$ [A81] появилась статья Р. Блинца с соавторами, в которой показано, что гигантская пьезочувствительность в кристаллах ориентации (111) 0,7PMN-0,3РТ, то есть близких к морфотропной области, имеет критическую природу [17]. На фазовой x, E, T -диаграмме системы PMN-хРТ имеется линия критических точек, и составы из морфотропной области приближаются к этой линии. Следует отметить, что критическая точка является так называемой конечной - аналогом критического состояния в системе жидкость – пар. Сравнение зависимости пьезомодуля $d_{31}(E)$ из работы [17] с нашими зависимостями $T_{m\epsilon}(E)$ кристаллов PMN-РТ [A81] показывает, что критическое поле зависимости $d_{31}(E)$ близко к пороговому полю $T_{m\epsilon}(E)$ кристаллов близкого состава.

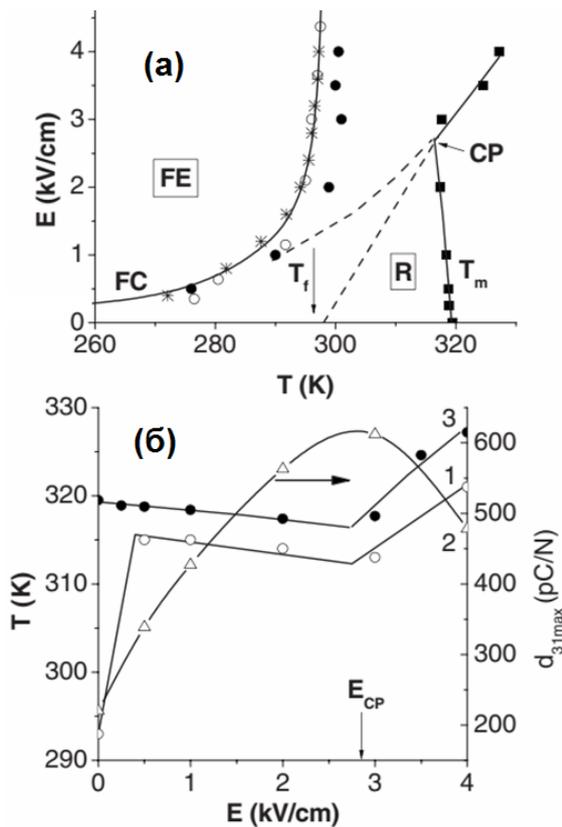


Рисунок 14 – Фазовая E, T -диаграмма для кристалла PMN-0,13РТ ориентации (001), построенная по данным исследований ϵ' (черные символы), оптического пропускания (белые кружки) и упругой податливости (звездочки) (а) и зависимости температуры максимума d_{31} (1), максимального значения d_{31} (2) и $T_{m\epsilon}$ (3) от напряженности поля E (б). Стрелками показаны значения E , соответствующие критической точке (CP). T_f - температура Фогеля – Фулчера [А66, А76].

Через год нами было показано, что критическая зависимость пьезоотклика наблюдается и для релаксорных кристаллов PMN-хРТ, далеких от морфотропной области [А66, А76]. Было также подтверждено (рисунок 14)

совпадение критического поля, определенного по зависимости $d_{31}(E)$, с пороговым полем для $T_{m\epsilon}(E)$.

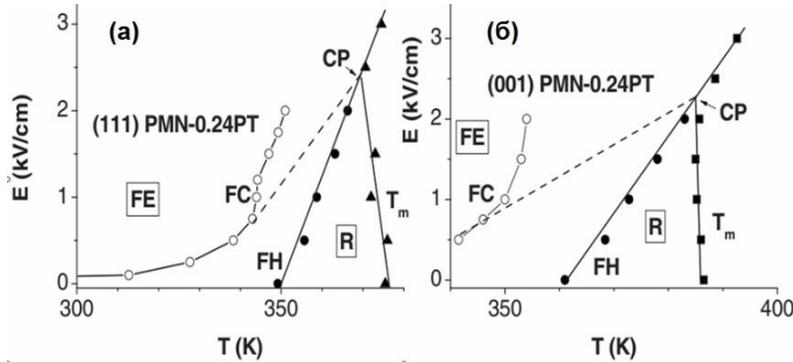


Рисунок 15 – Фазовые E - T диаграммы для кристаллов PMN-0,24PT разной ориентации, построенные по данным исследований диэлектрической проницаемости [A77].

Кроме того, Р. Блинц с соавторами считали, что критическое поведение характерно для кристаллов с ориентацией (111), а мы его наблюдали в кристаллах с ориентацией (001). Позже Р. Блинц с соавторами [17] расширили свою модель, включив в неё кристаллы разной ориентации и с разными значениями x . Нами установлено, что характерной особенностью фазовых E, T -диаграмм релаксоров является наличие квазивертикальной линии в области температуры Фогеля - Фулчера (рисунок 14, а и рисунок 15).

Полученные результаты позволили сформулировать **третье** научное положение, выносимое на защиту.

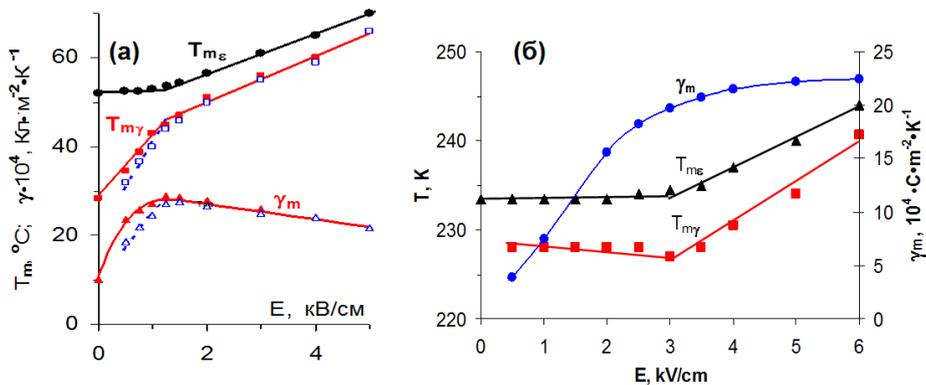


Рисунок 16 – Полевые зависимости температуры $T_{m\gamma}$ максимума $\gamma(E)$, температуры $T_{m\epsilon}$ максимума $\epsilon'(T)$ и максимального γ_m значения γ , измеренные в режимах нагрева под полем FH (сплошные символы) и охлаждения под полем FC (незакрашенные символы) для кристалла СЭ-релаксора $\text{Sr}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN-75) (а) и керамики PFT, легированной Li (б) по нашим работам [A55, A39].

Помимо критической зависимости пьезоэлектрических свойств от E , в релаксорах наблюдается критическая зависимость максимальной величины пироэлектрического коэффициента γ от E (рисунок 16), причем величина

критического поля для пирокоэффициента примерно соответствует излому или минимуму зависимости $T_{m\varepsilon}(E)$. У сегнетоэлектриков с размытым фазовым переходом зависимость $\gamma(E)$ максимума не имеет, а испытывает насыщение [A39, A55, A65, A71].

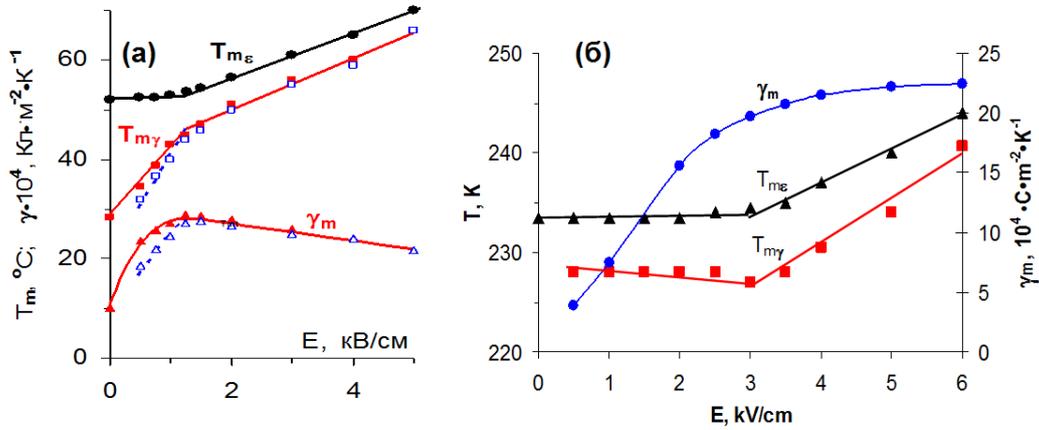


Рисунок 16 – Полевые зависимости температуры $T_{m\gamma}$ максимума $\gamma(E)$, температуры $T_{m\varepsilon}$ максимума $\varepsilon'(T)$ и максимального γ_m значения γ , измеренные в режимах нагрева под полем FH (сплошные символы) и охлаждения под полем FC (незакрашенные символы) для кристалла СЭ-релаксора $\text{Sr}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN-75) (а) и керамики PFT, легированной Li (б) [A55, A39].

Полученные результаты позволили сформулировать **четвертое** научное положение, выносимое на защиту.

Кроме того, нами были исследованы эффекты, обусловленные магнитоэлектрическим (МЕ) взаимодействием в кристаллах и керамике PFN, PFT и твердых растворов $(1-x)\text{PFN}-x\text{PT}$ [A24, A28, A32]. Были обнаружены аномалии как напряжения магнитоэлектрического эффекта, так и СЭ свойств (обратной диэлектрической проницаемости, коэрцитивного поля, спонтанной поляризации) в области АФМ фазового перехода, а также магнитоэлектрического эффекта в области СЭ-ПЭ фазового перехода (рисунки 17 и 18). Помимо измерений диэлектрической проницаемости и намагниченности, для исследования фазовых переходов в ОСП типа $\text{Rb}B'_nB''_m\text{O}_3$ нами также использовались измерения температурной зависимости интенсивности $I_{2\omega}$ генерации второй оптической гармоники (ГВГ), которая определяется усредненной величиной поляризации $\langle P^2_{\text{loc}} \rangle$ в локальных областях в объеме кристалла [A1, A13, A51].

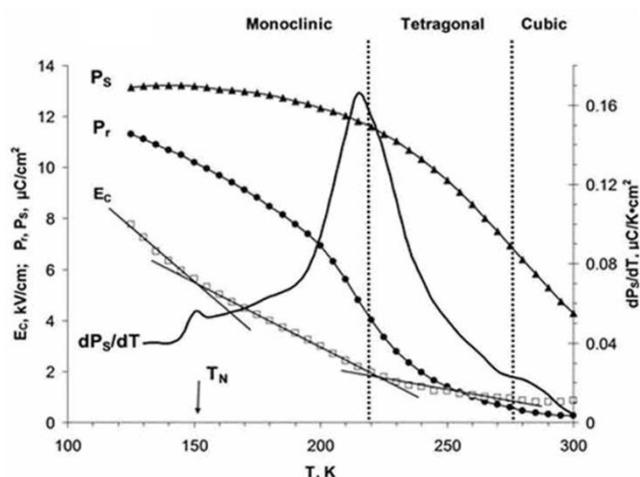


Рисунок 17.– Температурные зависимости спонтанной P_s и остаточной P_r поляризации, коэрцитивного поля E_c и производной dP_s/dT керамики PFT, полученной методом механоактивации и легированной Li. T_N – температура Нееля [A28].

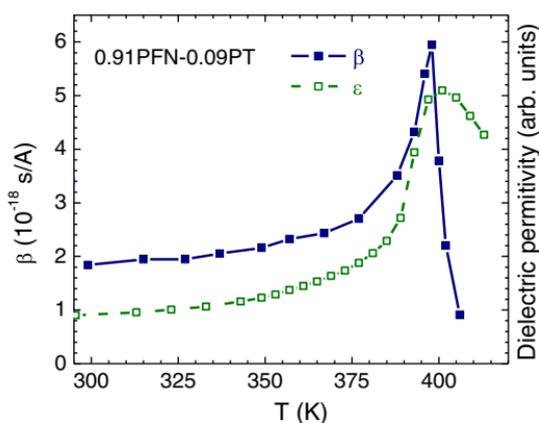


Рисунок 18.– Температурные зависимости парамагнитоэлектрического коэффициента β (сплошная линия) и диэлектрической проницаемости (пунктирная линия) для керамики твердого раствора 0.91PFN-0,09PT [A32].

