

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

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**

1.3.8. Физика конденсированного состояния

Диссертация
на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Научный консультант:
доктор физико-математических наук,
профессор **Резниченко** Лариса Андреевна

Ростов-на-Дону – 2023

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	4
1 Сегнетоэлектрические, релаксорные и магнитные свойства сложных оксидов $PbB'_nB''_mO_3$ со структурой типа перовскита (<i>литературный обзор</i>)	10
1.1 Влияние композиционного упорядочения катионов B' и B'' и технологических факторов на диэлектрические и магнитные свойства $PbB'_nB''_mO_3$	10
1.2 Свойства мультиферроиков $PbFe_nB''_mO_3$ и влияние на них композиционного упорядочения катионов B' и B'' и технологических факторов.....	16
1.2.1. Соединения $PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ и $PbFe_{1/2}Ta_{1/2}O_3$	16
1.2.2 Соединение $PbFe_{1/2}Sb_{1/2}O_3$	25
1.3 Соединения $BaFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ и $AFe_{1/2}B''_{1/2}O_3$ ($A = Ca, Sr, Pb$ или Bi ; $B'' = Nb, Ta$ или Sb) с гигантским низкочастотным диэлектрическим откликом.....	27
1.4 Сегнетоэлектрики с размытым фазовым переходом.....	29
1.5 Размытие максимума $\varepsilon'(T)$ релаксоров.....	43
1.6 Влияние электрического поля и технологических факторов на свойства релаксоров.....	49
2. Объекты и методы их приготовления и исследования	54
3. Структура, диэлектрические и магнитные свойства $PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$, $PbFe_{1/2}Ta_{1/2}O_3$ и $PbFe_{1/2}Sb_{1/2}O_3$ и их твердых растворов.....	61
3.1 Фазовые переходы в $PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ и $PbFe_{1/2}Ta_{1/2}O_3$ и влияние на их свойства электропроводности	62
3.2 Фазовые переходы ферростибиата свинца $PbFe_{1/2}Sb_{1/2}O_3$	71
3.3 Диэлектрические свойства $BaFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ и твердых растворов системы $(1-x)PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3 - xBaFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$	77
3.4 Регистрация фазовых переходов $PbB'_mB''_{1-m}O_3$ методом генерации второй оптической гармоники.....	82

4 Влияние электрического поля на диэлектрические, пьезоэлектрические и пирозлектрические свойства $PbB'_mB''_{1-m}O_3$	87
4.1 (001)-ориентированные кристаллы твердых растворов системы $(1-x)PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3-xPbTiO_3$	87
4.2 Фазовые E, T -диаграммы керамики и (001)-ориентированных кристаллов твердых растворов системы $(1-x)PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3-xPbTiO_3$ с $x = 0...0,4$	88
4.3 Влияние постоянного электрического поля на пьезоэлектрические и пирозлектрические свойства кристаллов и керамики $PbB'_mB''_{1-m}O_3$	109
4.4 Эффекты магнитоэлектрического взаимодействия в кристаллах и керамике $PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$, $PbFe_{1/2}Ta_{1/2}O_3$ и твердых растворов системы $(1-x)PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3-xPbTiO_3$	118
5. Влияние электрического поля на диэлектрические свойства и диэлектрическую управляемость тройных оксидов $PbB'_mB''_{1-m}O_3$	128
6. Влияние композиционного упорядочения на диэлектрические и магнитные свойства тройных оксидов $PbB'_mB''_{1-m}O_3$	133
Заключение.....	150
Список литературы.....	153
Приложение А. Список публикаций автора.....	172
Приложение В. Перечень используемых сокращений и обозначений.....	192

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы

Сложные перовскиты $PbB_n'B_m''O_3$ 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, т.е. сочетания одновременно сегнетоэлектрических и магнитных свойств [1–5]. Это открывает чрезвычайно широкие перспективы практического применения перовскитов $PbB_n'B_m''O_3$.

Исследования, проведенные к началу работы над диссертацией, показали, что чрезвычайно большое влияние на свойства упомянутых выше соединений оказывают сильное электрическое поле E , степень упорядочения ионов B' и B'' и технология приготовления [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 $PbB_n'B_m''O_3$ 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 $PbB_n'B_m''O_3$ и их твёрдых растворов с помощью электрического и магнитного полей, а также с использованием 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 $PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ (PFN), ферротанталата свинца $PbFe_{1/2}Ta_{1/2}O_3$ (PFT), и твёрдых растворов на их основе с низкой электропроводностью, выдерживающие приложение сильных электрических полей.

3. Определить влияние высокоэнергетической механоактивации на диэлектрические свойства сложных перовскитов $PbB_n'B_m''O_3$

4. Определить диэлектрические и магнитные свойства нового высокоупорядоченного перовскита – мультиферроика ферростибиата свинца $PbFe_{1/2}Sb_{1/2}O_3$ (PFS), полученного с помощью синтеза под высоким давлением.

5. Добиться значительного изменения температуры и размытия максимума диэлектрической проницаемости в высокоупорядоченном вольфрамате со структурой перовскита $PbMg_{1/2}W_{1/2}O_3$ (PMgW).

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_{II} температура $T_{m\epsilon}$ увеличивается с увеличением E .

2. Определена величина порогового электрического поля E_{II} зависимости $T_{m\epsilon}(E)$ в кристаллах и керамиках большого числа релаксоров и

сегнетоэлектриков с различной степенью размытия максимума $\epsilon(T)$. Показано, что релаксорные свойства проявляются только при $E < E_{\text{п}}$. 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 керамик перовскитов $\text{PbB}_n'\text{B}_m''\text{O}_3$ 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 нанодомены.

6. Обнаружена критическая зависимость пироэлектрического коэффициента от напряженности постоянного электрического поля в кристаллах и керамике PMN-хРТ, керамике $\text{PbFe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ и кристаллах $\text{Sr}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{Nb}_2\text{O}_6$. 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 $(1-x)\text{PFN} - x\text{AFN}$ ($A = \text{Ba}, \text{Ca}$),

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, а также появлением релаксорных свойств.

9. В новом высокоупорядоченном (степень упорядочения более 90%) мультиферроике PFS, который синтезируется в структуре перовскита только под высоким давлением, обнаружено наличие очень высокого релаксационного максимума магнитной восприимчивости при 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 $\epsilon(T)$ керамик сложных перовскитов $PbB_n'B_m''O_3$.

Практическая значимость основных результатов

1. Экспериментально установлена возможность управления величиной и температурой максимумов температурной зависимости пьезомодуля и пирокоэффициента кристаллов PMN-xPT 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 керамик 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 - 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, что 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, а также 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 пьезоэлектрического 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 $T_{m\varepsilon}$ максимума $\varepsilon'(T)$ при достаточно сильных электрических полях, а зависимость T_{mn} от напряженности поля E всегда слабее, чем зависимость $T_{m\varepsilon}(E)$.

6. Высокэнергетический механосинтез является эффективным методом управления как температурами максимума $\varepsilon'(T)$, 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, непротиворечивостью результатов литературным данным.

1. Сегнетоэлектрические, релаксорные и магнитные свойства сложных оксидов со структурой типа перовскита (*литературный обзор*) 1

Из литературы [1-7] известно, что тройные сегнетоэлектрические (СЭ) оксиды семейства перовскита (ОСП) типа $PbB'_nB''_mO_3$, обладающие уникальными электрофизическими свойствами: гигантскими значениями низкочастотного диэлектрического отклика (рисунок 1.1), пьезоэлектрического, пироэлектрического, электрострикционного, электрооптического, электрокалорического и других откликов [8 - 15] интенсивно исследуются уже более 50 лет и являются основой или компонентами огромного количества функциональных материалов различного назначения, по-прежнему, оставаясь в фокусе материаловедения [16 – 21].

В ОСП $PbB'_nB''_mO_3$, катионы B' и B'' могут либо располагаться в октаэдрах случайным образом, либо чередоваться в соседних кислородных октаэдрах, подобно ионам Na и Cl в структуре NaCl. Такое упорядочение приводит к появлению сверхструктурных линий на рентгенограммах [5, 22 - 28]. Порядок (или беспорядок) в размещении различных ионов по одинаковым кристаллографическим положениям обычно называют композиционным или химическим и для его количественной оценки, как правило, используют параметр дальнего порядка S , который равен 1 в полностью упорядоченном состоянии и нулю в неупорядоченном [22 - 28].

1.1 Влияние композиционного упорядочения катионов B' и B'' и технологических факторов на диэлектрические и магнитные свойства $PbB'_nB''_mO_3$

Во многих тройных ОСП помимо СЭ или АСЭ фазовых переходов обнаружены также фазовые переходы типа композиционный порядок-беспорядок (ФППБ) в области высоких температур $T = 1270 \dots 1800$ К [25, 27]. Выше температуры ФППБ разновалентные ионы B' и B'' располагаются по

внутриоктаэдрическим узлам решетки хаотически, в то время как ниже этой температуры равновесным является упорядоченное состояние.

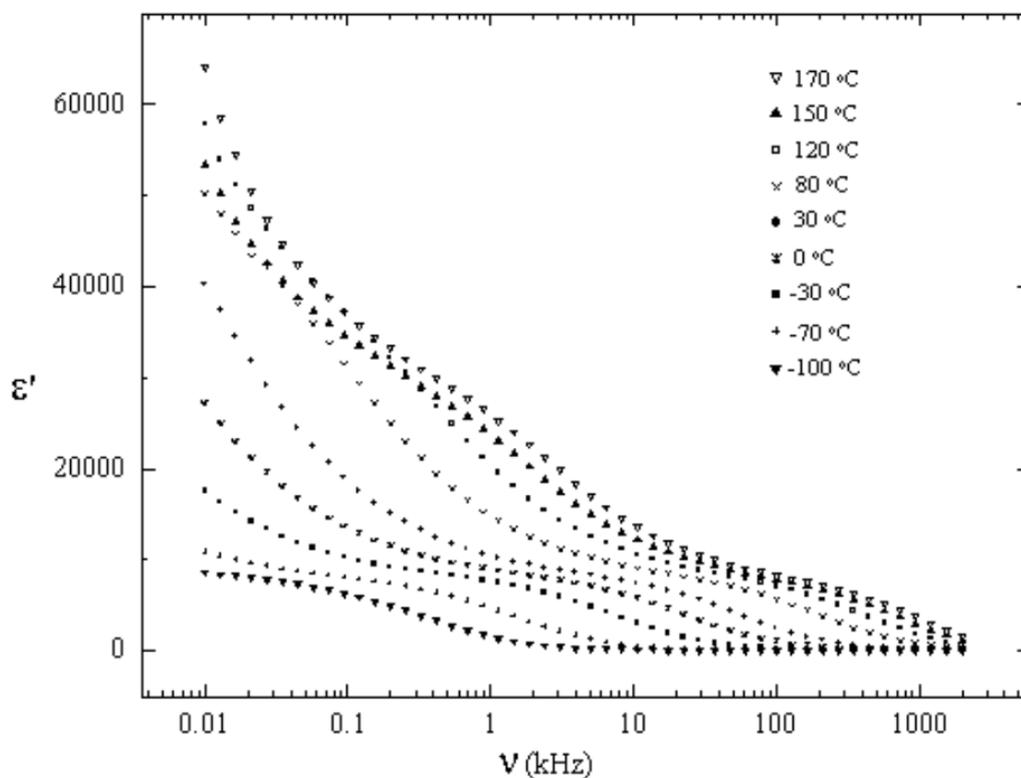


Рисунок 1.1 – Частотные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости ϵ' , измеренные при различных температурах для керамики BFN моноклинной модификации по [15].

Процесс композиционного упорядочения при охлаждении заключается в перераспределении ионов различных сортов между подрешетками B' и B'' , которое происходит диффузионным путем, то есть неупорядоченное состояние, свойственное высокотемпературной фазе, часто можно сохранить и при низкой температуре, где диффузия практически невозможна. Необходимым условием такого сохранения является высокая скорость охлаждения образца. Таким образом, в отличие от фазовых переходов различных типов (ФППБ, ФП диэлектрик-сверхпроводник, ФП парамагнетик-антиферромагнетик, морфотропный ФП, и другие), переохлажденное состояние достигается только в случае переходов I рода.

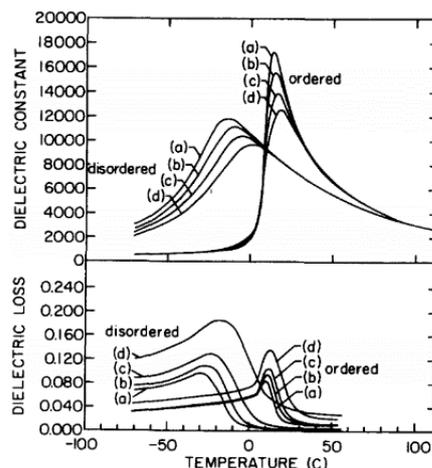


Рисунок 1.2 – Температурные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости ε' и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$, упорядоченного ($S=0,8$) и разупорядоченного ($S=0,35$) кристаллов $\text{PbSc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$, измеренные на различных частотах: (а) 1 кГц, (б) 10 кГц, (с) 100 кГц, (д) 1000 кГц по работе [7].