Было обнаружено, что на зависимости $I_{2\omega}(T)$ кристалла $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ имеются аномалии, температуры которых соответствуют особым температурам релаксоров: Бернса T_{Burns} , Фогеля – Фулчера T_{VF} и так называемой промежуточной температуре T^* , ниже которой полярные нанодомены начинают взаимодействовать [A49]. На примере PFN и BaTiO_3 показано, что подобные аномалии и особые температуры, обусловленные наличием полярных нанодоменов, наблюдаются и в обычных СЭ с четким ФП [A1, A51]. В мультиферроике PFN аномалии $I_{2\omega}(T)$ наблюдаются также в области температуры Нееля и в районе температур $T = 220 \dots 250$ К, где ранее наблюдались аномалии параметров рамановского спектра [A48].

Пятая глава посвящена описанию результатов исследования диэлектрической управляемости сложных перовскитов. Электрическое поле сильно влияет (см. рисунок 11 и рисунок 19, а), а не только на температуру $T_{m\epsilon}$, но и на высоту максимума $\epsilon'(T)$. В связи с этим нами была исследована такая важная для практики величина, как диэлектрическая управляемость [A56].

Величина управляемости характеризуется коэффициентом $n = \frac{\varepsilon(E=0) - \varepsilon(E)}{\varepsilon(E=0)}$.

Для релаксорных составов зависимость $n(T)$ имеет два максимума (рисунок 19, б). Один более высокий, который соответствует индуцированию СЭ фазы и второй - более низкий. С ростом напряженности поля E величина второго максимума растет намного больше, чем у первого. Для практических применений интерес представляет именно второй максимум, поскольку величина первого меняется при многократном воздействии поля. На зависимостях температур максимумов $\varepsilon'(T)$ и $n(T)$ в зависимости от поля (рисунок 19, а) видно, что при достаточно сильных полях температура максимума управляемости T_{mn} ниже, чем температура $T_{m\varepsilon}$ максимума $\varepsilon'(T)$, и эта разность увеличивается с ростом поля. Формально соотношение между T_{mn} и $T_{m\varepsilon}$ следует из определения диэлектрической управляемости, которое можно записать в виде $n = 1 - \frac{\varepsilon(E \neq 0)}{\varepsilon(E = 0)}$, то есть как числитель, так и знаменатель зависят от температуры, и оба имеют температурный максимум.

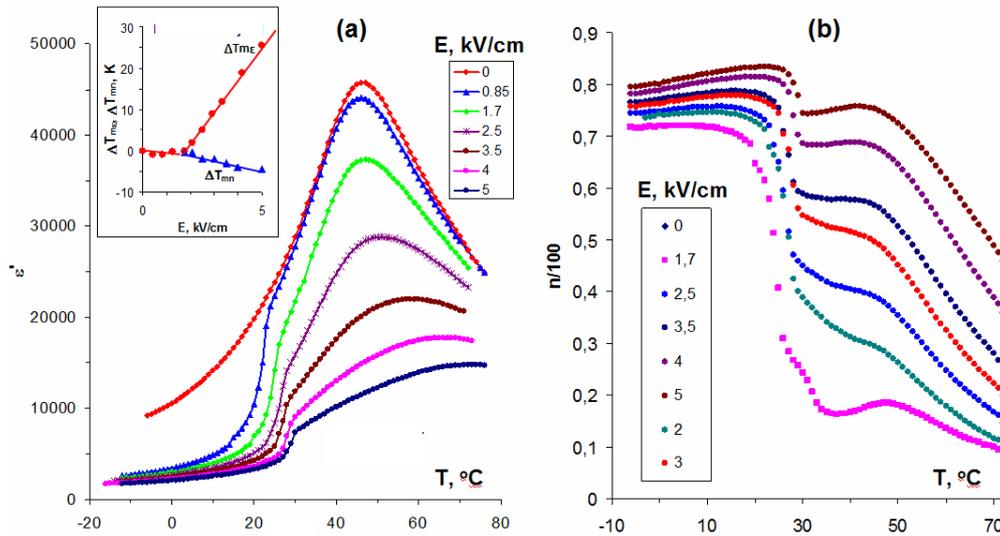
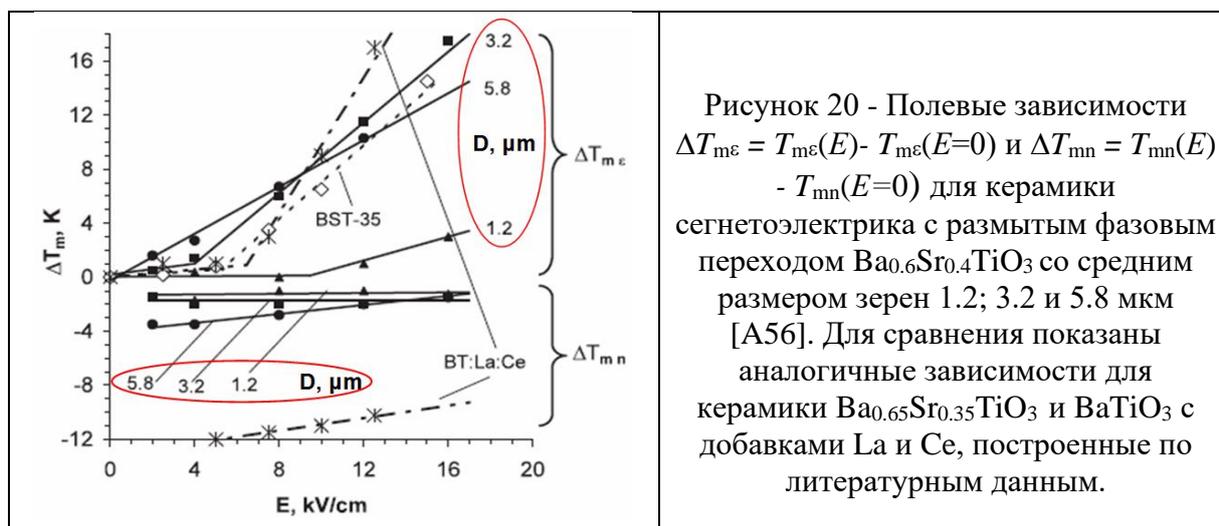


Рисунок 19 – Зависимости $\varepsilon'(T)$ (а) и $n(T)$ (б) кристалла СЭ-релаксора PMN-0,13PT ориентации (001), измеренные в режиме ФН при различных значениях напряженности смещающего поля E .

На вставке панели (а) показаны полевые зависимости $\Delta T_{m\varepsilon} = T_{m\varepsilon}(E) - T_{m\varepsilon}(E=0)$ и $\Delta T_{mn} = T_{mn}(E) - T_{mn}(E=0)$. Управляемость максимальна при $T_{m\varepsilon}(E=0)$, но уменьшается при увеличении $\varepsilon(E)$.



Вот почему $T_{m\varepsilon}(E=0)$, в основном, определяет положение максимума n , а это означает, что T_{mn} практически не зависит от E , в отличие от $T_{m\varepsilon}$ при $E \neq 0$. Подтверждают сделанные заключения полевые зависимости T_{mn} и $T_{m\varepsilon}$ керамики $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ с размытым фазовым переходом (рисунок 20), которая широко применяется в качестве материала для устройств, использующих диэлектрическую управляемость.

Анализ данных, представленных на рисунках 19 и 20, а также аналогичных данных для нескольких релаксоров и СЭ с размытым фазовым переходом позволил сформулировать **пятое** научное положение, выносимое на защиту.

Шестая глава посвящена описанию результатов исследования влияния композиционного упорядочения на свойства сложных перовскитов. Из нескольких известных методов управления степенью дальнего порядка S : длительного высокотемпературного отжига, введения добавок Li_2CO_3 , создающих жидкую фазу при спекании керамики, подбора условий кристаллизации, механоактивации [7, 14, A7, A10, A36, A83], мы использовали сравнительно новый последний метод. Ранее было установлено, что механоактивация стимулирует разупорядочение PST [5]. Новизной здесь является также то, что благодаря сотрудничеству с Институтом механохимии СО РАН использовалась не обычная, а высокоэнергетическая механоактивация.

Наши эксперименты показали, что использование для механосинтеза высокоэнергетической планетарно-центробежной мельницы-активатора АГО-

2, имеющей скорость вращения диска 890 об/мин и барабанов -1390 об/мин, позволяет сократить время, необходимое для синтеза всех исследованных соединений до 10...20 мин вместо 20...30 часов в случае использования промышленных планетарных шаровых мельниц. Этот результат хорошо согласуется с недавно установленной корреляцией между скоростью вращения диска планетарной мельницы и временем механоактивации, необходимым для синтеза сложных перовскитов при комнатной температуре [19].

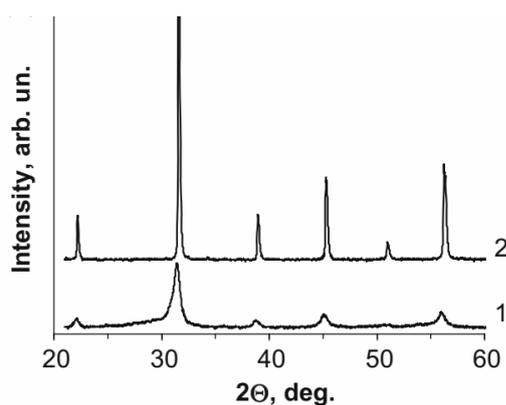


Рисунок 21 –Рентгенограммы PFT сразу после механо-активации в течение 15 минут (1) и после отжига при 800 °С в течение 2 часов (2) [A14].

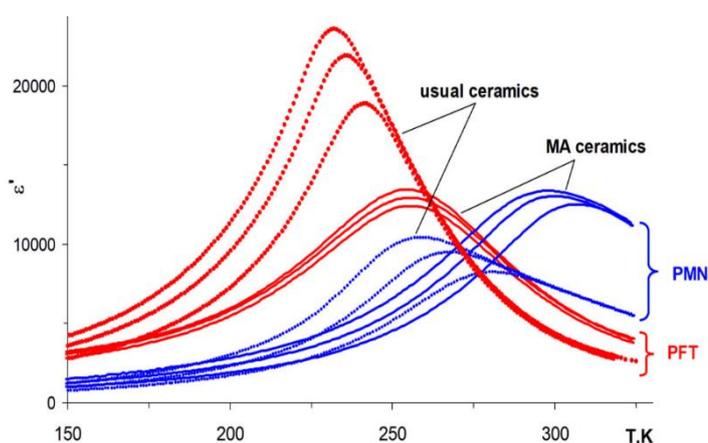


Рисунок 22 –Зависимости $\epsilon'(T)$, измеренные на частотах 10^2 , 10^4 и 10^6 Гц, для керамики PFT и PMN, спеченных из порошков, полученных обычным твердофазным методом (точки) и механоактивацией смеси исходных оксидов (сплошные линии) [A21].

В качестве примера на рисунке 21 показана рентгенограмма PFT непосредственно после механоактивации в течение 15 минут, на которой видно, что образовалась практически чистая структура перовскита. Небольшое повышение фона перед отражением (100) может быть связано с наличием непрореагировавших компонентов, а уширение линий – с малым размером частиц, который составляет 10...20 нм, как по данным просвечивающей электронной микроскопии, так и по оценке среднего размера областей когерентного рассеяния. Последующий отжиг при более высокой температуре приводит к сужению линий и исчезновению наплыва. Средний размер областей когерентного рассеяния при этом увеличивается до 40...50 нм.

Как уже отмечалось, механоактивация может влиять на степень упорядочения ионов в сложных перовскитах. Поэтому вначале остановимся на перовскитах, которые считаются разупорядоченными. Керамика PFN,

полученная с помощью механоактивации, ничем особенным не выделялась, кроме, может быть, несколько более размытого максимума $\varepsilon'(T)$.