При ФППБ, благодаря термодинамическому гистерезису, оно возможно и при переходе II рода, благодаря гистерезису кинетическому, обусловленному медленным протеканием диффузионных процессов. Это открывает чрезвычайно широкие возможности для управления свойствами сложных перовскитов [25, 28, A83], которые очень сильно зависят (рисунок 1.2) от величины S без изменения их состава [25, 28, A83].

В литературе имеются сведения о том, что длительная (десятки часов) механоактивация приводит к разупорядочению сложных оксидов со структурой перовскита (ОП) типа $\text{Pb}B'_nB''_m\text{O}_3$ (рисунок 1.3). Однако имеющиеся данные ограничены только тремя ОП: $\text{PbSc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ (PST) [28], PFN [5] и твердым раствором $0.6\text{Pb}_2\text{MgWO}_6-0.4\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ [5]. Следует отметить, что полученные результаты не вполне надежны, так как в работах [5, 28] не учитывался тот факт, что с ростом времени механоактивации сильно уменьшается (вплоть до наномасштаба) размер частиц обрабатываемых

материалов, а это приводит к размытию и подавлению рефлексов на рентгенограммах.

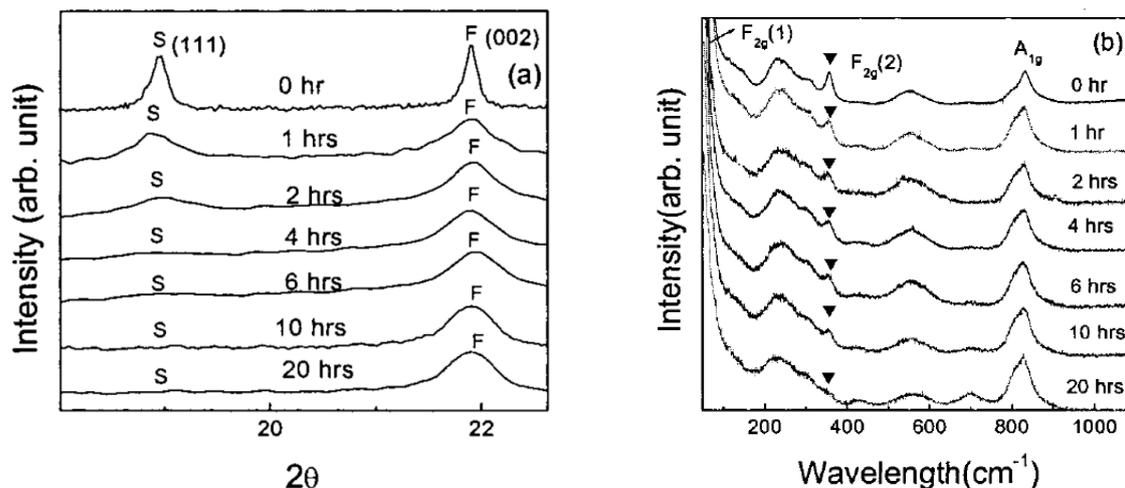


Рисунок 1.3. –Рентгенограммы механоактивированной керамики PST, иллюстрирующие наличие наиболее интенсивных сверхструктурных отражений (111), связанных с упорядочением катионов Sc^{3+} и Ta^{5+} в сравнении с фундаментальными отражениями (002) (а) и рамановские спектры механоактивированной керамики PST, на которых треугольниками отмечены пики, связанные с упорядочением катионов Sc^{3+} и Ta^{5+} (b) по данным работ [5, 28]. Цифры у кривых показывают длительность механоактивации в часах.

Так как степень упорядочения оценивается по относительной интенсивности сравнительно слабых сверхструктурных линий, их размытие и подавление за счет уменьшения размера частиц может быть ошибочно приписано разупорядочению. Отметим также, что спекание керамики и измерения диэлектрических свойств механоактивированной (МА) керамики упорядочивающихся ОСП проведены [28] только для PST (рисунок 1.4). Вместе с тем, поскольку температуры сегнетоэлектрического (СЭ) фазового перехода в упорядоченном и разупорядоченном состоянии PST: 255 и 315 К соответственно, отличаются [26, 27] не очень сильно, результаты диэлектрических измерений также неоднозначны.

С ростом времени механоактивации наблюдалось размытие максимума $\varepsilon'(T)$, усиление его зависимости от частоты и небольшое повышение $T_{m\varepsilon}$ [28],

что было интерпретировано, как доказательство разупорядочения. Однако при разупорядочении PST $T_{m\epsilon}$ уменьшается [26], а размытие максимума $\epsilon'(T)$ и усиление его зависимости от частоты можно объяснить и другими причинами, например, ростом концентрации различного рода дефектов [25 - 27]: вакансий, дислокаций или других).

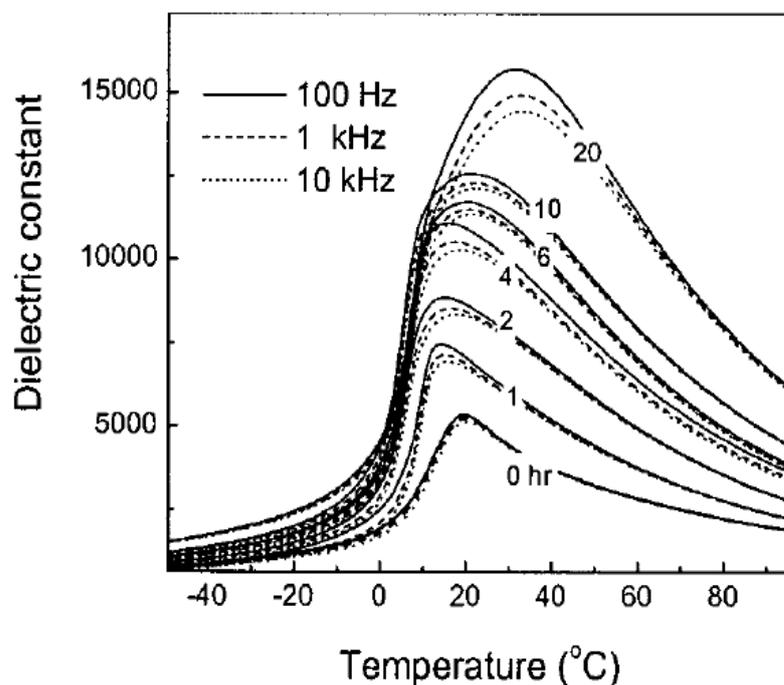


Рисунок 1.4 – Зависимости $\epsilon'(T)$ МА керамики PST, спеченной при 1200 °C в течение 2 часов после механоактивации с различной длительностью По данным работы [28]. Цифры у кривых показывают длительность механоактивации в часах.

Некоторые тройные ОСП являются мультиферроиками - материалами, обладающими одновременно двумя или более различными параметрами порядка. Сосуществование, например, сегнетоэлектрического (СЭ) и магнитного порядка позволяет использовать магнитное поле для управления поляризацией и, соответственно, использовать электрическое поле для управления намагничиванием [1, 3, 4]. Мультиферроики находятся в настоящее время в центре внимания электронного материаловедения вследствие чрезвычайно привлекательной для практических применений

возможности использовать несколько путей для управления одним параметром с помощью поля, связанного с другим параметром порядка. Такие свойства делают эти материалы мультифункциональными. Помимо большого числа потенциальных применений в мультифункциональных устройствах, сосуществование СЭ и магнитного порядка представляет большой фундаментальный интерес.

Механизм взаимосвязи, например СЭ и магнитных параметров порядка является нетривиальным и мало изучен. В число наиболее перспективных мультиферроиков входят Fe-содержащие сложные ОСП $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ (PFN) и $\text{PbFe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ (PFT) [1, 12, 13, 22, 23, 30–34]. Температура T_M магнитного фазового перехода (ФП) в сложных Fe-содержащих оксидах зависит только от числа возможных связей Fe–O–Fe в кристаллической решетке [29]. Поэтому основным способом управления T_M является изменение концентрации катионов Fe^{3+} путем приготовления различных твердых растворов.

Как показано в работах [44, 45, 46, A1, A4, A12, A14], в тройных перовскитах $\text{PbFe}_{1/2}\text{B}''_{1/2}\text{O}_3$ существует дополнительная возможность контролировать температуру антиферромагнитного (АФМ) фазового перехода (температуру Нееля, T_N), изменяя степень S упорядочения B -катионов, так как такое упорядочение изменяет число магнитных ионов в соседних элементарных ячейках. Нами на примере PFN и PFT, впервые показана возможность изменять температуру магнитного фазового перехода в тройных ОСП с помощью механоактивации и предложена модель, объясняющая этот факт частичным разупорядочением ионов железа и ниобия (или тантала) [A1, A14, A23]. Подобных эффектов можно ожидать и в других сложных ОСП, содержащих магнитные ионы.

1.2 Свойства мультиферроиков $PbFe_nB''_mO_3$ и влияние на них композиционного упорядочения катионов B' и B'' и технологических факторов

Мультиферроики – соединения, обладающие как СЭ, так и магнитными свойствами, уже много лет привлекают все возрастающий интерес, так как позволяют создавать устройства, способные преобразовывать магнитный сигнал в электрический отклик или электрический сигнал в магнитный отклик [1 – 5]. Из ОСП, кроме $BiFeO_3$, наиболее популярными объектами исследований являются тройные железосодержащие перовскиты $PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ (PFN), $PbFe_{1/2}Ta_{1/2}O_3$ (PFT) и сравнительно недавно синтезированный под высоким давлением $PbFe_{1/2}Sb_{1/2}O_3$ (PFS).

В работах D. A. Sanchez с соавторами [32, 33] сообщалось, что в керамике твердых растворов систем $(1-x)PbFe_{1/2}Ta_{1/2}O_3 - xPb(Zr,Ti)O_3$ (PFT- x PZT), и $(1-x)PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3 - xPb(Zr,Ti)O_3$ (PFN- x PZT) с $x = 0.6...0.7$ при комнатной температуре наблюдаются петли гистерезиса $M(H)$ с насыщением в области $\sim 0.1 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$, что перспективно для использования в магнитоэлектронике. Однако литературные данные о магнитных и СЭ фазовых переходах в PFN, PFS и PFT, весьма противоречивы [1-3, 22, 46–48, 52, 53, 107].

1.2.1 Соединения $PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ и $PbFe_{1/2}Ta_{1/2}O_3$

Составы PFN и PFT были синтезированы более 70 лет назад в лаборатории Г. А. Смоленского [22, 23]. Было установлено, что они являются СЭ с температурами Кюри $T_C \approx 385 \text{ K}$ для PFN и $T_C \approx 243 \text{ K}$ – для PFT. В работе [22] структура PFN при 300 K была определена как псевдокубическая, однако в работах Г. Л. Платонова, Ю. Я. Томашпольского и Ю. Н. Веневцева с соавторами [3, 46], а также К. N. Ehses и Н. Schmid [47] сообщалось о ромбоэдрической структуре. Вместе с тем вопрос о структуре и ФП в PFN остается дискуссионным до настоящего времени. В работе I. N. Brunskill с

соавторами [48] измерения оптической индикатрисы монокристаллов PFN позволили наблюдать ещё один ФП (рисунок 1.5).

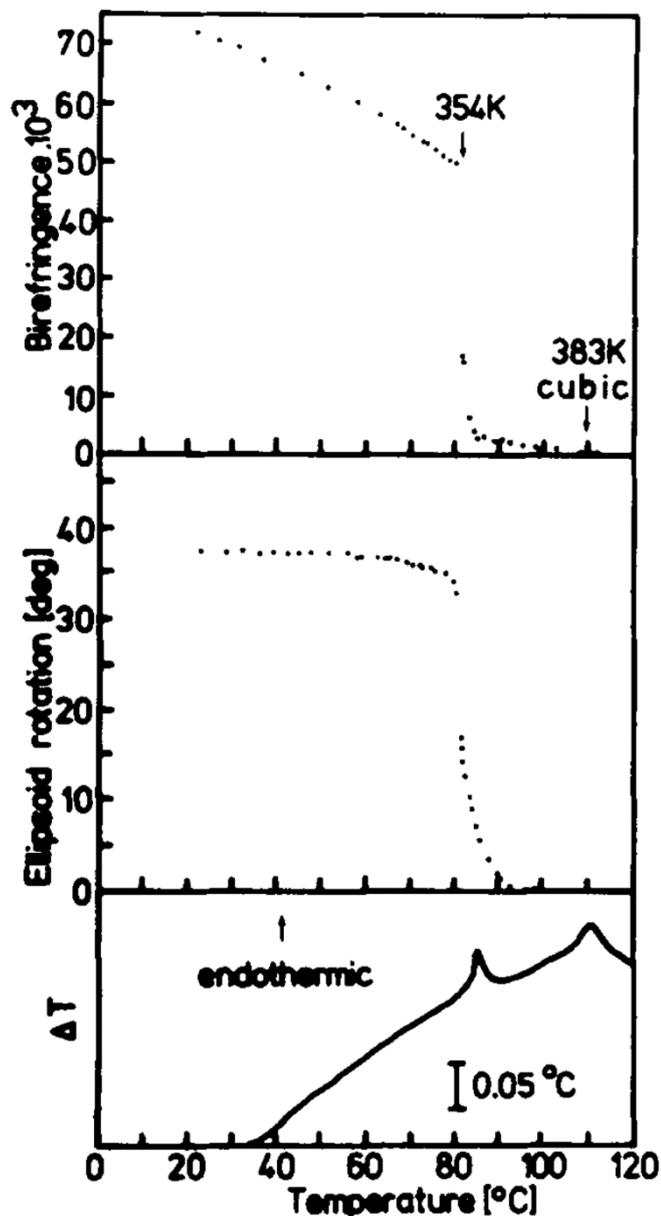


Рисунок 1.5 – Данные измерений дупреломления и ДТА из работы [48], свидетельствующие о наличии в кристалле PFN двух переходов: при 354 К и 383 К между тетрагональной и кубической фазами. Переход при 354 К сопровождается поворотом оптической индикатрисы.