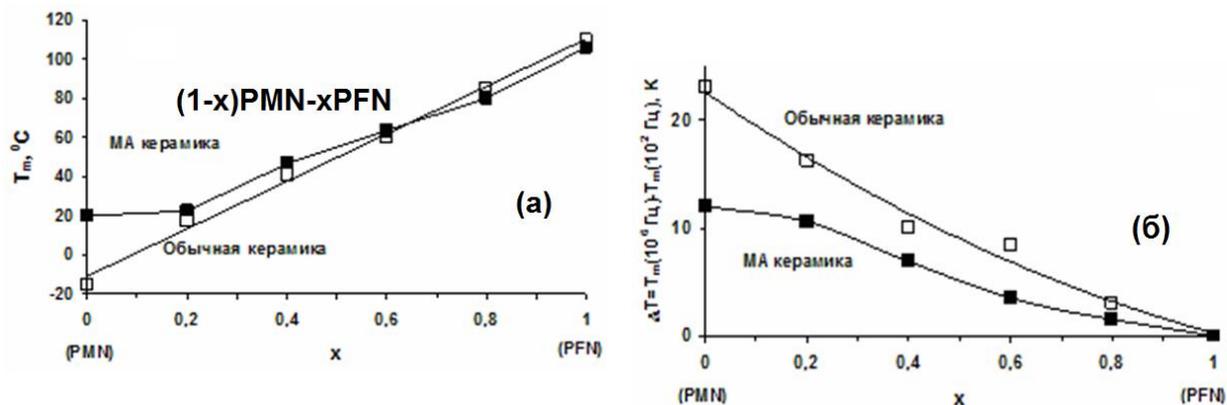


Рисунок 23 – Концентрационные зависимости величины (а) и частотного сдвига (б) $T_{m\varepsilon}$ керамики твердого раствора $(1-x)\text{PMN}-x\text{PFN}$, спеченных из порошков, полученных обычным твердофазным методом (белые символы) и механоактивацией смеси исходных оксидов (черные символы) по [А8].

В то же время у механоактивированной (МА) керамики PMN частотный сдвиг максимума $\varepsilon'(T)$ почти вдвое меньше, чем у обычной, а у МА керамики PFT этот сдвиг практически полностью отсутствует (рисунок 22). Следует отметить, что механоактивация проводилась в стальных барабанах, стальными шарами. Это приводит к загрязнению керамики железом, что подтверждается рентгеноспектральным анализом. Таким образом, сдвиг $T_{m\varepsilon}$ в PMN может быть связан с образованием твердого раствора PMN-PFN. Величина $T_{m\varepsilon}$ МА керамики PMN соответствует содержанию PFN ≈ 20 мол. %, что согласуется с количеством железа в этих образцах, определенным рентгеноспектральным анализом. Для проверки такого влияния было проведено сравнение $T_{m\varepsilon}$ и величин их частотного сдвига для твердых растворов PMN- x PFN (рисунок 23). Величина $T_{m\varepsilon}$ МА керамики с $x = 0$ (PMN) действительно близка к таковой у состава с $x = 0.2$ для обычной керамики. Для остальных составов с $x > 0.2$ различие $T_{m\varepsilon}$ очень мало. В то же время величина частотного сдвига $T_{m\varepsilon}$ у всех составов МА керамики значительно меньше, чем у обычных. Таким образом, основной причиной уменьшения частотного сдвига в механоактивированной керамике PMN, по-видимому, является не встраивание ионов Fe в решетку, а влияние высокоэнергетической механоактивации.

Для объяснения необычного изменения свойств МА керамик PMN и PFT мы предположили, что оно может быть связано с изменением степени локального или ближнего порядка. Для проверки этой гипотезы были проведены измерения температуры T_M магнитного перехода в PFN и PFT с помощью мессбауэровской спектроскопии [A4, A14, A18]. Известно, что T_M очень сильно зависит от числа ближайших магнитных соседей ионов Fe, то есть от степени локального упорядочения Fe и Nb.

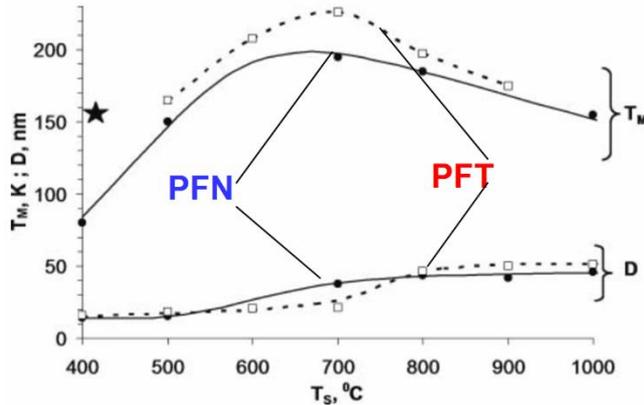


Рисунок 24 – Зависимости температуры магнитного фазового перехода T_M и среднего размера D блоков когерентного рентгеновского рассеяния от температуры спекания T_s для МА керамики PFN (сплошные линии) и PFT (штриховые линии) [A10]. Звездочкой отмечено значение T_M для монокристаллов PFN и PFT.

Установлено, что как у PFN, так и у PFT температура перехода в АФМ фазу сильно зависит от температуры обжига образцов (рисунок 24). Сразу после механосинтеза она намного ниже, чем температура перехода в кристаллах, затем по мере роста температуры обжига она растет, проходит через максимум и уменьшается примерно до значений, соответствующих монокристаллу. Размер областей когерентного рассеяния с ростом температуры обжига вначале увеличивается от 10...20 нм до 40...50 нм, однако выше $T = 700...800$ °C практически перестает меняться. По-видимому, после высокоэнергетической механоактивации решетка наиболее разупорядочена, и T_M должна быть максимальной. Однако размер частиц очень мал, и за счет размерных эффектов температура перехода низкая. По мере роста температуры обжига размер частиц растет, и роль размерных эффектов уменьшается, поэтому T_M растет.

Затем, примерно выше 700 °C, начинают превалировать эффекты упорядочения (ближний порядок), и температура перехода постепенно снижается до значений, характерных для кристаллов. Это объяснение согласуется с моделью зависимости диэлектрического поведения в сложных перовскитах от масштаба упорядочения катионов B' и B'' [8]. Когда имеется

дальний порядок, эти перовскиты ведут себя как СЭ или АСЭ с четким фазовым переходом. При локальном или ближнем порядке они ведут себя как релаксоры. И, наконец, в полностью разупорядоченных перовскитах наблюдаются слабо размытые максимумы $\epsilon'(T)$, температура которых не зависит от частоты, как например, в PFN и ЦТС-50.

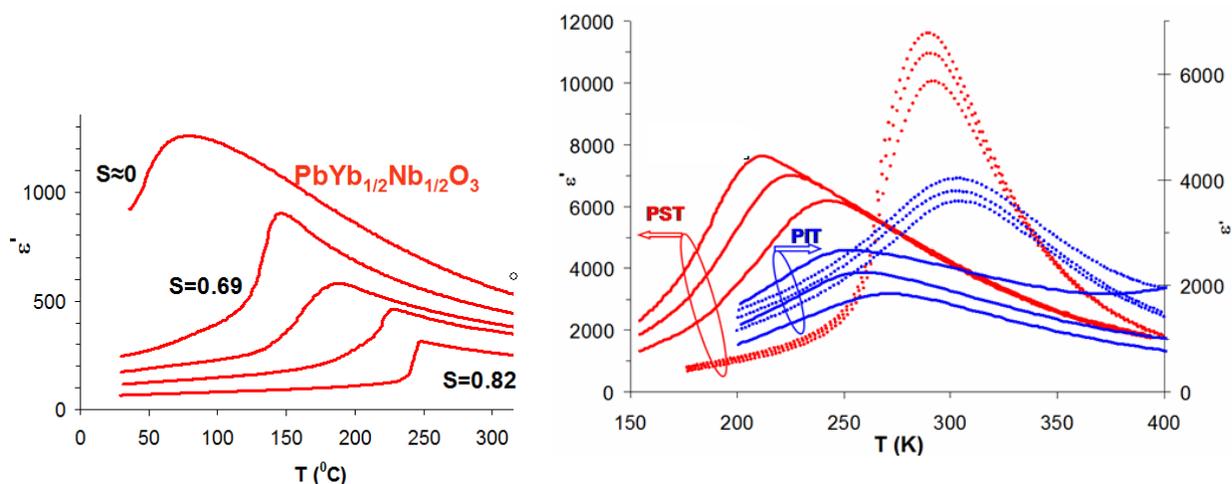


Рисунок 25 – Зависимости $\epsilon'(T)$ для МА керамик $\text{PbYb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ (PYN), $\text{PbIn}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ (PIT) и $\text{PbSc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ (PST), измеренные на частотах 1 МГц (PYN), и 10^2 , 10^4 и 10^6 Гц (PIT и PST) по работам [A7, A10, A17].

Кроме того, мы исследовали влияние высокоэнергетической механоактивации на свойства 1:1 сложных перовскитов, в которых реализуется дальний порядок в расположении B катионов [A7, A10, A17, A20]. В PYN, PIN, PST, PIT удалось изменением условий механоактивации в очень широких пределах изменять $T_{m\epsilon}$ (рисунок 25). Отдельно следует упомянуть, что с помощью высокоэнергетической механоактивации впервые удалось получить перовскитную керамику индотанталата свинца без использования экзотических технологических методов, например, сверхбыстрого лазерного нагрева.

Очень интересные данные получены для МА керамики магновольфрамата свинца $\text{PbMg}_{1/2}\text{W}_{1/2}\text{O}_3$ (PMgW) [A10]. Ранее $T_{m\epsilon}$ этого перовскита технологическими методами изменять не удавалось. С помощью высокоэнергетической механоактивации удастся (рисунок 26) в очень широких пределах менять и температуру, и степень размытия максимума $\epsilon'(T)$. При этом образцы с размытым максимумом $\epsilon'(T)$ проявляют релаксороподобные свойства.

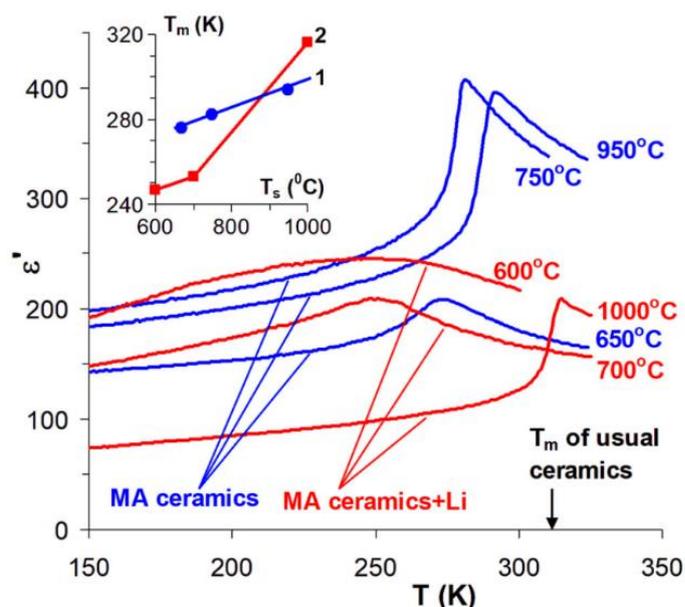


Рисунок 26. –Зависимости $\varepsilon''(T)$ для спеченных при различных температурах МА керамики $\text{PbMg}_{1/2}\text{W}_{1/2}\text{O}_3$ (PMgW) без добавок (синие кривые) и легированных Li (красные кривые), измеренные на частоте 1 МГц. Стрелкой отмечена температура T_{me} максимума $\varepsilon''(T)$ для керамики $\text{PbMg}_{1/2}\text{W}_{1/2}\text{O}_3$, полученной обычным твердофазным методом [A10]. На вставке показана зависимость T_{me} от температуры спекания T_s для МА керамики PMgW без добавок (1) и легированных Li (2).