При нагревании кристаллы вначале переходили в промежуточную СЭ фазу в области $T = 355...360$ К и лишь затем в интервале $T = 376...380$ К – в кубическую, что подтвердили исследования с использованием

синхротронного рентгеновского излучения в работах N. Lampis с соавторами [50] и W. Vonnu с соавторами [49] а также измерения зависимостей $\varepsilon'(T)$ кристаллов PFN в работе I. P. Raevsky с соавторами [107] (рисунок 1.6) и температурных зависимостей ε' , спонтанной поляризации P_s , коэрцитивного поля E_c , параметра элементарной ячейки a и спектров электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) поляризованной керамики PFN в работе I. P. Raevski с соавторами [61] (рисунок 1.7).

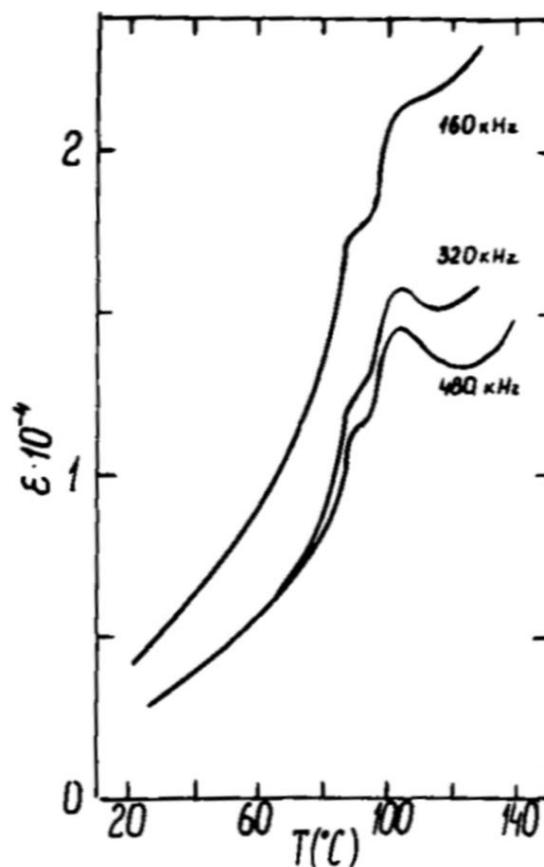


Рисунок 1.6 – Зависимости $\varepsilon(T)$ кристалла PFN по данным [107], свидетельствующие о наличии двух фазовых переходов выше 20 °С.

Структура СЭ фазы, стабильной в области $T = 355...385$ К по данным работ [49, 50, 51] является тетрагональной. Заметим, что ни наличие СЭ фазового перехода в области $T = 355...360$ К, ни тетрагональная структура СЭ

фазы, стабильной в области $T = 355...385$ К, как в более ранней работе S. A. Mabud [52], так и в более поздней работе А. В. Павленко с соавторами [53], посвящённых рентгенографическому исследованию структуры PFN, не подтвердились. Однако, в тех же работах [52, 53], а также в статье S. P. Singh с соавторами [54], структура PFN при 300 К, была определена как моноклинная.

В то же время имеется ряд современных работ, например, та же работа [52] и работа Иванова С.А. с соавторами [54], где сообщалось о ромбоэдрической ($R3m$) структуре PFN при 300 К. Отметим, что в отличие от ОСП типа $PbB'_nB''_mO_3$ (B' -Sc,In,Yb,Lu; B'' - Nb,Ta) [23-28], на рентгенограммах PFN не наблюдали сверхструктурных отражений, связанных с упорядочением ионов Fe и Nb.

Наиболее подробно исследованными твёрдыми растворами (ТР) на основе PFN являются $(1-x)$ PFN- $xPbTiO_3$ (PFN- xPT). О.С. Дидковская с соавторами [55] сообщали, что для этой системы морфотропная фазовая граница (МФГ) между ромбоэдрической и тетрагональной фазами находится в окрестности $x \approx 0,07$, хотя в более поздней работе Sai V.V.S.S.S. Sunder с соавторами [56] сообщалось, что МФГ наблюдается при $x \approx 0,2$. В работе S. P. Singh с соавторами [57] было подтверждено наличие МФГ на фазовой x, T -диаграмме ТР $(1-x)PFN-xPT$ в области $x \approx 0,07$, но отмечалось, что в довольно широком диапазоне составов, близких к МФГ, сосуществуют моноклинная и тетрагональная фазы.

Известные на начало нашей работы статьи по свойствам PFN и PFT показывают, что как PFN, так и PFT, часто проявляют релаксороподобные свойства. В то же время керамика PFN с низкой проводимостью имеет очень слабо размытый максимум $\varepsilon'(T)$ [A42, A53, A86, 106] температура которого практически не зависит от частоты.

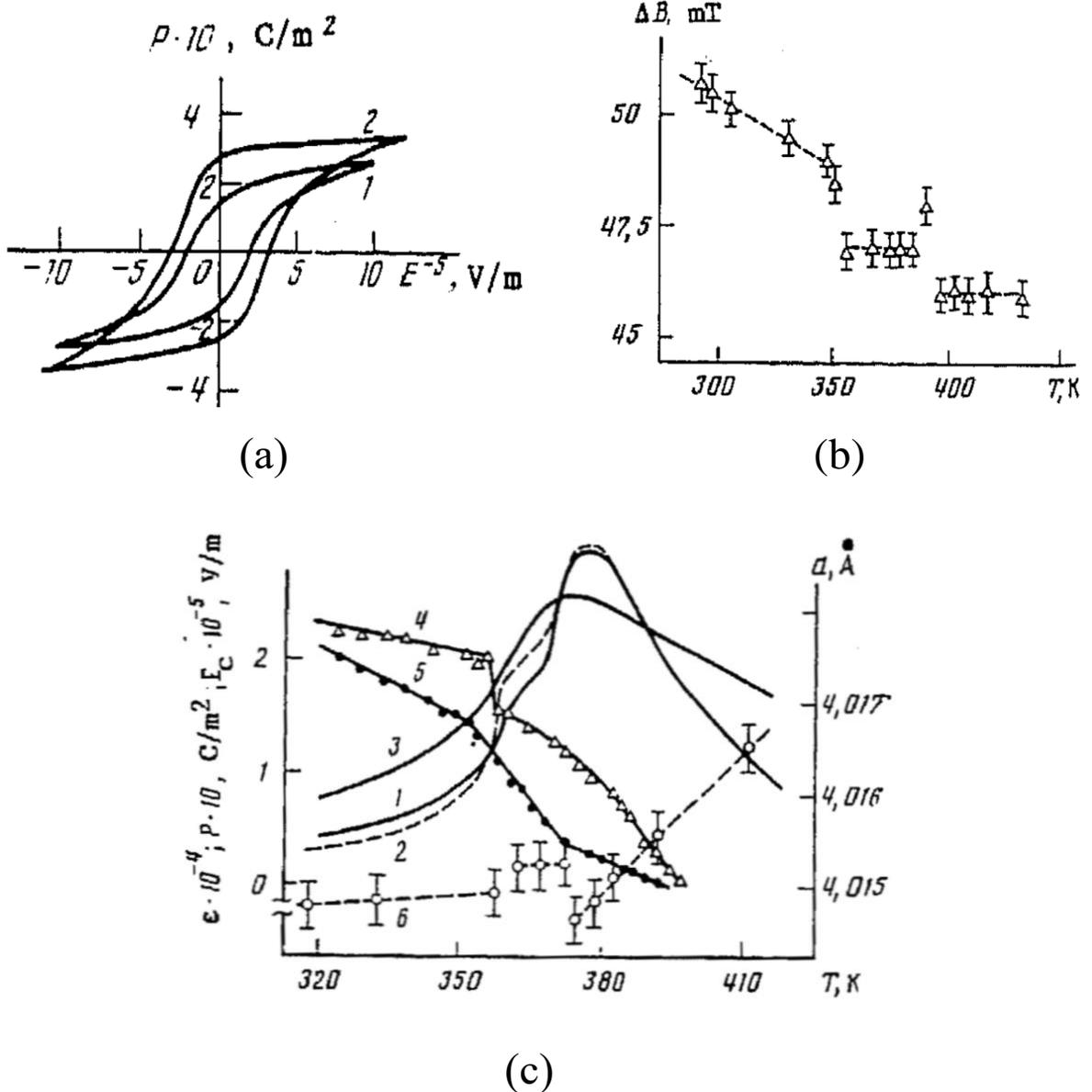


Рисунок 1.7 - Петли гистерезиса $P(E)$ керамик PFN (1) и PFN+1 вес.% Li (2) - (a); температурная зависимость ширины линии ЭПР порошка PFN, синтезированного в присутствии расплава NaCl - (b) и температурные зависимости ϵ (1 - 3), спонтанной поляризации P_s (4), коэрцитивного поля E_c (5) и параметра элементарной ячейки a керамик PFN (3, 6) и PFN+0,5 вес.% Li (1, 2, 4, 5) - (c). Кривая 2 измерена после поляризации образца охлаждением от 400 до 300 К в поле $E=10^5$ В/м по данным работы [61].

Ещё одним противоречием является то, что в классических релаксорах максимум $\varepsilon'(T)$ не связан с макроскопическим фазовым переходом. А как в PFN, так и в 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 нашей работы были весьма противоречивы.

Электропроводность и диэлектрические потери керамик PFN и PFT сильно зависят от температуры обжига (рисунок 1.8). При оптимальных температурах спекания (≈ 1100 °C PFN и ≈ 1200 °C PFT) величина проводимости при 300 К равна примерно 10^{-5} - 10^{-7} Ом⁻¹ см⁻¹ [59, 60, A9, A11, A16, A29, A64]. Наиболее эффективным способом снижения проводимости оказалось легирование Li, что приводит к снижению оптимальных температур обжига до $T = 1020 \dots 1050$ °C для PFN [A64] и $T = 1120 \dots 1150$ °C для PFT [A11] и уменьшению проводимости на 5 - 7 порядков. В нашей диссертации использовался именно этот метод.

Значения удельного сопротивления ρ при комнатной температуре для (1-x)PFN-xBFN, 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 [A16].

Следует отметить, что механизм влияния Li на свойства PFN и PFT до сих пор обсуждается (см. обзор этой дискуссии в работе [A16]).

В нелегированной керамике PFN максимум $\varepsilon'(T)$ проявляется только на высоких частотах и он сильно размыт. Легирование литием позволяет получить узкий максимум, однако температура Кюри-Вейсса больше температуры $T_{m\varepsilon}$ максимума $\varepsilon'(T)$, что является признаком размытого фазового перехода.

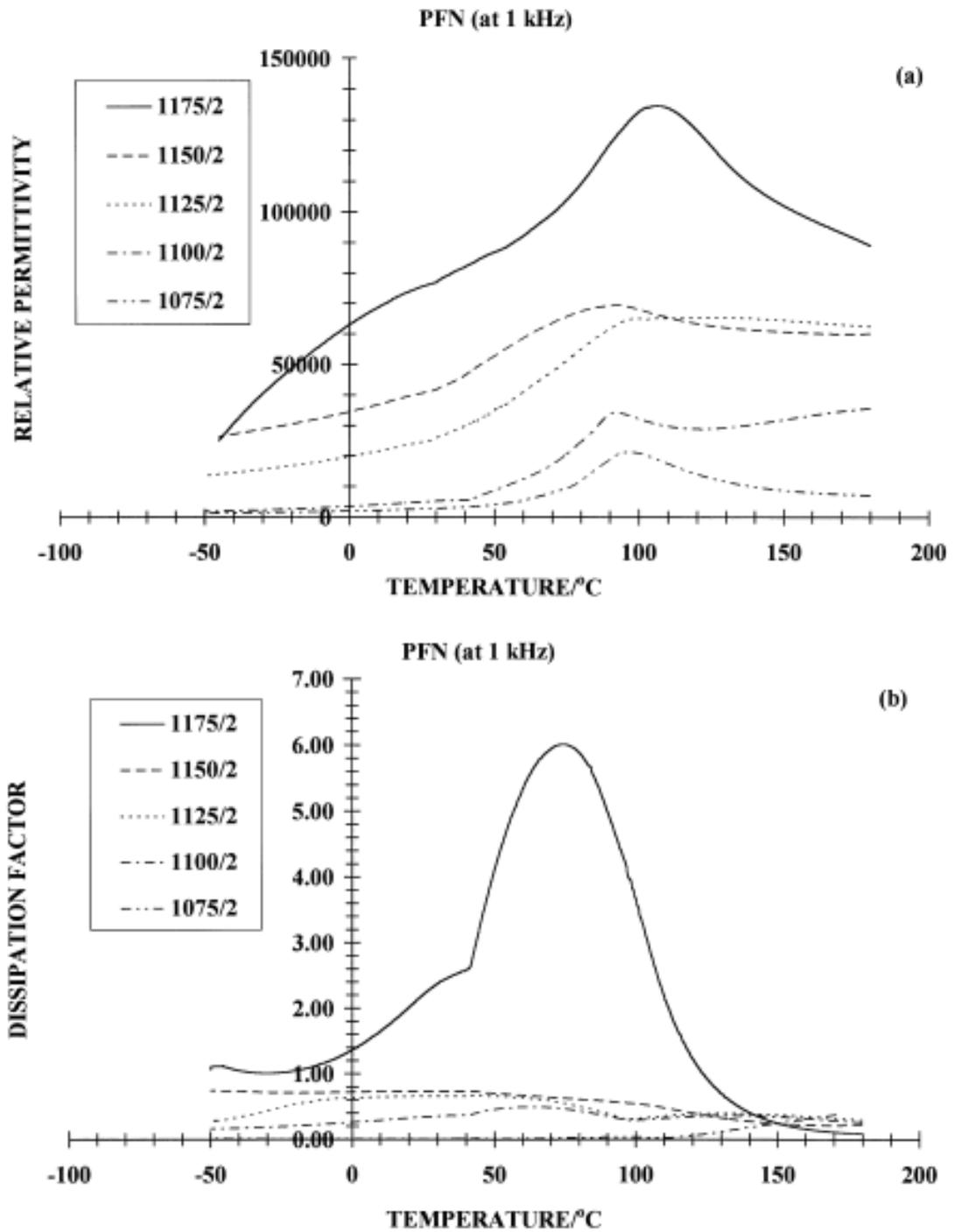


Рисунок 1.8. - Зависимости (а) $\varepsilon'(T)$ и (б) $\text{tg}\delta(T)$, измеренные в работе [60] на частоте 1 кГц, для нелегированной керамики PFN, спеченной в течение 2 часов при различных температурах.

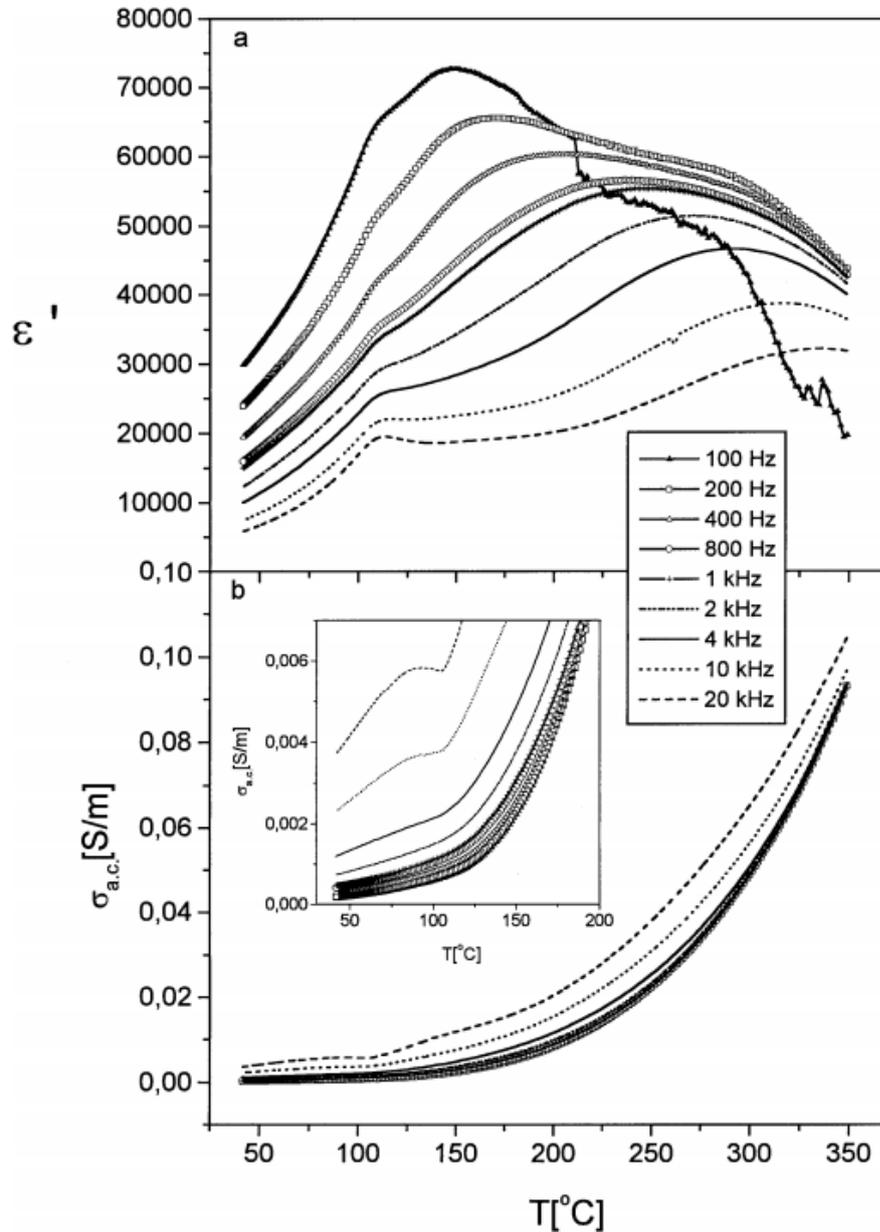


Рисунок 1.9 – Температурные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости ϵ' и проводимости на переменном токе σ_{ac} керамики $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$, измеренные на различных частотах. [42].

Внимательный анализ диэлектрических свойств кристаллов и релаксорной керамики PFT также показал много необычного [12, 59, A79]. Частотный сдвиг $T_{m\epsilon}$ хорошо описывается соотношением Фогеля – Фулчера, и температура Фогеля – Фулчера примерно соответствует температуре перехода в моноклинную фазу. Энергия активация в законе Фогеля – Фулчера (0,018 эВ

[A39]) близка к соответствующим значениям для так называемых «слабых» релаксоров, например $\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ (0,11 эВ [167]). Однако $T_{m\varepsilon}$ находится примерно в середине интервала тетрагональной фазы, а не в кубической фазе как у «слабых» релаксоров, претерпевающих спонтанный ФП в макродоменное СЭ состояние [167].

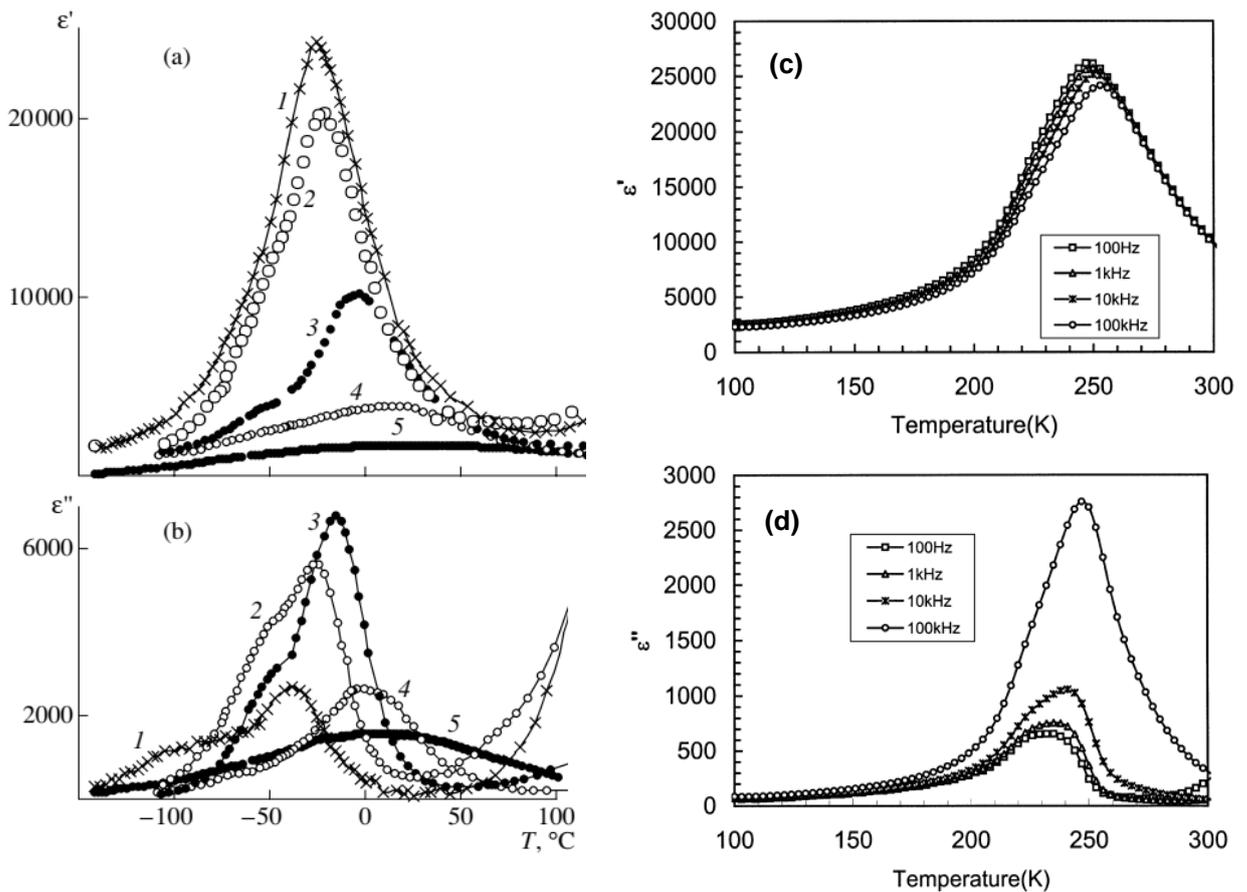


Рисунок 1.10. – Зависимости $\varepsilon'(T)$ и $\varepsilon''(T)$, измеренные на частотах 0,1 (1), 1(2), 10 (3), 100 (4), и 1000 кГц (5) для кристалла PFT, выращенного в работе [43] методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве при скорости охлаждения ≈ 5 °С/час (а, б) и керамики PFT, полученной в работе [59] обычным обжигом(с, d).

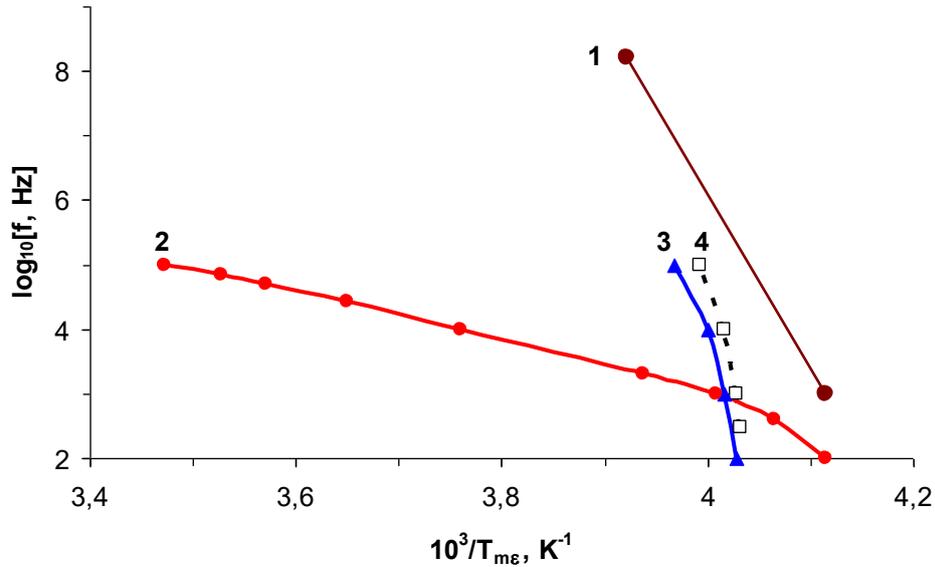


Рисунок 1.11 – Частотные зависимости температуры $T_{m\epsilon}$ максимума $\epsilon'(T)$ кристаллов PFT в координатах Аррениуса по данным работ [45] (1), и [43] (2), а также керамики PFT, полученной обычным обжигом, по данным [59] (3). Для сравнения пунктиром показана аналогичная зависимость для керамики PFT, легированной литием в нашей работе [A79].