Возможными причинами столь сильной зависимости свойств PMgW от температуры обжига могут быть изменение размеров кристаллитов керамики, и загрязнение порошков железом при высокоэнергетической механоактивации, приводящее к образованию твердого раствора $\text{Pb}_2\text{MgWO}_{6-x}\text{Pb}_3\text{Fe}_2\text{WO}_9$ (PMgW -xPFW). Наши предварительные исследования показали, что у образцов PMgW, спеченных при $T = 600 \dots 700$ °C кристаллиты керамики очень неоднородны по размеру. Наряду с зернами размером 0,1...0,3 мкм присутствуют зерна размером 1...2 мкм. У образцов, спеченных при $T = 800 \dots 1000$ °C кристаллиты более однородны и имеют размер от 1,5...2 мкм до 3...5 мкм.

Следует отметить, что для классических сегнетоэлектриков (BaTiO_3) и релаксоров (PMN) уменьшение размера зерен от нескольких мкм до 0,1 мкм приводит к понижению T_{me} не более чем на 40 К [20, 21]. Однако степень композиционного упорядочения МА керамики PMgW, по рентгеноструктурным данным, от температуры обжига практически не зависит. В то же время даже небольшие добавки PFW к PMgW приводят к значительному уменьшению интенсивности сверхструктурных линий. Таким образом, основной причиной уменьшения T_{me} МА керамик PMgW, по-видимому, является не встраивание ионов Fe в решетку, а влияние высокоэнергетической механоактивации на степень ближнего упорядочения.

Полученные результаты позволили сформулировать **шестое** научное положение, выносимое на защиту.

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

1. Построены подробные фазовые x, T - и E, T -диаграммы большого числа (более десяти) сложных перовскитов и твёрдых растворов на их основе по результатам исследований зависимостей диэлектрических, пьезоэлектрических, пироэлектрических, магнитных свойств от температуры, состава, способа получения, напряженности постоянного электрического поля.

2. Отработаны технологические режимы получения керамических образцов феррониобата свинца $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$, ферротанталата свинца $\text{PbFe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ и твёрдых растворов на их основе с низкой электропроводностью, выдерживающих приложении сильных электрических полей.

3. Установлено, что легирование литием является эффективным способом снижения электропроводности в керамиках не только $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$, но и $\text{PbFe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$. В то же время в системе твердых растворов $(1-x)\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3-x\text{BaFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ значительное снижение электропроводности за счет легирования литием наблюдается только у составов с $x \leq 0.5$.

4. Разработана методика получения образцов перовскита-мультiferроика ферростибиата свинца $\text{PbFe}_{1/2}\text{Sb}_{1/2}\text{O}_3$ с различной степенью композиционного дальнего порядка, с помощью синтеза под высоким давлением.

5. В результате исследований характера изменения физических свойств с изменением молярной концентрации x в керамиках твердых растворов $(1-x)\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3-x\text{BaFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ и проведения измерений при температуре 20 К и высоких частотах (для исключения вкладов за счет переноса заряда в диэлектрический отклик) показано, что $\text{BaFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ имеет низкие значения диэлектрической проницаемости и не является СЭ, а гигантские значения диэлектрической проницаемости на низких частотах обусловлены поляризационными явлениями – поляризацией Максвелла – Вагнера, релаксацией электронов и поляронов.

6. В результате исследований влияния высокоэнергетической механоактивации исходной шихты на диэлектрические свойства керамик большого числа сложных перовскитов-релаксоров типа $\text{Pb}B'_mB''_{1-m}\text{O}_3$, установлена возможность значительного, а в некоторых случаях и полного подавления частотного сдвига температуры максимума диэлектрической

проницаемости, за счет изменения корреляционной длины композиционного порядка.

7. Построена фазовая диаграмма "температура – напряженность магнитного поля" нового высокоупорядоченного перовскита-мультиферроика ферростибиата свинца $\text{PbFe}_{1/2}\text{Sb}_{1/2}\text{O}_3$ по результатам исследования его диэлектрических и магнитных свойств.

8. Установлено, что температура $T_{m\epsilon}$ и степень размытия максимума диэлектрической проницаемости $\epsilon'(T)$ керамики $\text{PbMg}_{1/2}\text{W}_{1/2}\text{O}_3$, полученной с помощью высокоэнергетической механоактивации, сильно зависят от температуры обжига и от состава шихты, чего в рамках обычной технологии добиться не удавалось. При этом составы с наиболее размытыми максимумами $\epsilon'(T)$ проявляют релаксороподобное поведение, хотя интенсивность сверхструктурных линий на рентгенограммах свидетельствует о высокой степени дальнего композиционного порядка в этих образцах.

9. Обнаружено, что в кристалле $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ в области особых температур (T_{Burns} , T^* , T_{VF}) наблюдаются аномалии температурной зависимости генерации второй гармоники. На примере модельного сегнетоэлектрика кристалла BaTiO_3 показано, что подобные аномалии и особые температуры, обусловленные наличием полярных нанобластей, наблюдаются и в регулярных сегнетоэлектриках с четким ФП.

10. Установлено, что в монокристаллах релаксоров зависимость высоты максимума диэлектрической проницаемости $\epsilon'(T)$ от напряженности постоянного электрического поля E имеет критический характер. Величина критического поля для диэлектрического отклика соответствует минимуму или перегибу полевой зависимости температуры $T_{m\epsilon}$ максимума $\epsilon'(T)$ и близка к величинам критического поля для пьезоэлектрического и пироэлектрического откликов.

11. В твердых растворах $(1-x)\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3-x\text{AFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ ($A = \text{Ba}, \text{Ca}$) резкое уменьшение температуры магнитного фазового перехода T_M в области пороговой концентрации второго компонента $x_0 \approx 10...15$ мол.% сопровождается разрушением не только магнитного, но и СЭ дальнего порядка и появлением релаксорных свойств.

12. Экспериментально установлена возможность управления величиной и температурой максимумов температурной зависимости пьезомодуля d_{31} и

пирокоэффициента кристаллов PMN-хРТ путем приложения сравнительно слабого постоянного электрического поля.

13. Установленная в работе возможность за счет использования высокоэнергетической механоактивации значительного, а в некоторых случаях и практически полного подавления частотной зависимости температуры T_{me} максимума диэлектрической проницаемости ϵ керамик релаксоров при сохранении достаточно высоких значений ϵ расширяет перспективы применения этих керамик в качестве конденсаторных материалов.

14. На основе установленных закономерностей предложены многослойный пироэлектрический чувствительный элемент и способ получения монофазного $PbIn_{1/2}Ta_{1/2}O_3$ со структурой перовскита, защищенные патентами РФ на изобретения.

Цитированная литература

1. Смоленский, Г.А. Физика сегнетоэлектрических явлений/ Г.А. Смоленский, В.А. Боков, В.А. Исупов, Н.Н. Крайник, Р.Е. Пасынков, А.И. Соколов, Н.К. Юшин.// Изд-во «Наука», Ленинград. -1985. -396с.
2. Zhang, S. High performance ferroelectric relaxor-PbTiO₃ single crystals: status and perspective / S. Zhang, F. Li // J. Appl. Phys. – 2012. – V.111. – №3. – Art. № 031301 (51 p.).
3. Веневцев, Ю.Н. Сегнетомагнетики / Ю.Н.Веневцев, В.В. Гагулин, В.Н.Любимов - М.: «Наука», 1982.- 224 с.
4. Eerenstein W. Multiferroic and magnetoelectric materials / W. Eerenstein, N. D. Mathur, J. F. Scott //Nature. – 2006.–V. 442. –№17. – P. 759 – 765.
5. Gao, X. Mechanical activation-induced sequential combination, morphotropic segregation and order/disorder transformation in Pb-based relaxors / X. Gao, J. Xue, J. Wang // Mater. Sci. Eng. B. – 2003. – V. 99. – P. 63 - 69.
6. Бикяшев, Э.А. Синтез, фазовые состояния и электрострикция керамики на основе магнониобата свинца / Э.А. Бикяшев //Диссерт... кан. хим. наук. Ростов- на-Дону, РГУ. – 1999.
7. Setter, N. The role of B-site cation disorder in diffuse phase transition behavior of perovskite ferroelectrics / N. Setter, L. E. Cross // J. Appl. Phys. – 1980. – V. 51. – P. 4356–4360.
8. Randall, C.A. Nanostructural-property relations in complex lead perovskites / C.A. Randall, A.S. Bhalla // Jpn. J. Appl. Phys. – 1990. – V. 29. – P. 327–333.
9. Li, F. Giant piezoelectricity of Sm-doped $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ -PbTiO₃ single crystals / F. Li, et al. // Science – 2019. – V. 364. – P. 264–268.
10. Otoničar, M. Electrocalorics hit the top /M. Otoničar, B. Dkhil // Nat. Mater. – 2020. – V. 19. – P. 9–11.
11. Progress and perspectives in dielectric energy storage ceramics / D. Li, X. Zeng, Z. Li, Z.-Y. Shen, H. Hao, W. Luo, X. Wang, F. Song, Z. Wang, Y. Li // J. Adv. Ceram. 2021. – V. 10. – P. 675–703.
12. Dielectric and magnetic properties, and electronic structure of multiferroic perovskite $PbFe_{0.5}Ta_{0.5}O_3$ and incipient ferroelectric pyrochlore $Pb_2Fe_{0.34}Ta_{1.84}O_{7.11}$ single crystals and ceramics / A.

Kania, S. Miga, E. Talik, I. Gruszka, M. Szubka, M. Savinov, J. Prokleska, S. Kamba // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2016. – V. 36. – P. 3369–3381.

13. 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, V.V. Shvartsman, P. Borisov, A. Kania // *Phys. Rev. Lett.* 2010. – V. 105. – Art. 257202 (4p).

14. Saha, S. Structural and dielectric studies of $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ / S. Saha, T. P. Sinha // *J. Phys. Condens. Matter* – 2002. – V. 14. – P. 249–258.

15. Ke, S. Variable range-hopping conductivity in high-k $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ ceramics / S. Ke, et al. // *J. Appl. Phys.* – 2013. – 114. – P. 104–106.

16. Дороговцев, С.Н. Влияние внешнего поля на температуру максимума восприимчивости в системе с размытым фазовым переходом / С.Н. Дороговцев // *Физ. тв. тела* – 1982. – Т. 24. – №6. – С. 1661-1664.

17. Kutnjak, Z. The giant electromechanical response in ferroelectric relaxors as a critical phenomenon / Z. Kutnjak, J. Petzelt, R. Blinc // *Nature (London)* – 2006. – V. 441. – P. 956-959.

18. Kutnjak, Z. Electric field induced critical points and polarization rotations in relaxor ferroelectrics / Z. Kutnjak, R. Blinc, Y. Ishibashi // *Phys. Rev. B.* – 2010. – V. 76. – Art. 104102 (8 p).

19. Lee, G.-J. Rapid and direct synthesis of complex perovskite oxides through a highly energetic planetary milling / G.-J. Lee et al. // *Sci. Rep.* – 2017. – V. 7. – Art. № 46241 (11 p).

20. Grain size and grain boundary-related effects on the properties of nanocrystalline barium titanate ceramics / V. Buscaglia, M.T. Buscaglia, M. Viviani, L. Mitoseriu, P. Nanni, V. Trefiletti, P. Piaggio, I. Gregora, T. Ostapchuk, J. Pokorny', J. Petzelt // *J. Europ. Ceram. Soc.* – 2006. – V. 26. – P. 2889–2898.

21. Size effects in a relaxor: further insights into PMN / R. Grigalaitis, M. Ivanov, J. Macutkevici, J. Banys, J. Carreaud, J. M. Kiat, V. V. Laguta, B. Zalar // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2014. – V. 26. – Art. № 272201 (8 p).

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Статьи в сборниках трудов конференций, индексируемых в БД Scopus и Web of Science

A1. The Effect of Mechanical Activation on the Synthesis and Properties of Multiferroic Lead Iron Niobate / A. A. Gusev, I. P. Raevski, E. G. Avvakumov, V. P. Isupov, S. P. Kubrin, H. Chen, C.-C. Chou, D. A. Sarychev, V. V. Titov, A. M. Pugachev, **S. I. Raevskaya**, V. V. Stashenko // *AdvancedMaterials: Techniques, Physics, Mechanics and Applications. Series: Springer Proceedings in Physics.* – Cham: Springer. – 2014. – Vol. 152. – Ch. 2. – P. 15-26. – Режим доступа: https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-319-03749-3_2 (дата обращения 20.03.2023).