Релаксороподобные свойства наблюдаются [43, 45, 59] как в керамике PFT, полученной обычным обжигом, так и в кристаллах (рисунки 1.10, 1.11).

1.2.2 Соединение $\text{PbFe}_{1/2}\text{Sb}_{1/2}\text{O}_3$

Тройной оксид состава $\text{PbFe}_{1/2}\text{Sb}_{1/2}\text{O}_3$ (PFS) относится к описанному выше семейству ОСП типа $\text{Pb}B'_nB''_m\text{O}_3$ и в обычных условиях кристаллизуется не в структуре перовскита, а в структуре пирохлора, поэтому для получения перовскитной модификации синтез проводили [A36, A45, A48] под давлением от 4 до 6 ГПа. На рентгенограммах PFS присутствуют [58] сверхструктурные линии, обусловленные упорядочением ионов Fe^{3+} и Sb^{5+} (рисунок 1.12).

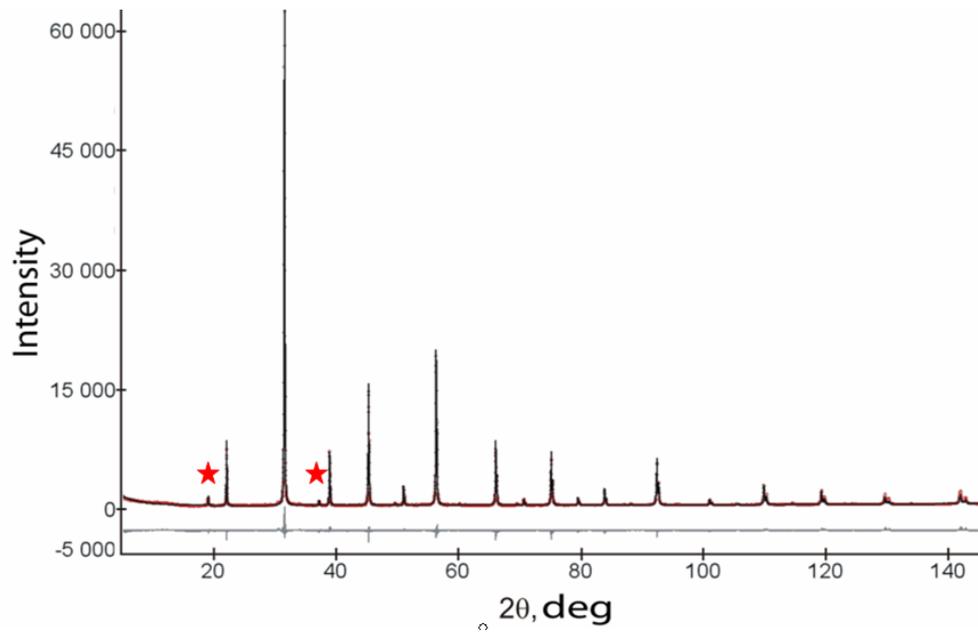


Рисунок 1.12 – Рентгенограмма образца PFS со степенью упорядочения $S \approx 0.85$ при 300 К. Звездочками отмечены наиболее интенсивные сверхструктурные отражение (111) и (311), обусловленные упорядочением ионов Fe^{3+} и Sb^{5+} [58]. Красные точки - экспериментальная интенсивность, сплошная черная линия - расчетная интенсивность, серая линия показывает их разность.

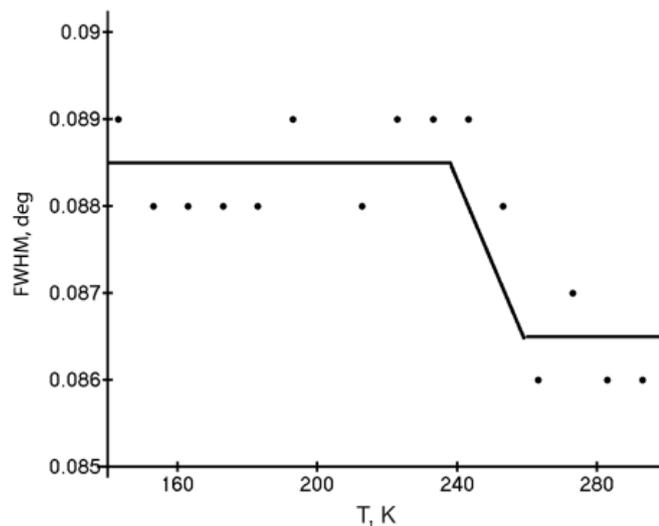


Рисунок 1.13. – Температурная зависимость полуширины на половине высоты (FWHM) отражения (220) на рентгенограмме PFS [58].

Предварительные исследования в работе М. А. Molokeev с соавторами [58] керамики PFS показали наличие в области $T = 210...220$ К размытого максимума $\varepsilon'(T)$, температура которого слабо зависит от частоты, f , измерительного поля, особенно в наиболее широко используемом диапазоне частот $f = 10^2...10^6$ Гц. Ниже $T \approx 200$ К в керамике PFS наблюдаются петли гистерезиса $P(E)$ с хорошим насыщением и величиной остаточной поляризации $P_r \approx 3,5$ мкКл/см² [A45], что свидетельствует о наличии СЭ свойств. Не исключен вариант, что СЭ фаза индуцируется сильным электрическим полем из АСЭ фазы при измерениях петель $P(E)$, подобно тому, как это наблюдается в NaNbO_3 [1, A19]. Интенсивность сверхструктурной линии (220) на рентгенограммах (рисунок 1.13), обусловленной композиционным упорядочением ионов Fe и Sb, резко уменьшается [58] при $T < 250$ К.

Приведенные выше результаты свидетельствуют о наличии у PFS перехода между СЭ или АСЭ фазами ниже 250 К. В этой же области температур наблюдалось уменьшение интенсивности фундаментального отражения (200), что, по-видимому, связано с изменением структуры [58]. Эти данные позволили предположить, что PFS, аналогично другим высокоупорядоченным сложным перовскитам $\text{PbB}'_{1/2}\text{B}''_{1/2}\text{O}_3$ [1, 25], является антисегнетоэлектриком.

1.3 Соединения $\text{BaFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ и



с гигантским низкочастотным диэлектрическим откликом

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 (рисунок 1.14) в некоторых работах (например, в [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 [16]. Отметим, что гигантский диэлектрический отклик на низких частотах наблюдался и в других ОСП типа $AFe_{1/2}B''_{1/2}O_3$ ($A = Pb, Sr$ или Ca ; $B'' = Nb, Ta$ или Sb) с повышенной проводимостью, а также в широко исследуемой керамике $CaCu_3Ti_4O_{12}$ со слоистой перовскитоподобной структурой и некоторых твердых растворах [114, 168]. В большинстве работ причиной гигантского диэлектрического отклика называются поляризация Максвелла – Вагнера, релаксация электронов, захваченных на ловушки или перескоки поляронов [16, 114, 168, 169].

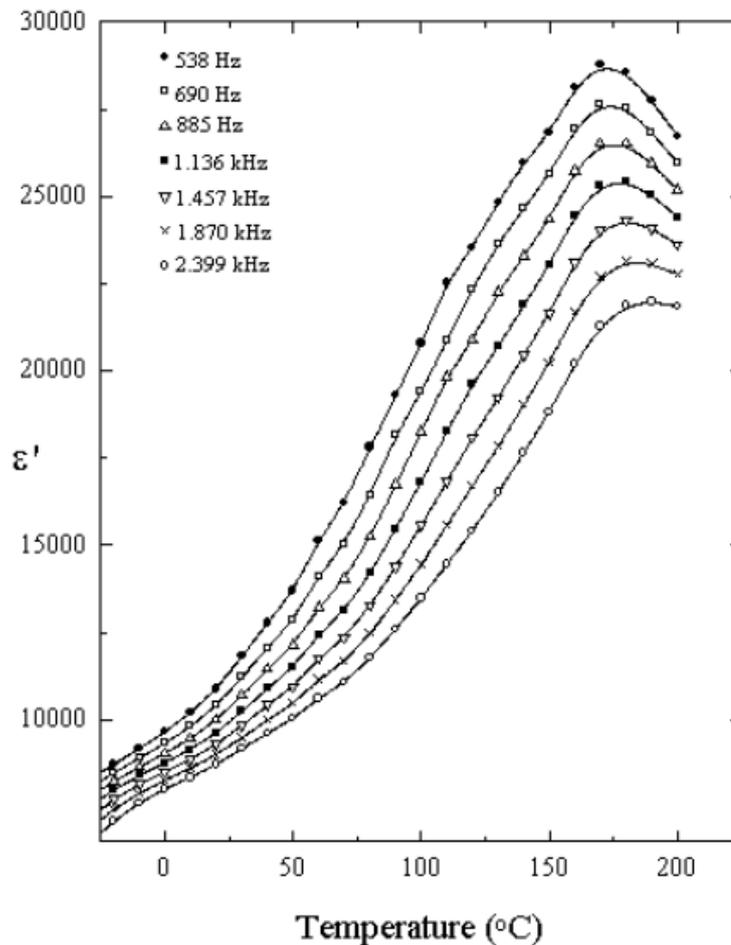


Рисунок 1.14 – Зависимость $\epsilon'(T)$ при различных частотах керамики моноклинной модификации BFN по данным работы [14].

Хотя в некоторых работах были получены петли гистерезиса $P(E)$, в проводящих материалах они, как правило, обусловлены нелинейной зависимостью проводимости от электрического поля [170].

1.4 Сегнетоэлектрики с размытым фазовым переходом

Неупорядоченные ОСП $PbB'_nB''_mO_3$, а также многие твердые растворы на их основе являются сегнетоэлектриками с размытым фазовым переходом [1, 3, 6-8, 12, 13, 15, 20, 21, 24-29, 62-88]. В таких материалах ε' не уменьшается скачком при охлаждении ниже T_C , максимум $\varepsilon'(T)$ весьма широк, а поляризация P сохраняется и выше температуры $T_{m\varepsilon}$ максимума ε' (рисунки 1.15 и 1.16). Такой ФП называют размытым, так как смена фаз происходит не резко в точке Кюри, как например, в кристаллах $BaTiO_3$, а в некотором интервале температур.

Сегнетоэлектрик-релаксор – это кристалл с размытым СЭ фазовым переходом (РСЭ ФП), P которого в области этого фазового перехода имеет релаксационный характер [1, 62–88]. Общая черта релаксорного состояния – широкий частотно-зависимый максимум $\varepsilon'(T)$ при $T \approx T_{m\varepsilon}$. Этот максимум, который сдвигается в сторону высоких температур с увеличением f , обычно не связан с макроскопическим структурным ФП. Впервые с РСЭ ФП столкнулись в 1951 году, когда в твердых растворах $Ba(Ti_{1-x}Sn_x)O_3$ при x , больших или равных 0.10 - 0.15, вместо привычного острого максимума $\varepsilon'(T)$ в точке СЭ ФП наблюдался пологий максимум. Было высказано предположение, что такое поведение связано с появлением в твердом растворе внутренних механических напряжений, или вхождением в кристаллическую решетку чужеродных ионов (Sn^{4+}) и их неравномерным распределением в узлах кристаллической решетки (флуктуации состава).

Из-за зависимости температуры Кюри от концентрации компонентов эти флуктуации могли приводить к различным локальным температурам Кюри (T_C^{loc}) в разных микрообъемах кристалла и к размытию ФП. Однако одного лишь предположения о флуктуациях состава не достаточно. Величина

флуктуации всегда связана с определенным объемом, и только в малом объеме она велика.

В то же время для обсуждения таких макроскопических понятий, как концентрация компонентов и T_C , рассматриваемые объемы должны быть достаточно велики. Нужно было решить вопрос о том, при каких объемах применение этих макроскопических понятий правомерно. Объем области должен допускать возникновение спонтанной поляризации P_S при отсутствии P_S в окружающей среде. В работах В. А. Исупова было показано, что при размере такой полярной нанообласти (PNR) порядка 100 \AA температурный интервал РСЭ ФП имеет разумную величину [96].

Таким образом, размытие СЭ ФП удовлетворительно объясняется возникновением в кристалле многочисленных PNR, окруженных параэлектрической (ПЭ) фазой, число и средний размер которых при охлаждении возрастает, за счет чего растет количество СЭ фазы. На низкотемпературной ветви максимума $\varepsilon'(T)$ наблюдается сильная частотная дисперсия, что обусловлено уменьшением флуктуаций дипольного момента полярных областей с ростом частоты (см. рисунки 1.15 и 1.16, а также рисунки 1.17 и 1.18). При достаточно низких температурах диполи замерзают, и дисперсия исчезает. Для релаксоров характерна также сильная частотная зависимость максимума ε'' или $tg\delta$, которая проявляется на высокотемпературном склоне максимума (см. рисунки 1.15 и 1.16).