A2. Studies of Ferroelectric and Magnetic Phase Transitions in Multiferroic $\text{PbFe}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ (B = Nb, Ta) Solid Solution Ceramics / I. P. Raevski, S. P. Kubrin, A. V. Blazhevich, M. S. Molokeev, S. V. Misjul, E. V. Eremin, H. Chen, C.-C. Chou, E. I. Sitalo, **S. I. Raevskaya**, V. V. Titov, D. A. Sarychev, M. A. Malitskaya, I. N. Zakharchenko // *Advanced Materials: Techniques, Physics, Mechanics and Applications. Series: Springer Proceedings in Physics.* – Cham: Springer. – 2014. – Vol.152. – Ch. 9. –

P. 109-120. – Режим доступа: https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-319-03749-3_9 (дата обращения 20.03.2023).

A3. Pyroelectric properties of mono- and polycrystalline ferroelectrics, antiferroelectrics, ferroelectrics-relaxors under bias electric field and temperature treatment / Yu. N. Zakharov, A. G. Lutokhin, I. A. Parinov, **S. I. Raevskaya**, V. V. Titov, M. A. Malitskaya, I. P. Raevski // Piezoelectrics and Nanomaterials: Fundamentals, Developments and Applications. Proceedings of the International Conference on "Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications" PHENMA 2014. – Hauppauge, New York : Nova Science Publishers, Inc, 2015. – Ch. 1. – P. 1-28. – Режим доступа: <https://novapublishers.com/shop/piezoelectrics-and-nanomaterials-fundamentals-developments-and-applications> (дата обращения 20.03.2023). – ISBN: 978-1-63483-319-6.

A4. Mössbauer study of the effect of mechanical activation on the magnetic properties of $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ / S.P. Kubrin, I.P. Raevski, V.V. Stashenko, A.A. Gusev, V.P. Isupov, H. Chen, C.-C. Chou, D.A. Sarychev, V.V. Titov, **S.I. Raevskaya** // Advanced Materials: Techniques, Physics, Mechanics and Applications. Series: Springer Proceedings in Physics. – Cham: Springer. – 2017. – Vol. 193. – Ch. 14. – P. 155-165. – Режим доступа: https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-319-56062-5_14 (дата обращения 20.03.2023).

A5. Polarization switching dynamics in $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ ceramics as seen via the frequency dependence of hysteresis loops / A.N. Pavlov, I.P. Raevski, T.A. Minasyan, **S.I. Raevskaya**, M.A. Malitskaya, V.V. Titov, D. Pandey, A.A. Bokov // Advanced Materials. Proceedings of the International Conference on "Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications", PHENMA 2016. Series: Springer Proceedings in Physics. – Cham: Springer. – 2017. – Vol. 193. – Ch. 15. – P. 167-178. – Режим доступа: https://doi.org/10.1007/978-3-319-56062-5_15 (дата обращения 20.03.2023).

A6. The Effect of Cr-Doping on the Structure, Dielectric and Magnetic Properties of BiFeO_3 and $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})\text{O}_3$ Multiferroics / **S. I. Raevskaya**, S. P. Kubrin, A. V. Pushkarev, N. M. Olekhovich, Y. V. Radyush, V. V. Titov, H. Chen, C.-C. Chou, M. A. Malitskaya, I. P. Raevski, V. V. Stashenko and D. A. Sarychev // 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. – 2018. – Vol. 207. – Ch. 16. – P. 195-208. – Режим доступа: https://doi.org/10.1007/978-3-319-78919-4_16 (дата обращения 20.03.2023).

A7. Structural and Dielectric Studies of $\text{PbYb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ Ceramics with the Differing Degree of the Long-Range Compositional Ordering Fabricated by Mechanoactivation / I.P. Raevski, Yu.A. Kuprina, I.N. Zakharchenko, A.A. Gusev, V.P.

Isupov, O.A. Bunina, V.V. Titov, **S. I. Raevskaya**, M.A. Malitskaya, A.V. Blazhevich, S.V. Orlov, E.I. Sitalo // *Advanced Materials: Proceedings of the International Conference on "Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications"*, PHENMA 2017. Series: Springer Proceedings in Physics. – Cham: Springer. – 2018. – Vol. 207. – Ch. 17. – P. 209-224. – Режим доступа: https://doi.org/10.1007/978-3-319-78919-4_17 (дата обращения 20.03.2023).

A8. The Effect of Mechanical Activation on the Structure and Dielectric Properties of $\text{PbYb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ – $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ Solid Solution Ceramics / I.P. Raevski, A.A. Gusev, V.P. Isupov, M.A. Evstigneeva, **S. I. Raevskaya**, A.G. Lutokhin, S.P. Kubrin, I.N. Zakharchenko, Y.A. Kuprina, V.V. Titov, M.A. Malitskaya, G.R. Li, O.A. Bunina // *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. 4. – P. 47-60. – Режим доступа: https://doi.org/10.1007/978-3-030-19894-7_4 (дата обращения 20.03.2023).

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

A9. x,T-phase diagram of $\text{PbFe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ - PbTiO_3 solid solution/ **S. I. Raevskaya**, M. A. Malitskaya, E.I. Sitalo, I. P. Raevski, A.G. Lutokhin, Y. N. Zakharov, V.V. Titov, I. N. Zakharchenko, C.-C. Chou // *Ferroelectrics*. – 2021. – Vol. 576, №1. – P. 8-18. – Режим доступа: <https://doi.org/10.1080/00150193.2021.1888255> (дата обращения 20.03.2023). Q4 (SJR).

A10. Tuning dielectric and magnetic properties of complex perovskites $\text{PbB}'_{1/2}\text{B}''_{1/2}\text{O}_3$ and solid solutions by varying the degree of compositional (chemical) ordering of B' and B'' ions/ I. P. Raevski, S. P. Kubrin, A. A. Gusev, A. V. Pushkarev, N. M. Olekhnovich, Y. V. Radyush, **S. I. Raevskaya**, V. V. Titov, A. Y. Permiakov, M. A. Malitskaya // *Ferroelectrics*. – 2021. – Vol.576, №1. – P. 29-39. – Режим доступа: <https://doi.org/10.1080/00150193.2021.1888257> (дата обращения: 20.03.2023). Q4 (SJR).

A11. Valence state of B and Ta cations in the $\text{AB}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ ceramics (A = Ca, Sr, Ba, Pb; B = Fe, Sc) from X-ray photoelectron and Mössbauer spectroscopy data / A. T. Kozakov, A. G. Kochur, A. V. Nikolskii, I.P. Raevski, S. P. Kubrin, **S.I. Raevskaya**, V.V. Titov, A. A. Gusev, V.P. Isupov, G.R. Li, I.N. Zakharchenko // *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. – 2020. – Vol. 239. – Art. № 146918 (14 p.). – Режим доступа: <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2019.146918> (дата обращения 20.03.2023). Q2 (SJR).

A12. The influence of cation ordering and oxygen nonstoichiometry on magnetic properties of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-x}$ around Curie temperature / N. Kalanda, M. Yarmolich, A.

Petrov, I. Raevski, S. Kubrin, **S. Raevskaya**, I. Bobrikov, A. Lazavenka, D.-H. Kim // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2020. – Vol. 500. – Art.№. 166386 (8 p.). – Режим доступа: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.166386> (дата обращения: 20.03.2023).Q2 (SJR).

A13. Nonlinear optical studies of the temperature evolution of local asymmetric regions in solid solutions $(1-x)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ / А.М. Pugachev, I. V. Zaytseva, N.V. Surovtsev, I.P. Raevski, **S.I. Raevskaya** // Ferroelectrics. – 2022. – Vol. 591, №1.– P. 106-112. – Режим доступа: <https://doi.org/10.1080/00150193.2022.2044682> (дата обращения 20.03.2023). Q4 (SJR).

A14. Mössbauer Study of the Mechanical Activation Effect on the Magnetic Properties of $\text{PbFe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ / S. P. Kubrin, I. P. Raevski, A. A. Gusev, V. P. Isupov, C.-C. Chou, V. V. Titov, D. A. Sarychev, **S. I. Raevskaya**, M. Y. Zekhtser, M. A. Malitskaya // Crystallography Reports. – 2020. – Vol. 65, № 3.– P. 343-346. – Режим доступа: <https://link.springer.com/article/10.1134/S1063774520030177> (дата обращения 20.03.2023).Q3 (SJR).

A15. Studies of ferroelectric and magnetic phase transitions in $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_3$ multiferroic ceramics / **S.I. Raevskaya**, V.V. Titov, I. P. Raevski, S.P. Kubrin, C.-C. Chou, S.I. Shevtsova, M.A. Malitskaya, I.N. Zakharchenko // Ferroelectrics. – 2020. – Vol. 567, № 1. – P. 230–243. – Режим доступа: <https://doi.org/10.1080/00150193.2020.1791609> (дата обращения 20.03.2023). – Q4 (SJR).

A16. Evolution of dielectric properties in the $(1-x)\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3-x\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ solid solution system / I.P. Raevski, V.V. Titov, H. Chen, I.N. Zakharchenko, **S.I. Raevskaya**, S.I. Shevtsova // Journal of Materials Science. – 2019. – Vol. 54, № 16. – P. 10984-10997. – Режим доступа: <https://doi.org/10.1007/s10853-019-03669-4> (дата обращения 20.03.2023).Q1 (SJR).

A17. Dielectric properties of $\text{Pb}_2\text{In}^{3+}\text{B}^{5+}\text{O}_6$ (B^{5+} - Nb, Ta) ceramics sintered from mechanochemically synthesized nanopowders / **S.I. Raevskaya**, A.A. Gusev, V.P. Isupov, I.P. Raevski, V.V. Titov, M.A. Malitskaya, G.R. Li, S.P. Kubrin, E.I. Sitalo // Ferroelectrics. – 2019. – Vol. 542, № 1. – P. 28-35. – Режим доступа: <https://doi.org/10.1080/00150193.2019.1574658> (дата обращения 20.03.2023). Q4 (SJR).

A18. Magnetic phase transitions in solid solutions of Fe-containing perovskite multiferroics / I.P. Raevski, S.P. Kubrin, A.V. Pushkarev, N.M. Olekhovich, Y.V. Radyush, G.R. Li, C.-C. Chou, **S.I. Raevskaya**, V.V. Titov, M.A. Malitskaya // Ferroelectrics. – 2019. – Vol. 542, № 1. – P.36-44. – Режим доступа: <https://doi.org/10.1080/00150193.2019.1574660> (дата обращения 20.03.2023). Q4 (SJR).

A19. Dielectric and Pyroelectric Properties of Sodium Niobate Ceramics Containing Inclusions of Ferroelectric Q Phase / **S. I. Raevskaya**, M. A. Malitskaya, C-C. Chou, A. G. Lutokhin, I. P. Raevski, V.V. Titov // *Physical Status Solidi (A) Applications and Materials*. – 2019. – Vol. 216, № 22. – Art. № 1800972 (5 p.). – Режим доступа: <https://doi.org/10.1002/pssa.201800972> (дата обращения 20.03.2023). Q2 (SJR).

A20. Phase transitions in $\text{PbYb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ with different degree of compositional ordering / Yu. A. Kuprina, O.A. Bunina, I.N. Zakharchenko, A.A. Gusev, V.P. Isupov, S.V. Orlov, **S.I. Raevskaya**, M.A. Malitskaya, I.P. Raevski // *Ferroelectrics*. – 2019. – Vol. 551, № 1. – P. 245-250. – Режим доступа: <https://doi.org/10.1080/00150193.2019.1592440> (дата обращения 20.03.2023). Q4 (SJR).

A21. The effect of mechanical activation on dielectric properties of ceramic ferroelectrics-relaxors $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ and $\text{PbFe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ / **S. I. Raevskaya**, A. A. Gusev, V. P. Isupov, S. P. Kubrin, I. P. Raevski, V. V. Titov, H. Chen // *Ferroelectrics*. – 2018. – Vol. 525, No 1. – P. 37-46. – Режим доступа: <https://doi.org/10.1080/00150193.2018.1432921> (дата обращения 20.03.2023). Q4 (SJR).

A22. Misfit strain-induced changes in the Fe-sublattice of multiferroic $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ epitaxial nanofilm seen via Raman spectroscopy / Yu. I. Yuzyuk, I.P. Raevski, **S. I. Raevskaya**, N. Lemée, M. G. Karkut, W. Peng, M. El Marssi, H. Chen // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – Vol. 695. – P.1821-1825. – Режим доступа: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.11.015> (дата обращения 20.03.2023). Q1 (SJR).

A23. Magnetic susceptibility of multiferroics and chemical ordering / M. Marysko, V. Laguta, I.P. Raevski, R.O. Kuzian, N.M. Olekhovich, A.V. Pushkarev, Yu.V. Radyush, **S.I. Raevskaya**, V.V. Titov, S.P. Kubrin // *AIP Advances*. – 2017. – Vol. 7, No 5. – Art. № 56409 (6 p.). – Режим доступа: <https://doi.org/10.1063/1.4973601> (дата обращения 20.03.2023). Q2 (SJR).

A24. Magnetoelectric effect in antiferromagnetic multiferroic $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ and its solid solutions with PbTiO_3 / V.V. Laguta, V.A. Stephanovich, I.P. Raevski, **S.I. Raevskaya**, V.V. Titov, V.G. Smotrakov, V.V. Eremkin // *Physical Review B*. – 2017. – Vol. 95, № 1. – Art. № 014207 (13 p.). – Режим доступа: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.014207> (дата обращения 20.03.2023). Q1 (SJR).

A25. The FeK-edge X-ray absorption study of the local structure of $\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ / V.A. Shuvaeva, I.P. Raevski, O.E. Polozhentzev, Y.V. Zubavichus, V.G. Vlasenko, **S.I. Raevskaya**, H. Chen // *Materials Chemistry and Physics*. – 2017. – Vol. 193. – P. 260-266. – Режим доступа: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.02.026> (дата обращения 20.03.2023). Q2 (SJR).

A26. Bunin, M. A. Piezoresponse force microscopy studies of domains in $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ ceramics / M.A. Bunin, I.P. Raevski, **S.I. Raevskaya** // *Ferroelectrics*. –

2017. – Vol. 508, № 1. – P. 87-92. – Режим доступа: <https://doi.org/10.1080/00150193.2017.1288586> (дата обращения 20.03.2023). Q4 (SJR).

A27. Structural, dielectric, and Mossbauer studies of multiferroic $(1-x)\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3 - x\text{PbCr}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ solid solution ceramics obtained by usual sintering and by high-pressure synthesis / **S.I. Raevskaya**, S.P. Kubrin, A.V. Pushkarev, N.M. Olekhovich, Yu.V. Radyush, V.V. Titov, M.A. Malitskaya, I.N. Zakharchenko, H. Chen, C.-C. Chou, I.P. Raevski // *Ferroelectrics*. – 2017. – Vol. 509, № 1. – P. 40-49. – Режим доступа: <https://doi.org/10.1080/00150193.2017.1292596> (дата обращения 20.03.2023). Q4 (SJR).

A28. Dielectric and polarization studies of magnetoelectric coupling in non-relaxor $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ multiferroic ceramics/ M. Savinov, P. Bednyakov, **S.I. Raevskaya**, A.A. Gusev, V.P. Isupov, I. P. Raevski, V.V. Titov, H. Chen, S.A. Kovrigina, C-CChou, T.A. Minasyan, M.A. Malitskaya // *Ferroelectrics*. – 2017. – Vol. 509, № 1. – P. 80-91. – Режим доступа: <https://doi.org/10.1080/00150193.2017.1294039> (дата обращения 20.03.2023). Q4 (SJR).

A29. The effect of quenching on semiconductive properties and magnetic phase transition temperature of multiferroic $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ ceramics / **S.I. Raevskaya**, S.P. Kubrin, I.P. Raevski, C.-C. Chou, H. Chen, V.V. Titov, M.A. Malitskaya, D.A.Sarychev, I.N. Zakharchenko // *Ferroelectrics*. – 2017. – Vol. 509, № 1. – P. 64-73. – Режим доступа: <https://doi.org/10.1080/00150193.2017.1293452> (дата обращения 20.03.2023). Q4 (SJR).

A30. Phase transitions, dielectric properties and valence of magnetic ions in $\text{PbFe}_{0.5-x}\text{Cr}_x\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ multiferroic ceramics / A.T. Kozakov, A.G. Kochur, A.V. Nikolskii, I.P. Raevski, S.P. Kubrin, **S.I. Raevskaya**, V.V. Titov, M.A. Malitskaya, I.N. Zakharchenko, S.I. Shevtsova // *Journal of Materials Science*. – 2017. – Vol. 52, № 17. – P. 10140-10155. – Режим доступа: <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1234-z> (дата обращения 20.03.2023). Q1 (SJR).

A31. Cluster superconductivity in the magnetoelectric $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Sb}_{1/2})\text{O}_3$ ceramics / V. A. Stephanovich, V. Laguta, M. Marysko, I. Raevsky, N. Olekhovich, A. Pushkarev, Y. Radyush, **S. Raevskaya**, R. Kuzian, V. Chlan, H. Štěpánková // *Acta Physica Polonica A*. – 2017. – Vol. 131, № 6. – P. 1534-1538. – Режим доступа: <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.131.1534> (дата обращения 20.03.2023). Q4 (SJR).

A32. Room-temperature paramagnetoelectric effect in magnetoelectric multiferroics $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ and its solid solution with PbTiO_3 / V.V. Laguta, A.N. Morozovska, E.I. Eliseev, I.P. Raevski, **S. I. Raevskaya**, E. I. Sitalo, S.A. Prosandeev, L. Bellaiche // *Journal of Materials Science*. – 2016. – Vol. 51, № 11. – P. 5330-5342. – Режим доступа: <https://doi.org/10.1007/s10853-016-9836-4> (дата обращения 20.03.2023). Q1 (SJR).

A33. Electron microscopy, XRD, Mossbauer and dielectric studies of $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ multiferroic ceramics / **S.I. Raevskaya**, V.V. Titov, I. P. Raevski, S.P. Kubrin, H. Chen, C.-C. Chou, D.A. Sarychev, S.I. Shevtsova, M.A. Malitskaya, I.N. Zakharchenko // *Ferroelectrics*. – 2016. – Vol. 496, № 1. – P. 213-224. – Режим доступа: <https://doi.org/10.1080/00150193.2016.1157736> (дата обращения 20.03.2023). Q4 (SJR).

A34. Electron microscopy, XRD, dielectric and Mossbauer studies of Li-doped $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ ceramics sintered from mechanically activated powders / A.A. Gusev, **S.I. Raevskaya**, I. P. Raevski, V.P. Isupov, E.G. Avvakumov, S.P. Kubrin, H. Chen, V.V. Titov, T.A. Minasyan, C.-C. Chou, S.V. Titov, M.A. Malitskaya // *Ferroelectrics*. – 2016. – Vol. 496, № 1. – P. 250-260. – Режим доступа: <https://doi.org/10.1080/00150193.2016.1157752> (дата обращения 20.03.2023). Q4 (SJR).

A35. Electron microscopy, X-ray diffraction and Mossbauer studies of $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$, $\text{PbFe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ and $\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ ceramics sintered from mechanoactivated nanopowders / A.A. Gusev, **S.I. Raevskaya**, V.V. Titov, V.P. Isupov, E.G. Avvakumov, I. P. Raevski, H. Chen, C.-C. Chou, S.P. Kubrin, S.V. Titov, M.A. Malitskaya, D.A. Sarychev, V.V. Stashenko, S.I. Shevtsova // *Ferroelectrics*. – 2016. – Vol. 496, № 1. – P. 231-239. – Режим доступа: <https://doi.org/10.1080/00150193.2016.1157742> (дата обращения 20.03.2023). Q4 (SJR).

A36. Structural, Dielectric and Mössbauer Studies of $\text{PbFe}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{O}_3$ Ceramics with Differing Degree of Compositional Ordering / I.P. Raevski, A.V. Pushkarev, **S.I. Raevskaya**, N.M. Olekhovich, Yu.V. Radyush, S.P. Kubrin, H. Chen, C.-C. Chou, D.A. Sarychev, V.V. Titov, M.A. Malitskaya // *Ferroelectrics*. – 2016. – Vol. 501, № 1. – P. 154-164. – Режим доступа: <https://doi.org/10.1080/00150193.2016.1204196> (дата обращения 20.03.2023). Q4 (SJR).

A37. Second Harmonic Generation Study of Local Polar Inhomogeneities in $\text{Pb}_3(\text{MgNb}_2)\text{O}_9$ / A. M. Pugachev, V. I. Kovalevskii, V. K. Malinovskii, M. A. Malitskaya, **S. I. Raevskaya**, I. P. Raevskii, N. V. Surovtsev // *Physics of the Solid State*. – 2015. – Vol. 57, № 3. – P. 472-475. – Режим доступа: <https://doi.org/10.1134/S1063783415030245> (дата обращения 20.03.2023). Q3 (SJR).

A38. Comparative studies of ferroelectric and magnetic phase transitions in $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ - PbMO_3 (M-Ti, Zr) multiferroic solid solutions / I.P. Raevski, S.P. Kubrin, V.V. Laguta, M. Marysko, H. Chen, **S.I. Raevskaya**, V.V. Titov, C.-C. Chou, A.V. Blazhevich, E.I. Sitalo, D.A. Sarychev, T.A. Minasyan, A.G. Lutokhin, Yu.N. Zakharov, L.A. Pustovaya, I.N. Zakharchenko, M.A. Malitskaya // *Ferroelectrics*. – 2015. – Vol. 475, № 1. – P. 20-30. – Режим доступа: <https://doi.org/10.1080/00150193.2015.994989> (дата обращения 20.03.2023). Q4 (SJR).

A39. Bias field effect on the dielectric and pyroelectric response of $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$ relaxor multiferroic ceramics / **S.I. Raevskaya**, V.V. Titov, I.P. Raevski, A.G. Lutokhin, Yu. N. Zakharov, V.Yu. Shonov, A.V. Blazhevich, E.I. Sitalo, H. Chen, C.-C. Chou, S.A. Kovrigina, M.A. Malitskaya // *Ferroelectrics*. – 2015. – Vol. 475, № 1. – P. 31-40. – Режим доступа: <https://doi.org/10.1080/00150193.2015.994997> (дата обращения 20.03.2023). Q4 (SJR).

A40. Dielectric and Mossbauer studies of $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ multiferroic ceramics sintered from mechanoactivated powders / A.A.Gusev, V.V. Titov, E.G. Avvakumov, V.P. Isupov, I. P. Raevski, H. Chen, C.-C. Chou, **S.I. Raevskaya**, S.P. Kubrin, S.V. Titov, M.A. Malitskaya, A.V. Blazhevich, D.A. Sarychev, V.V. Stashenko, S.I. Shevtsova // *Ferroelectrics*. – 2015. – Vol. 475, № 1. – P. 41-51. – Режим доступа: <https://doi.org/10.1080/00150193.2015.995007> (дата обращения 20.03.2023). Q4 (SJR).

A41. Studies of Ferroelectric and Magnetic Phase Transitions in Multiferroic $\text{PbFe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ / I.P. Raevski, M.S. Molokeev, S.V. Misyul, E.V. Eremin, A.V. Blazhevich, S.P. Kubrin, H. Chen, C.-C. Chou, **S.I. Raevskaya**, V.V. Titov, D.A. Sarychev, M.A. Malitskaya // *Ferroelectrics*. – 2015. – Vol. 475, № 1. – P. 52-60. – Режим доступа: <https://doi.org/10.1080/00150193.2015.995009> (дата обращения 20.03.2023). Q4 (SJR).