Дисперсия на высокотемпературном склоне максимума считалась незначительной. Однако детальные исследования, выполненные в широком диапазоне частот 10^{-2} - 10^5 Гц в кристаллах и керамике $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ (PMN-хРТ) [89], выявили, что такого рода дисперсия заметна и важна для понимания релаксорного поведения. Анализ дисперсии ε' в PMN показал, что максимум диэлектрической проницаемости образован двумя составляющими: обычной релаксорной проницаемостью ε'_R и универсальной релаксационной восприимчивостью χ'_U . (см. рисунок 1.15).

Основной вклад, называемый обычной релаксорной восприимчивостью, отражает релаксорное поведение, описываемое распределением Кольрауша – Вильямса – Ваттса (Kohlrausch – Williams – Watts) и представляющего собой растянутую экспоненту. Вторым вкладом называется универсальная релаксорная восприимчивость, $\chi'_{U} - j\chi''$, которая и обуславливает слабую дисперсию на высокотемпературном склоне максимума действительной части диэлектрической проницаемости.

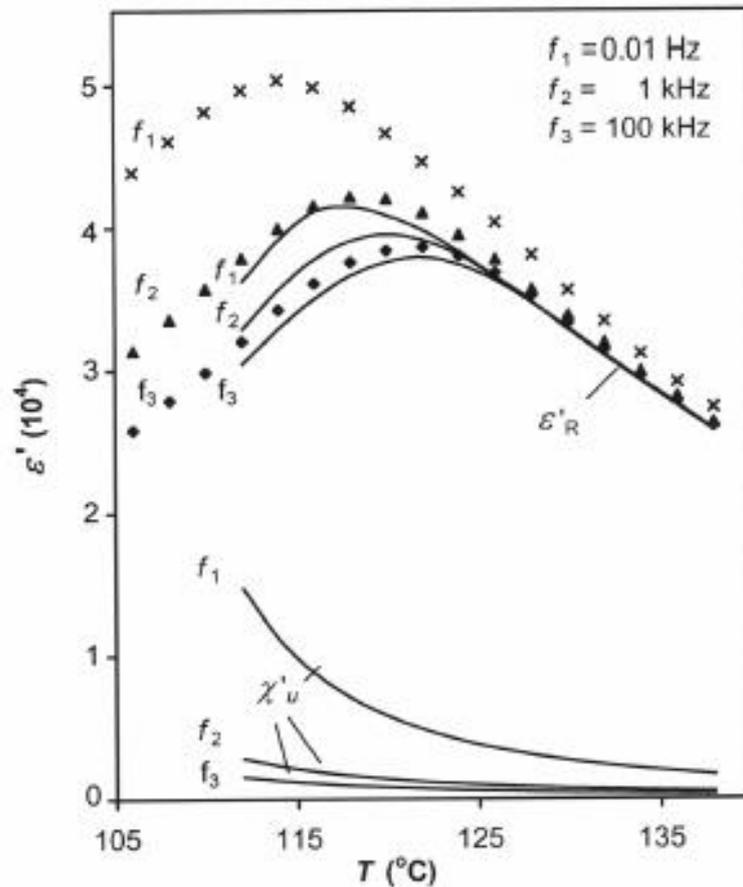
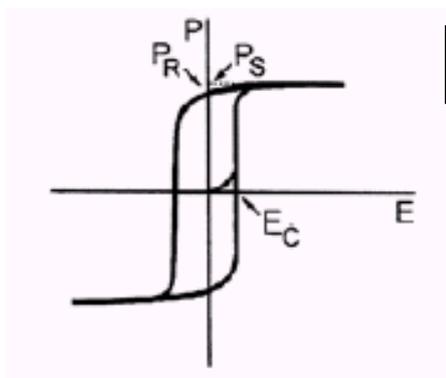


Рисунок 1.15 – Температурные зависимости двух компонент диэлектрической проницаемости ϵ (сплошные линии), определенных из анализа диэлектрической дисперсии керамики PMN-0.25PT: обычной релаксорной проницаемости ϵ'_R и универсальной релаксационной восприимчивости χ'_{U} . Точки соответствуют экспериментальным значениям

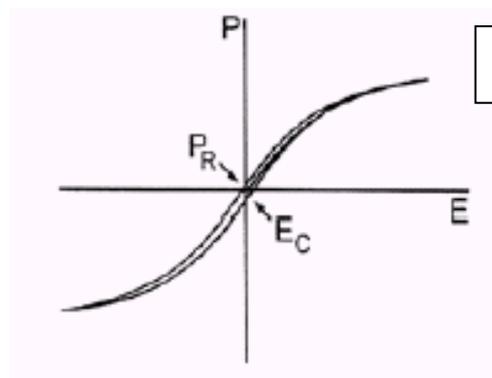
$$\epsilon' = \epsilon'_R + \chi'_{U}. \text{ По данным работы [89].}$$

Релаксор



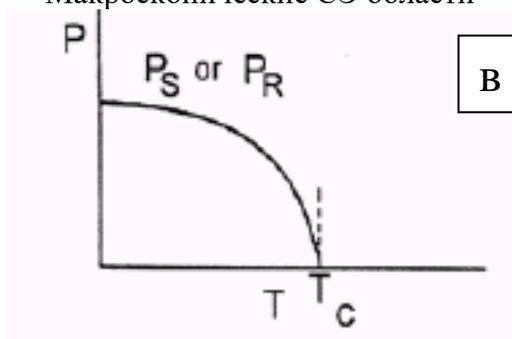
а

Макроскопические СЭ области

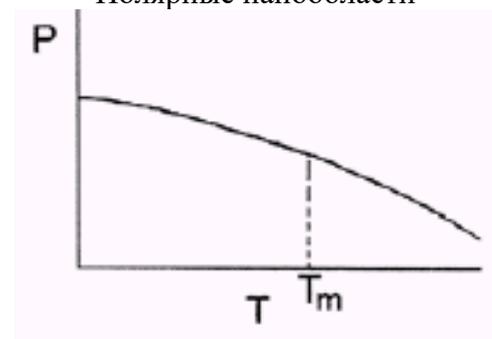


б

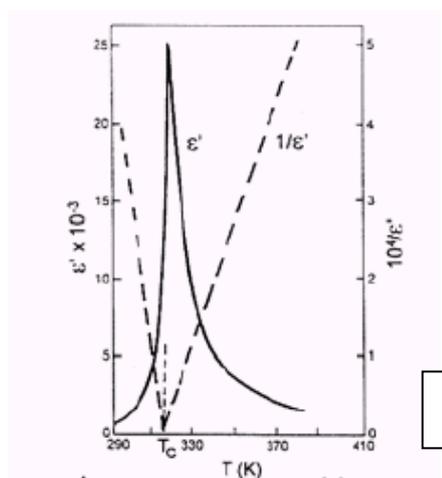
Полярные нанообласти



в

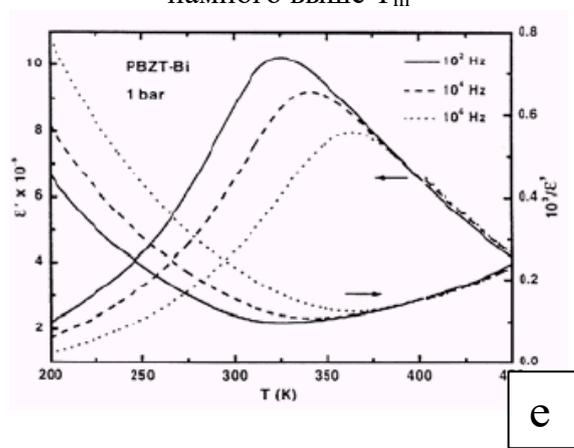
Отсутствие полярных областей выше T_C 

г

Полярные нанообласти существуют
намного выше T_m 

д

- Острый максимум $\epsilon(T)$
- Выполнение закона Кюри-Вейса
- Отсутствие частотной дисперсии ϵ
- ФП первого или второго рода с макроскопическим изменением симметрии при T_C
- оптическая анизотропия в области $T < T_C$



е

- Размытый максимум $\epsilon(T)$
- Отклонение от закона Кюри-Вейса
- Сильная частотная дисперсия ϵ
- Отсутствие структурного ФП при T_{mc}
- Отсутствие оптической анизотропии при $T < T_{mc}$

Рисунок 1.16 – Сравнение свойств обычного сегнетоэлектрика и релаксора по данным работы [63].

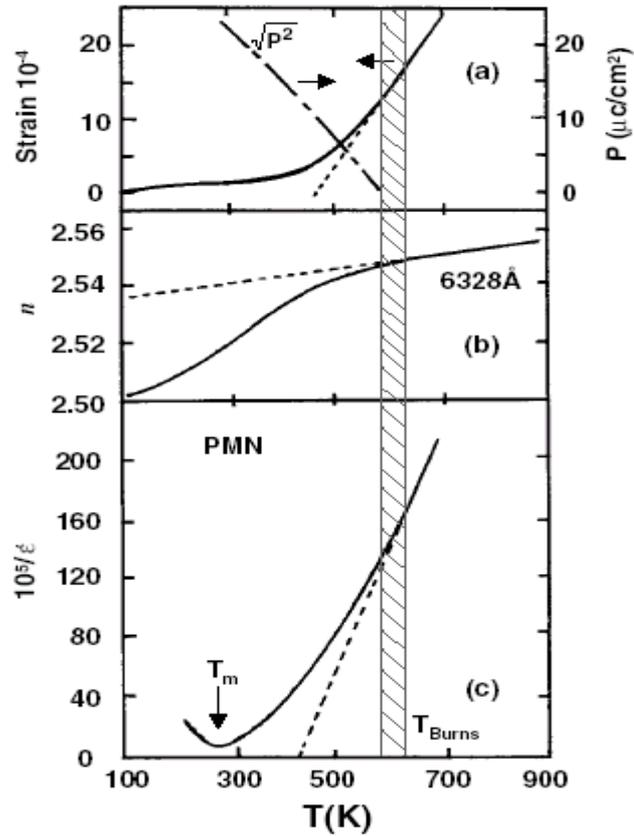


Рис.1.17. – Температурные зависимости теплового расширения $\Delta L/L$ (a) показателя преломления n (b) и $1/\epsilon'$ (c) для PMN иллюстрирующие отклонение от линейной зависимости при температуре (T_{burns}) [89].

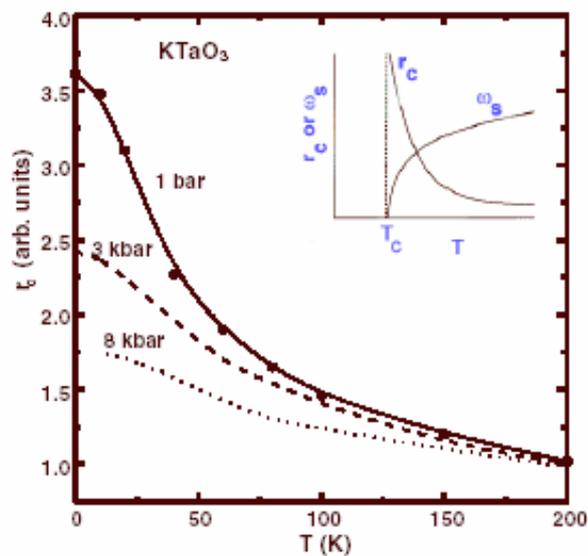


Рисунок 1.18 – Температурная зависимость корреляционной длины дипольного взаимодействия (r_c) для KTaO_3 , определенная из температурной зависимости частоты мягкой моды (ω_s) в работе [72].

Таким образом, χ''_U дает основной вклад в потери в широком частотно-температурном диапазоне выше T_m . Отклик за счет универсальной релаксации непрерывно растет (без появления максимума потерь) с уменьшением частоты, в соответствии с универсальным законом релаксации $\chi'_U(f) \propto \chi''_U(f) \propto f^{n-1}$ (величина n близка, но меньше единицы). Предполагается, что оба вклада в восприимчивость обусловлены реориентацией дипольных моментов PNR и движением их границ, соответственно. Отличительной чертой сегнетоэлектрика при $T < T_C$, то есть в СЭ фазе, является наличие петли диэлектрического гистерезиса $P(E)$ (см. рисунок 1.16, а) с большой величиной остаточной поляризации P_r . Для релаксоров характерна узкая петля гистерезиса (см. рисунок 1.16, б), так как PNR могут быть сравнительно легко ориентированы полем. Однако, после снятия поля, большинство микродоменов приобретают свое среднее направление ориентации в результате чего P_r мала.