A42. Dielectric properties of undoped and Li-doped $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ ceramics sintered from mechanochemically synthesized powders / A.A. Gusev, I. P. Raevski, E.G. Avvakumov, V.P. Isupov, **S.I. Raevskaya**, H. Chen, V.V. Titov, C.-C. Chou, S.P. Kubrin, S.V. Titov, M.A. Malitskaya // *Ferroelectrics*. – 2015. – Vol. 475, № 1. – P. 61-67. – Режим доступа: <https://doi.org/10.1080/00150193.2015.995010> (дата обращения 20.03.2023). Q4 (SJR).

A43. Influence of epitaxial strain on clustering of iron in $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ thin films / S. A. Prosandeev, I. P. Raevski, **S. I. Raevskaya**, H. Chen // *Physical Review B*. – 2015. – Vol. 92, № 22. – Art. №. 220419(R) (6 p.). – Режим доступа: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.92.220419> (дата обращения 20.03.2023). Q1 (SJR).

A44. Studies of ferroelectric and magnetic phase transitions in multiferroic $\text{PbFe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ - PbTiO_3 solid solution ceramics / I. P. Raevski, V. V. Titov, M. A. Malitskaya, E.V. Eremin, S. P. Kubrin, A.V. Blazhevich, H. Chen, C.-C. Chou, **S. I. Raevskaya**, I. N. Zakharchenko, D. A. Sarychev, S. I. Shevtsova. // *Journal of Materials Science*. – 2014. – Vol. 49, № 18. – P. 6459-6466. – Режим доступа: <https://doi.org/10.1007/s10853-014-8376-z> (дата обращения 20.03.2023). Q1 (SJR).

A45. Superspin glass phase and hierarchy of interactions in multiferroic $\text{PbFe}_{1/2}\text{Sb}_{1/2}\text{O}_3$: An analog of ferroelectric relaxors? / V.V. Laguta, V.A. Stephanovich, M. Savinov, M. Marysko, R.O. Kuzian, N.M. Olekhnovich, A.V. Pushkarev, Yu.V. Radyush, I.P. Raevski, **S.I. Raevskaya**, S.A. Prosandeev. // *New Journal of Physics*. – 2014. –

Vol.16.– Art. № 11304 (19 p). – Режим доступа: <https://doi.org/10.1088/1367-2630/16/11/113041> (дата обращения 20.03.2023). Q1 (SJR).

A46. Effect of Ba and Ti doping on magnetic properties of multiferroic $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ /V.V.Laguta, M.D. Glinchuk, M. Maryško, R.O. Kuzian, S.A. Prosandeev, **S.I. Raevskaya**, V.G. Smotrakov, V.V. Eremkin, I.P. Raevski // Physical Review B. – 2013. – Vol. 87, № 6. – Art.№ 064403 (8p). – Режим доступа: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.064403> (дата обращения 20.03.2023). Q1 (SJR).

A47. Macroscopic and local piezoelectric properties of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 single crystals exhibiting giant piezoelectric response/ V.V. Shvartsman, A.L. Kholkin, I.P. Raevski, **S.I. Raevskaya**, F.I. Savenko, A.S. Emelyanov. // Journal of Applied Physics. – 2013. – Vol. 113, № 18.–Art. № 187208 (4 p.). – Режим доступа: <https://doi.org/10.1063/1.4801964> (дата обращения 20.03.2023). Q2 (SJR).

A48. Mössbauer studies of $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ - $\text{PbFe}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{O}_3$ multiferroic solid solutions / I.P. Raevski, N.M. Olekhovich, A.V. Pushkarev, Y.V. Radyush, S.P.Kubrin, **S.I. Raevskaya**, M.A. Malitskaya, V.V. Titov, V.V. Stashenko //Ferroelectrics. – 2013. – Vol. 444, № 1. – P. 47-52. – Режим доступа: <https://doi.org/10.1080/00150193.2013.785914> (дата обращения 20.03.2023). Q4 (SJR).

A49. Condensation of the atomic relaxation vibrations in lead-magnesium-niobate at $T = T^*$ / S.A. Prosandeev, I.P. Raevski, M.A. Malitskaya, **S.I. Raevskaya**, H. Chen, C.-C. Chou, B. Dkhil // Journal of Applied Physics. – 2013. – Vol. 114, № 12. – Art. № 124103 (9 p.).–Режим доступа: <https://doi.org/10.1063/1.4821772> (дата обращения 20.03.2023). Q2 (SJR).

A50. Effect of a Bias Field on the Dielectric Properties of NaNbO_3 Solid Solutions in the Range of the Giant Temperature Hysteresis of a Phase Transition // A. G. Lutokhin, **S. I. Raevskaya**, D. V. Suzdalev, Yu. N. Zakharov, I. P. Raevski, V. V. Titov, E. M. Panchenko, M. A. Malitskaya, andI. N. Zakharchenko. // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2012. – Vol. 76,№1. – P. 115-117. – Режим доступа: <https://doi.org/10.3103/S1062873812010182> (дата обращения 20.03.2023). Q3 (SJR).

A51. Broken Local Symmetry in Paraelectric BaTiO_3 Proved by Second Harmonic Generation / A.M. Pugachev, V.I. Kovalevskii, N.V. Surovtsev, S. Kojima, S.A. Prosandeev, I.P. Raevski, **S.I. Raevskaya** //Physical Review Letters. – 2012. – Vol. 108, № 24. – Art. №247601 (5 p.). Режим доступа: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.247601> (дата обращения 20.03.2023). Q1 (SJR).

A52. Magnetic properties of $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$: Mössbauer spectroscopy and first-principles calculations / I. P. Raevski, S. P.Kubrin, **S. I. Raevskaya**, D. A.Sarychev, S. A. Prosandeev, M. A.Malitskaya // Physical Review B. – 2012. – Vol. 85, № 22. – Art. №

224412 (5 p.). – Режим доступа: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.224412> (дата обращения 20.03.2023). Q1 (SJR).

A53. Dielectric and Mossbauer Studies of Ferroelectric and Magnetic Phase Transitions in A-Site and B-Site Substituted Multiferroic $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ / I.P. Raevski, S.P. Kubrin, **S.I. Raevskaya**, S. A. Prosandeev, M.A. Malitskaya, V.V. Titov, D. A. Sarychev, A.V. Blazhevich, I.N. Zakharchenko // IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control. – 2012. – Vol. 59, № 9. – P. 1872-1878. – Режим доступа: <https://doi.org/10.1109/TUFFc.2012.2399> (дата обращения 20.03.2023). Q1 (SJR).

A54. Raman spectra of $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ multiferroic single crystals and ceramics / N. S. Druzhinina, Yu. I. Yuzyuk, I. P. Raevski, M. E. Marssi, V.V. Laguta, **S.I. Raevskaya** // Ferroelectrics. – 2012. – Vol. 438, № 1. – P.107-114. – Режим доступа: <https://doi.org/10.1080/00150193.2012.747391> (дата обращения 20.03.2023). Q4 (SJR).

A55. Bias field effect on the dielectric and pyroelectric response of single crystal of uniaxial relaxor $\text{Sr}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{Nb}_2\text{O}_6$ / **S.I. Raevskaya**, A.G. Lutokhin, A. M. Pugachev, I.P. Raevski, V.V. Titov, Yu.N.Zakharov, D.V. Suzdalev, E.M. Panchenko, S. A. Prosandeev // Ferroelectrics. – 2012. – Vol. 440, № 1. – P.59-66. – Режим доступа: <https://doi.org/10.1080/00150193.2012.743845> (дата обращения 20.03.2023). Q4 (SJR).

A56. Peculiarities of Temperature and Field Dependence of Tunability in $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ Ceramics with Differing Grain Sizes / J. Zhai, H. Chen, C.C. Chou, **S.I. Raevskaya**, S.A. Prosandeev, I.P. Raevski // Journal of Alloys and Compounds. – 2011. – Vol. 509, № 20. – P. 6113-6116. – Режим доступа: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.03.047> (дата обращения 20.03.2023). Q1 (SJR).

A57. Effect of a Bias Electric Field on the Dielectric Properties of Lead-Free (Na, Sr, Li) NbO_3 Ceramics with Diffuse Phase Transition / **S. I. Raevskaya**, C. C. Chou, A. G. Lutokhin, D. V. Suzdalev, Yu. N. Zakharov, E. M. Panchenko, V. V. Titov, I. P. Raevskii, L. A. Reznichenko, M. A. Malitskaya. // Bulletin of the Russian Academy of Sciences:Physics. – 2011. – Vol. 75, № 5. – P. 677-679. – Режим доступа:<https://doi.org/10.3103/S106287381105042X> (дата обращения 20.03.2023). Q3 (SJR).

A58. Local domain engineering in relaxor $0.77\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ - $0.23\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ single crystals/ I. K. Bdikin, J. Gracio, D. A. Kiselev, I. P. Raevski, **S. I. Raevskaya**, S.A. Prosandeev, A. L. Kholkin. // Journal of Applied Physics. – 2011. – Vol. 110, № 5. – Art. № 052002 (5 p.). – Режим доступа: <https://doi.org/10.1063/1.3624812> (дата обращения 20.03.2023). Q2 (SJR).

A59. Dielectric and Piezoelectric Properties of $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ - PbTiO_3 Ceramics From the Morphotropic Phase Boundary Compositional Range / E.I. Sitalo, I.P. Raevski, A.G.Lutokhin, A.V.Blazhevich, S.P. Kubrin, **S.I. Raevskaya**, Yu.N. Zakharov, M.A.

Malitskaya, V.V. Titov, I.N. Zakharchenko // IEEE Transactionson Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control. – 2011. – Vol. 58, № 9. – P. 1914-1919. – Режим доступа: <https://doi.org/10.1109/TUFFc.2011.2031> (дата обращения 20.03.2023). Q1 (SJR).

A60. Ferroelectric Q-phase in a NaNbO₃ epitaxial thin film / Yu.I. Yuzyuk, R.A. Shakhovoy, **S.I. Raevskaya**, I.P. Raevski, M. El.Marssi, G. Karkut. // Applied Physics Letters. – 2010. – Vol. 96, № 22. – Art. № 222904 (3 p.). – Режим доступа: <https://doi.org/10.1063/1.3437090> (дата обращения 20.03.2023). Q1 (SJR).

A61. ⁹³Nb NMR and Fe³⁺ EPR study of local magnetic properties of magnetoelectric Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃ / V.V. Laguta, J. Rosa, L. Jastrabik, R. Blinc, P. Cevc, B. Zalar, M. Remskar, **S.I. Raevskaya**, I.P. Raevski // Materials Research Bulletin. – 2010. – Vol. 45, № 11. – P. 1720-1727. – Режим доступа: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2010.06.060> (дата обращения 20.03.2023). Q1 (SJR).

A62. Dependences of the dielectric and pyroelectric properties of (1 - x)PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O₃-xPbTiO₃ ferroelectric ceramics solid solutions on the PbTiO₃ content in a compositional range of 0 ≤ x ≤ 0.08 / A. A. Pavelko, A.G. Lutokhin, **S. I. Raevskaya**, Yu. N. Zakharov, M. A. Malitskaya, I. P. Raevskii, I. N. Zakharchenko, E. I. Sitalo, N. A. Korchagina, V. G. Kuznetsov // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2010. – Vol. 74, № 8. – P. 1104-1106. – Режим доступа: <https://doi.org/10.3103/S1062873810080198> (дата обращения 20.03.2023). Q3 (SJR).

A63. The effect of PbO-nonstoichiometry on dielectric and semiconducting properties of PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O₃-based ceramics / I.P. Raevski, S.P. Kubrin, S.A. Kovrigina, **S.I. Raevskaya**, V.V. Titov, A.S. Emelyanov, M.A. Malitskaya, I.N. Zakharchenko// Ferroelectrics.– 2010. – Vol. 397, No 1.– P. 96-101. – Режим доступа: <https://doi.org/10.1080/00150193.2010.484738> (дата обращения 20.03.2023). Q4 (SJR).

A64. Studies of ferroelectric and magnetic phase transitions in Pb_{1-x}A_xFe_{1/2}Nb_{1/2}O₃ (A=Ca, Ba) solid solutions / I.P. Raevski, S.P. Kubrin, **S.I. Raevskaya**, V.V. Titov, S.A. Prosandeev, D. A. Sarychev, M.A. Malitskaya V.V. Stashenko, I.N. Zakharchenko // Ferroelectrics. – 2010. – Vol. 398, No 1. – P. 16-25. – Режим доступа: <https://doi.org/10.1080/00150193.2010.489807> (дата обращения 20.03.2023). Q4 (SJR).

A65. Field-induced enhancement of pyroelectric response of PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃-PbTiO₃ and PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O₃-PbTiO₃ 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 20.03.2023). Q4 (SJR).

A66. The effect of bias field on the value and temperature dependence of the piezoelectric coefficient d_{31} in $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ ($x = 0.06, 0.13$) single crystal / A. S. Emelyanov, **S. I. Raevskaya**, F. I. Savenko, I. P. Raevski, M. A. Malitskaya, E. I. Sitalo // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics.* – 2009. – Vol. 73, № 1. – P. 123-124. – Режим доступа: <https://doi.org/10.3103/S1062873809010328> (дата обращения 20.03.2023). Q3 (SJR).

A67. Dielectric and Mössbauer studies of high-permittivity $\text{BaFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ ceramics with cubic and monoclinic perovskite structures / I.P. Raevski, S.A. Kuropatkina, S. P. Kubrin, **S. I. Raevskaya**, V. V. Titov, D. A. Sarychev, M. A. Malitskaya, A. S. Bogatin, I. N. Zakharchenko // *Ferroelectrics.* – 2009. – Vol. 379, No 1. – P. 48-54. – Режим доступа: <https://doi.org/10.1080/00150190902848107> (дата обращения 20.03.2023). Q4 (SJR).

A68. Experimental evidence of the crucial role of nonmagnetic Pb cations in the enhancement of the Néel temperature in perovskite $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ / I. P. Raevski, S. P. Kubrin, **S. I. Raevskaya**, V. V. Titov, D. A. Sarychev, M. A. Malitskaya, I. N. Zakharchenko, S. A. Prosandeev // *Physical Review B.* – 2009. – Vol. 80, № 2. – Art. № 024108 (6 p.). – Режим доступа: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.024108> (дата обращения 20.03.2023). Q1 (SJR).

A69. 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, № 1. – P. 107-113. – Режим доступа: <https://doi.org/10.1080/00150190902988192> (дата обращения 20.03.2023). Q4 (SJR).

A70. Quantum paraelectricity coexisting with a ferroelectric metastable state in single crystals of NaNbO_3 : a new quantum effect / **S. I. Raevskaya**, I. P. Raevski, S. P. Kubrin, M. S. Panchelyuga, V. G. Smotrakov, V. V. Eremkin, S. A. Prosandeev // *Journal of Physics Condensed Matter.* – 2008. – Vol. 20, № 23. – Art. № 232202 (5 p.). – Режим доступа: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/23/232202> (дата обращения 20.03.2023). Q2 (SJR).

A71. Critical nature of the giant field-induced pyroelectric response in $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ single crystals / **S. I. Raevskaya**, Yu. N. Zakharov, A. G. Lutokhin, A. S. Emelyanov, I. P. Raevski, M. S. Panchelyuga, V. V. Titov, S. A. Prosandeev // *Applied Physics Letters.* – 2008. – Vol. 93, № 4. – Art. № 042903 (3 p.). – Режим доступа: <https://doi.org/10.1063/1.2966147> (дата обращения 20.03.2023). Q1 (SJR).

A72. Comparative dielectric studies of NaNbO_3 -based lead-free relaxor ceramics and lead-containing relaxors / **S. I. Raevskaya**, L. A. Reznitchenko, V.V Titov, I. P. Raevski, M. A. Malitskaya, I. N. Zakharchenko, J-L. Dellis // *Ferroelectrics*. – 2008. – Vol. 371, № 1. – P. 63-67. – Режим доступа: <https://doi.org/10.1080/00150190802394087> (дата обращения 20.03.2023). Q4 (SJR).

A73. Dielectric and Mössbauer studies of perovskite multiferroics / I. P. Raevski, S. P. Kubrin, **S. I. Raevskaya**, V. V. Stashenko, D. A. Sarychev, M. A. Malitskaya, M. A. Seredkina, V. G. Smotrakov, I. N. Zakharchenko, V. V. Eremkin // *Ferroelectrics*. – 2008. – Vol. 373, № 1. – P. 121-126. – Режим доступа: <https://doi.org/10.1080/00150190802408945> (дата обращения 20.03.2023). Q4 (SJR).

A74. Some properties of the relaxor-like behavior in sodium niobate-based binary solid solutions/ S. I. Raevskaya, V.V. Titov, M. A. Malitskaya, L.A. Reznitchenko, M.A. Seredkina, I.P. Raevski, J.-L. Dellis // *Ferroelectrics*. – 2008. – Vol. 374, № 1. – P. 122-127. – Режим доступа: <https://doi.org/10.1080/00150190802427283> (дата обращения 20.03.2023). Q4 (SJR).

A75. Theory of the dielectric nonlinearity in ferroelectric relaxors in the vicinity of the Vogel-Fulcher temperature under dc bias fields /S. Prosandeev, M. Panchelyuga, **S. Raevskaya**, I. Raevski // *Applied Physics Letters*. – 2007. – Vol. 91, № 24. – Art. № 242904 (3 p.). – Режим доступа: <https://doi.org/10.1063/1.2824386> (дата обращения 20.03.2023). Q1 (SJR).

A76. Quasivertical line in the phase diagram of single crystals of $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ - x PbTiO_3 ($x=0.00, 0.06, 0.13, \text{ and } 0.24$) with a giant piezoelectric effect/ **S. I. Raevskaya**, A. S. Emelyanov, F. I. Savenko, M. S. Panchelyuga, I. P. Raevski, S. A. Prosandeev, Eugene, V. Colla, Haydn Chen, S. G. Lu, R. Blinc, Z. Kutnjak, P. Gemeiner, B. Dkhil, L. S. Kamzina // *Physical Review B*. – 2007. – Vol. 76, No 6. – Art. № 060101. – (4p.). – Режим доступа: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.060101> (дата обращения 20.03.2023). Q1 (SJR).

A77. Dielectric and piezoelectric properties of (001)-oriented $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$ single crystals with $0.1 \leq x \leq 0.4$ / A.S. Emelyanov, **S.I. Raevskaya**, F.I. Savenko, V.Yu. Topolov, I.P. Raevski, A.V. Turik, A.L. Kholkin // *Solid State Communications*. – 2007. – Vol. 143, № 3. – P. 188-192. – Режим доступа: <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2007.02.003> (дата обращения 20.03.2023). Q2 (SJR).

A78. E-T phase diagrams for $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ - PbTiO_3 single crystals/ I. P. Raevski, A. S. Emelyanov, F.I. Savenko, **S.I. Raevskaya**, S. A. Prosandeev, E. V. Colla, D. Viehland, W. Kleemann, S. B. Vakhrushev, J-L. Dellis, El. M. Marssi, L. Jastrabik // *Ferroelectrics*. – 2006. – Vol. 339, № 1. – P. 137-146. – Режим доступа: <https://doi.org/10.1080/00150190600738147> (дата обращения 20.03.2023). Q4 (SJR).

A79. Dielectric and Mössbauer studies of B-cation order-disorder effect on the properties of $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ relaxor ferroelectric / S. P. Kubrin, **S.I. Raevskaya**, S.A. Kuropatkina, I.P. Raevski, D.A. Sarychev // *Ferroelectrics*. – 2006. – Vol. 340, № 1. – P. 155-159. – Режим доступа: <https://doi.org/10.1080/00150190600889239> (дата обращения 20.03.2023). Q4 (SJR).

A80. Lead-free niobate ceramics with relaxor-like properties / **S. I. Raevskaya**, L.A. Reznichenko, I. P. Raevski, V.V. Titov, S.V. Titov, J-L. Dellis // *Ferroelectrics*. – 2006. – Vol. 340, № 1. – P. 107-112. – Режим доступа: <https://doi.org/10.1080/00150190600889114> (дата обращения 20.03.2023). Q4 (SJR).

A81. Bias-field effect on the temperature anomalies of dielectric permittivity in $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ - PbTiO_3 single crystals / I. P. Raevski, S. A. Prosandeev, S. A. Emelyanov, **S.I. Raevskaya**, E. V. Colla, D. D. Viehland, W. Kleemann., S. B. Vakhrushev, J-L. Dellis, M. El. Marssi, L. Jastrabik // *Physical Review B*. – 2005. – Vol. 72, № 18. – Art. № 184104 (8 p.). – Режим доступа: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.184104> (дата обращения 20.03.2023). Q1 (SJR).

A82. Diffuse phase transition in NaNbO_3 :Gd single crystals / I.P. Raevski, S. A. Prosandeev, K. G. Abdulvakhidov, L. A. Shilkina, **S.I. Raevskaya**, V. V. Eremkin, V. G. Smotrakov, L. Jastrabik // *Journal of Applied Physics*. – 2004. – Vol. 95, № 8. – P. 3994-3999. – Режим доступа: <https://doi.org/10.1063/1.1669054> (дата обращения 20.03.2023). Q2 (SJR).

A83. Comparative study of cation ordering effects in single crystals of 1:1 and 1:2 complex perovskites solid solutions / I. P. Raevski, S. A. Prosandeev, S.M. Emelyanov, V.G. Smotrakov, V.V. Eremkin, I.N. Zakharchenko, **S.I. Raevskaya**, E.S. Gagarina, F.I. Savenko, E.V. Sahkar // *Ferroelectrics*. – 2004. – Vol. 298, №1. – P. 267-274. – Режим доступа: <https://doi.org/10.1080/00150190490423660> (дата обращения 20.03.2023). Q4 (SJR).

A84. NaNbO_3 -based relaxor / I.P. Raevski, L.A. Reznichenko, M.A. Malitskaya, L.A. Shilkina, S.O. Lisitsina, **S.I. Raevskaya**, E.M. Kuznetsova // *Ferroelectrics*. – 2004. – Vol. 299, № 1. – P. 95-101. – Режим доступа: <https://doi.org/10.1080/00150190490429231> (дата обращения 20.03.2023). Q4 (SJR).

A85. The effect of DC electric field on the dielectric properties of $\text{Pb}_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ solid solution crystal / I.P. Raevski, M.A. Malitskaya, E.S. Gagarina, V.G. Smotrakov, E.V. Sahkar, **S.I. Raevskaya**, V.V. Eremkin // *Ferroelectrics*. – 2004. – Vol. 299, №1. – P. 115-120. – Режим доступа: <https://doi.org/10.1080/00150190490429268> (дата обращения 20.03.2023). Q4 (SJR).

A86. Empirical scaling of the dielectric permittivity peak in relaxor ferroelectrics / A.A. Bokov, Y.-H. Bing, W. Chen, Z.-G. Ye, S. A. Bogatina, I. P. Raevski, **S.I.**

Raevskaya, E.V. Sahkar // Physical Review B. – 2003. – Vol. 68, № 5. – Art. № 052102 (4 p.). – Режим доступа: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.68.052102> (дата обращения 20.03.2023). Q1 (SJR).

Патенты

А87. Патент № 2413186 С2 Российская Федерация, МПК G01J 5/00. Многослойный пироэлектрический 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 20.03.2023).

А88. Патент № 2736947 С1 Российская Федерация, МПК С01В 13/14. Способ получения монофазного $PbIn_{1/2}Ta_{1/2}O_3$ индий танталата свинца со структурой перовскита: № 2020105089 : заявл. 03.02.2020 : опубл. 23.11.2020, Бюл. № 33 / А.А. Гусев, В.П. Исупов, И.П. Раевский, **С.И. Раевская**; патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук. – 18с.: ил. – Режим доступа: <https://patentimages.storage.googleapis.com/d2/07/a2/af4664b9c49c75/RU2736947C1.pdf> (дата обращения 20.03.2023).