Спонтанная поляризация P_S , соответствующая участку насыщения петли гистерезиса, и P_r в СЭ уменьшаются при увеличении температуры и исчезают при температуре СЭ ФП. Исчезновение P ниже T_C идет постепенно при ФП второго рода и резко - при ФП первого рода. Ни одного полярного домена выше T_C не существует (см. рисунок 1.16, в). В противоположность этому, индуцированная полем P_r релаксоров при нагревании уменьшается постепенно и сохраняет конечные значения при температурах значительно выше температуры $T_{m\epsilon}$ максимума зависимости $\epsilon'(T)$, что объясняется существованием PNR выше $T_{m\epsilon}$ (см. рисунок 1.16 г). Эта зависимость $\epsilon'(T)$ для СЭ фазы имеет острый максимум (см. рисунок 1,16, д). Для кристаллов максимум очень острый и ширина пика на половине высоты равна от 10 до 20 К. Для СЭ твердых растворов, например $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$, пик $\epsilon'(T)$ немного закруглен, что обусловлено примесными флуктуациями и ширина пика на половине высоты равна по данным работы [А8] от 20 до 40 К. Релаксоры же имеют очень широкий максимум ϵ и сильную дисперсию частотных максимумов (см. рисунок 1.16, е).

Температурная зависимость ε' в СЭ подчиняется закону Кюри – Вейсса $\varepsilon=C/(T_{CW}-T)$, где C – постоянная Кюри – Вейсса. Выше СЭ точки Кюри T_C , которая в сегнетоэлектрике с неразмытым ФП второго рода практически совпадает с $T_{m\varepsilon}$, наблюдается линейная зависимость ε^{-1} от T (см. рисунок 1.16, д). В релаксорах наблюдается сильное отклонение от этого закона при температурах превышающих $T_{m\varepsilon}$ на нескольких десятках и даже несколько сотен градусов. Только при очень высоких температурах наблюдается линейная зависимость ε^{-1} от T (см. рисунок 1.16, е).

Сегнетоэлектрические ФП могут быть 1 или 2 рода и им соответствуют макроскопические изменения симметрии при T_C . Поэтому сегнетоэлектрики имеют сильную оптическую анизотропию при $T < T_C$. Релаксоры же не претерпевают структурного ФП при $T_{m\varepsilon}$ и не имеют оптической анизотропии ниже $T_{m\varepsilon}$. Из перечисленного выше видно, что свойства и физика релаксоров значительно отличаются от свойств обычных сегнетоэлектриков.

Наличие PNR в релаксорах было впервые продемонстрировано в работе G. Burns, и F. H. Dacol [89] с помощью измерений температурной зависимости показателя преломления n . Для обычного СЭ кристалла типа ABO_3 , в высокотемпературной ПЭ фазе, n линейно уменьшается с понижением температуры вплоть до T_{CW} , ниже которой зависимость n отклоняется от линейной. Отклонение n от линейной зависимости пропорционально квадрату поляризации и увеличивается с ростом поляризации при понижении температуры. В случае PMN G. Burns, и F. H. Dacol [89] наблюдали отклонение $n(T)$ от линейной зависимости намного выше $T_{m\varepsilon}$ (см. рисунок 1.17, б). Для PMN это отклонение становится заметным при ≈ 620 К или на 350 К выше $T_{m\varepsilon}$. Эта температура получила название температуры Бернса, T_{Burns} .

Факт существования PNR намного выше $T_{m\varepsilon}$ виден также из зависимости $\varepsilon'(T)$. Зависимость $1/\varepsilon(T)$ в PMN является линейной только выше T_{Burns} . Ниже T_{Burns} наблюдается отклонение от линейной зависимости также и теплового расширения (см. рисунок 1.17, а). Следует отметить, что в так называемых «слабых релаксорах», например, PST, PSN, PFT, PFN и

(1- x)PMN- x PT (при $x > 0.2$) аномалии $n(T)$ наблюдаются не только в области T_{Burns} , но и ниже температуры Фогеля – Фулчера TVF [A76, A86]. Таким образом, в настоящее время общепризнанно, что релаксоры представляют собой систему PNR, находящихся в неполярной матрице. Фазовый переход, происходящий в релаксорах, по-разному объясняется различными теоретическими моделями [72-75].

Такие модели можно разделить на две группы. В моделях первой группы релаксоры рассматриваются как разновидность дипольного стекла. Размер PNR и их температурная зависимость связаны с корреляционной длиной дипольного взаимодействия (r_c). В обычных диэлектриках с малой поляризуемостью размер PNR сравним с постоянной решетки, так как r_c мал. В кристаллах с высокой поляризуемостью размер PNR может значительно превышать параметр ячейки.

Рисунок 1.18 иллюстрирует температурную зависимость корреляционной длины дипольного взаимодействия (r_c), определенную из температурной зависимости частоты мягкой моды (ω_S) для КТаО₃. При высокой температуре r_c и PNR относительно малы. С уменьшением температуры быстрое увеличение r_c сильно увеличивает размер PNR, соединяя их в растущие PNR и увеличивая их взаимодействие. Для системы диполей в высоко-поляризуемой решетке теория предсказывает два предельных случая в зависимости от величины nr_c^3 , где n – концентрация диполей.

1) Первое условие $nr_c^3 < N^*$ соответствует малой концентрации дипольных примесей, когда r_c меньше среднего расстояния между диполями N^* , величины, характерной для данного материала.

2) Второе условие $nr_c^3 > N^*$ соответствует высокой концентрации диполей, когда r_c больше, чем среднее расстояние между диполями. В этом случае кристалл при охлаждении переходит в СЭ фазу с возникновением спонтанной поляризации (рисунок 1.19).

В рассматриваемом случае пространственно-неоднородные флуктуации поляризации подавляют СЭ упорядочение и кристалл при охлаждении

переходит в фазу дипольного стекла со слабо скоррелированными PNR (рисунок 1.19).

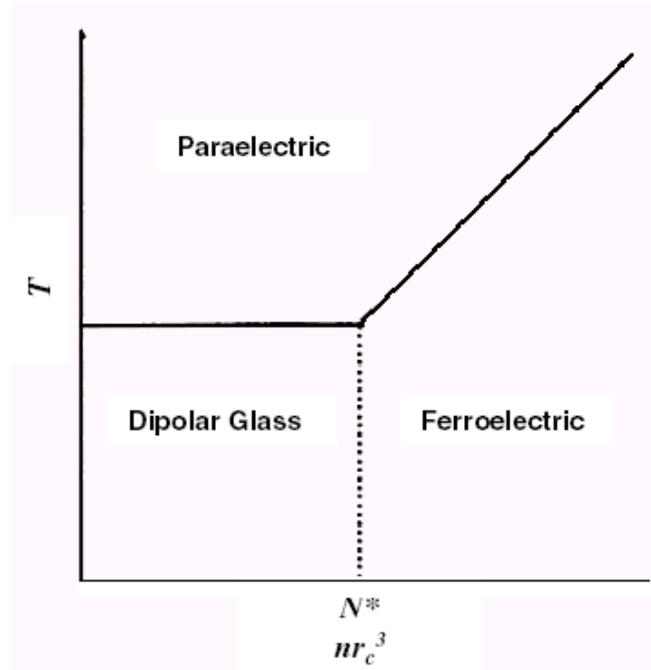


Рисунок 1.19 - Схематическая фазовая диаграмма температура – степень взаимодействия диполей, показывающая области устойчивости параэлектрической фазы, фазы дипольного стекла и СЭ фазы по данным работ [72, 73].

В моделях второй группы релаксор рассматривается как обычный СЭ, разбитый на PNR случайными внутренними электрическими и/или механическими полями, обусловленными примесями, флуктуациями состава и тому подобными явлениями [72 - 75]. В каждой из областей происходит локальный СЭ ФП, причем температуры ФП в разных областях различны. Таким образом, согласно этим теориям, макроскопический ФП в релаксоре не происходит. Вплоть до настоящего времени вопрос о том, какая группа моделей правильна, не решен и исследования релаксоров интенсивно продолжаются.

Классическими представителями релаксоров долгое время считались сложные оксиды семейства перовскита типа $PbB'_{1-m}B''_mO_3$, где $m=1/2$ или $1/3$, а также твердые растворы $(Pb,La)(Zr,Ti)O_3$. Релаксорное поведение было также обнаружено и подробно изучено в работах А. М. Glass et al. [92, 93] и J. Ravez

et al. [94] для некоторых соединений со структурой тетрагональной калиево-вольфрамовой бронзы, например $Ba_{1-x}Sr_xNb_2O_6$. В ходе поиска бессвинцовых релаксоров были подробно изучены ТР на основе $BaTiO_3$ с замещениями ионов в одной или обеих катионных подрешетках [94, 95, A56]. Было установлено, что в таких ТР, по мере увеличения содержания второго компонента, максимум $\varepsilon(T)$ постепенно размывается, однако релаксорные свойства (зависимость $T_{m\varepsilon}$ от частоты) появляются только после того, как T_{KW} станет больше, чем $T_{m\varepsilon}$.

Остановимся подробнее на одной из наиболее выразительных черт релаксорного состояния в СЭ – частотной дисперсии действительной (ε') и мнимой (ε'') частей комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon''$ в окрестности $T_{m\varepsilon}$. С увеличением частоты высота пика ε'' увеличивается, а пика ε' уменьшается. Поскольку релаксационный пик ε'' наблюдается в том случае, если выполняется условие [96]:

$$2\pi f\tau = 1, \quad (1.1)$$

где f – измерительная частота, τ – время релаксации системы к равновесию.

Таким образом, для каждой из температур $T_{m\varepsilon}$ можно найти соответствующее ей время релаксации τ . При низких температурах ε'' почти не зависит от частоты (рисунок 1.20), что подтверждает наличие широкого распределения времен релаксации. Анализ результатов диэлектрических измерений показывает, что в релаксорах зависимость τ от температуры достаточно хорошо описывается эмпирическим соотношением Фогеля – Фулчера:

$$\tau = \tau_0 \exp[U/k(T - T_{VF})], \quad (1.2)$$

где τ_0 – предэкспоненциальный множитель, не зависящий от температуры, U – высота энергетического барьера, k – постоянная Больцмана, T_{VF} – температура перехода в состояние дипольного стекла при $f = 0$.

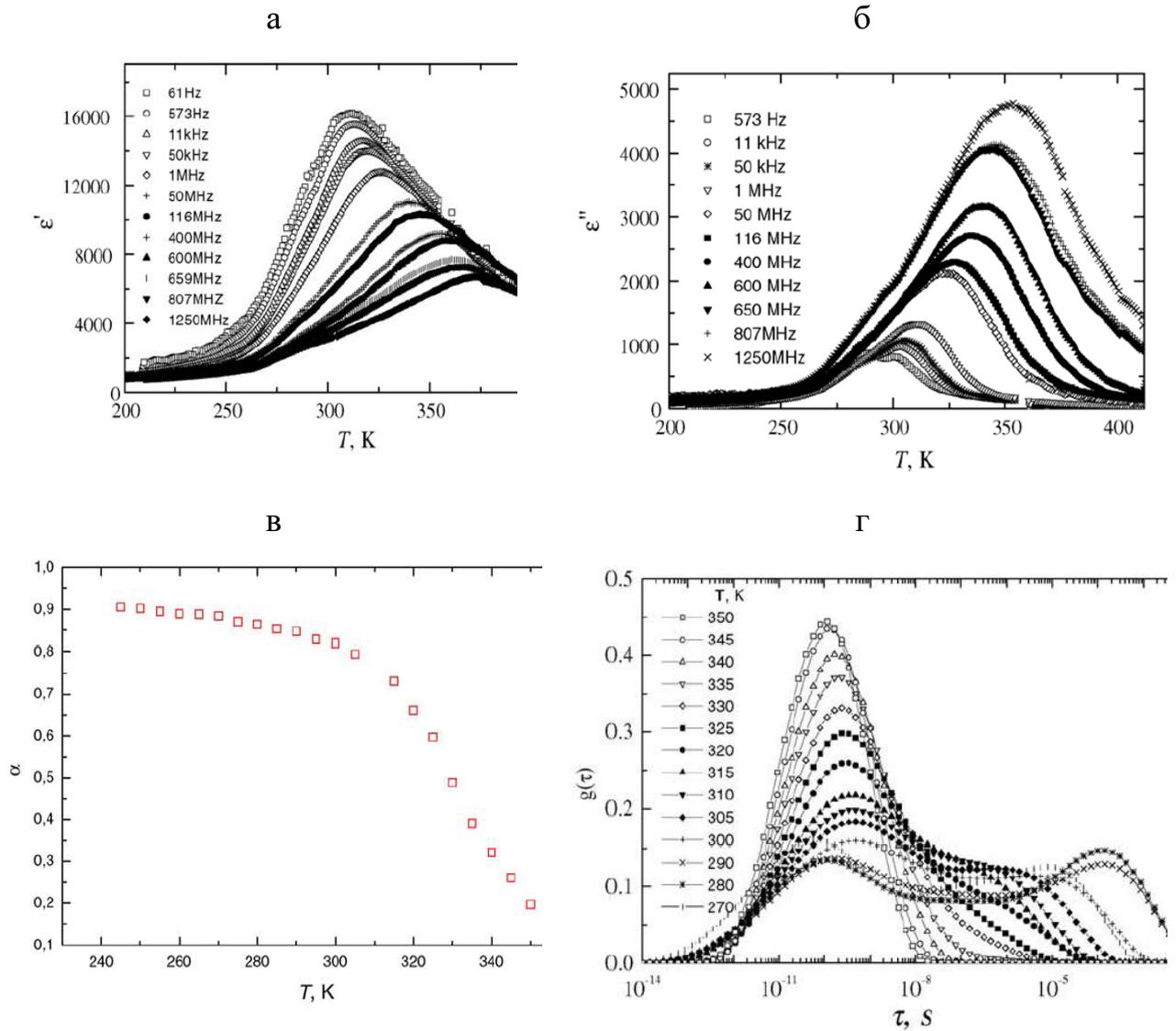


Рисунок 1.20 – Температурные зависимости ε' (а) и ε'' (б), параметра α , определенного по диаграммам Коула-Коула (в), а также функция распределения времен релаксации $g(\tau)$ для керамического образца твердого раствора $0.4\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3 - 0.4\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 - 0.3\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ по данным работы [90].

Для экспериментальных кривых (см. рисунок 1.20) $\tau_0 = 10^{-11}$ с, $U = 0,06 \dots 0,09$ эВ и $T_{VF} = 210$ К. Если уравнение (1.2) остается справедливым для температур, близких к T_{VF} , то оно предсказывает, что время релаксации τ равно примерно одному году при температуре выше T_{VF} всего на 5 К. Столь большие времена препятствуют прямым измерениям τ и вообще любым

равновесным измерениям вблизи T_{VF} . Для релаксоров характерен широкий спектр времен релаксации, то есть, наличие, наряду с чрезвычайно большими временами релаксации τ , также большого набора конечных времен релаксации [65, 96].

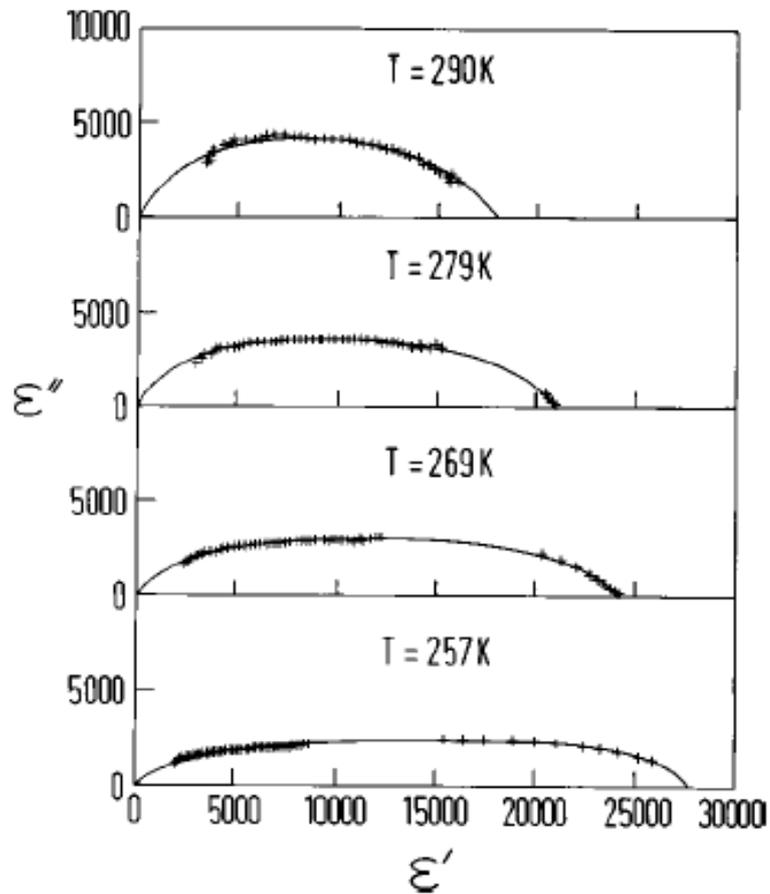


Рисунок 1.21 – Изменение вида диаграмм Коула – Коула (001)-ориентированного монокристалла $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ с температурой по данным работы [97]

Для наглядности наблюдения изменений в спектре времен релаксации при воздействии температуры, электрического поля или изменения концентрации дефектов частотную дисперсию диэлектрической проницаемости обычно представляют на комплексной плоскости в виде графика зависимости ϵ' от ϵ'' , который называют диаграммой Коула – Коула (рисунок 1.21), где показаны такие диаграммы для кристалла $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ при различных температурах.

Для аналитического описания зависимости ε' от ε'' используется эмпирическое уравнение К. Коула и Р. Коула:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon'' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 - (i\omega\tau)^{1-\alpha}} \quad (1.3)$$

где ε_0 и ε_∞ - диэлектрические проницаемости для частот $\omega \rightarrow 0$ и $\omega \rightarrow \infty$, соответственно; τ - время релаксации; α - параметр, учитывающий распределение времен релаксации. Параметр α изменяется от 0 до 1, его можно определить из экспериментальных данных следующим образом.

Уравнение (1.3) на плоскости $\varepsilon' - \varepsilon''$ описывает полуокружность, радиус которой определяется выражением:

$$R = 0.5 \cos^{-1}(\pi\alpha / 2), \quad (1.4)$$

а центр смещен вниз по оси ε'' на $0,5 \operatorname{tg}(\pi\alpha/2)$. В случае $\alpha = 0$ центр окружности не смещается, и $R = 0,5$, то есть все релаксаторы системы имеют одно время релаксации τ . Если же в системе имеются два типа релаксаторов с разными временами τ_1 и τ_2 , то на диаграмме Коула - Коула появляются две полуокружности с центрами на оси ε'' . В тех случаях, когда число релаксирующих частиц с разными τ становится очень большим, центр полуокружности смещается вниз, α возрастает, и диаграмма Коула - Коула приобретает вид дуги полуокружности, что свидетельствует о широком спектре релаксаторов. Таким образом, параметр α определяется углом φ между осью ε' и радиусом окружности R и связан с ним соотношением

$$\alpha = 2\varphi / \pi. \quad (1.5)$$

Хотя параметр α отражает изменения, происходящие в системе, он не имеет определенного микроскопического обоснования и является эмпирическим. На панели (в) рисунка 1.20 видно, что параметр распределения α увеличивается при понижении температуры и приближении к переходу в состояние дипольного стекла, то есть, при понижении температуры диаграмма Коула - Коула становится настолько плоской (рисунок 1.21), что она уже не может удовлетворительно описываться уравнением (1.3). Таким образом, в

релаксорах при низких температурах, близких к T_{VF} , происходит очень сильное замедление релаксационных процессов.

Более наглядное представление о спектре времен релаксации и его температурной эволюции можно получить, анализируя функцию распределения $g(\tau)$. На семействе зависимостей $g(\tau)$, рассчитанных по формуле

$$g(T, \ln\tau) = 2\varepsilon''(\tau, T) / \pi[\varepsilon_s(T) - \varepsilon_\infty] \quad (1.6)$$

с использованием результатов диэлектрических измерений для твердого раствора $0.4\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3 - 0.4\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 - 0.3\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ [90], обладающего релаксорными свойствами (рисунок 1.20, г) видно, что с понижением температуры по мере приближения к $T_{VF} \approx 210$ К имеет место сильное расширение спектра времен релаксации τ . Наличие широкого спектра $g(\tau, T)$ должно приводить к долговременной релаксации в низкотемпературном состоянии этих материалов. Причина возникновения широкого размытого спектра времен τ может быть связана с распределением полярных областей по размерам, а также с их взаимодействием между собой.

Закон Фогеля – Фулчера (1.2) первоначально использовался в теории спиновых и дипольных стёкол, что мотивировалось корреляцией диполей (спинов) и “замораживанием” их моментов при охлаждении [64, 110]. В релаксорах основанием для выполнения закона Фогеля – Фулчера может быть взаимодействие между PNR, а также динамика диполей, связанных со случайными полями [64]. Пространственная дисперсия среды в релаксоре дает дополнительный изотропный вклад в потенциал взаимодействия между PNR или макродиполями [64, 73, 74], приводя к возникновению СЭ и/или “замороженного” состояния хаотически ориентированных дипольных моментов ниже T_{VF} [65, 73–75]. Обычно, температура T_{VF} , характеризующаяся “замораживанием” дипольных моментов PNR, значительно меньше T_{me} . Например у классического релаксора PMN, $T_{me} \approx 263$ К, а $T_{VF} \approx 213$ К [87, 96].

1.5 Размытие максимума $\varepsilon'(T)$ в релаксорах

Одной из характерных черт релаксора является размытый СЭ ФП. Однако уже давно известен ряд твердых растворов, в частности, на основе титаната бария, где при введении второго компонента в классический СЭ с четким ФП, переход постепенно размывается, и меняется характер зависимости $\varepsilon'(T)$. Эти промежуточные случаи, когда ФП уже не является четким, но еще не является и размытым, нуждаются в отдельном рассмотрении.

Для корректного сравнения свойств материалов, имеющих размытый фазовый переход, со свойствами релаксоров необходимо количественно оценить степень размытия максимума $\varepsilon'(T)$ этих составов.

В обычных СЭ ε' проходит через резкий максимум в точке Кюри, а высокотемпературная ветвь острого максимума $\varepsilon'(T)$ подчиняется закону Кюри – Вейсса:

$$1/\varepsilon = C/(T_{m\varepsilon} - T) \quad (1.7)$$

с единственным параметром C – постоянной Кюри – Вейсса T_{CW} [1-3]. В релаксорах этот закон также выполняется, но только выше температуры Бернса, T_{Burns} , которая может быть гораздо (до нескольких сотен градусов) выше, чем $T_{m\varepsilon}$. Закон Кюри – Вейсса можно получить из обычных теорий СЭ переходов [1 - 3].

Для описания размытых максимумов $\varepsilon'(T)$ было предложено несколько формул. Наиболее широко используемыми из них являются формулы, приведенные в работах Г. А. Смоленского с соавторами [83 - 86] и К. Uchino *et al* [97]. Первая методика, предложенная для количественного описания размытого максимума $\varepsilon'(T)$, основывалась на теоретическом приближении, рассматриваемом в работах Г. А. Смоленского и В. А. Исупова с соавторами [83 - 86]. В предположении, что общее число релаксаторов, дающих вклад в диэлектрический отклик вблизи максимума $\varepsilon'(T)$ является температурно-зависимым, и распределение температур этих релаксаторов описывается функцией Гаусса со значением T_{VF} и стандартным отклонением δ , было получено следующее выражение:

$$\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon - \varepsilon_\infty} = \exp \left[\frac{(T - T_0)^2}{2\delta^2} \right], \quad (1.8)$$

где ε_∞ - вклад электронной и ионной поляризаций, а ε_0 — является температурно- и частотно-зависимым параметром. Пренебрегая величиной ε_∞ и предполагая, что T_0 равна $T_{m\varepsilon}$, можно преобразовать выражение (1.3) в степенной ряд, тогда пренебрегая в этом разложении членами со степенями выше второй, можно получить:

$$\frac{\varepsilon_m}{\varepsilon} = 1 + \frac{(T - T_m)^2}{2\delta_m^2}, \quad (1.9)$$

где ε_m - значение ε' при температуре $T = T_m$.

Параметр δ_m можно использовать как меру размытия максимума $\varepsilon'(T)$, а значение δ_m можно получить из наклона зависимости $1/\varepsilon$ от $(T - T_m)^2$, которая должна быть линейной. Было обнаружено, что квадратичный закон (1.9) выполняется выше $T_{m\varepsilon}$ для многих материалов. Во многих работах сообщалось об отклонении от этого закона [98, А86], при этом зависимость $1/\varepsilon$ в координатах $(T - T_m)^2$ при низких температурах представляла собой не прямую линию, а характеризовалась заметной кривизной. Эти результаты свидетельствуют о том, что параметр δ_m зависит от температуры.

Еще одним обстоятельством, ограничивающим использование δ_m в качестве параметра размытия максимума $\varepsilon'(T)$, является его зависимость от частоты f измерительного поля. Отклонение экспериментальных данных от квадратичного закона (1.9) побудило многих исследователей к поиску новых формул для описания размытого ФП.

В работе К. Uchino с соавторами [97] была предложена следующая эмпирическая формула (степенной закон):

$$\frac{\varepsilon_m}{\varepsilon} = 1 + \frac{(T - T_m)^Y}{2\delta_Y^2}, \quad (1.10)$$

отличие которой от выражения (1.9) заключается в использовании эмпирической экспоненты γ ($1 \leq \gamma \leq 2$) вместо 2. Так как γ меняется в зависимости от состава, параметр δ_γ сложно использовать для характеристики размытия максимума $\varepsilon'(T)$ в различных материалах. В работе [101] предпринимались попытки соотнести уровень размытия с величиной γ , но исследования в широком температурном диапазоне показали, что γ зависит от температуры. Несмотря на значительные ограничения, соотношения (1.9) и (1.10) с параметром δ_m как мерой величины размытия максимума $\varepsilon'(T)$ остаются наиболее широко используемыми формулами, то есть, единственной на сегодняшний день теоретической моделью, с помощью которой можно априори рассчитать параметр размытия δ_m .

Для описания размытия $\varepsilon'(T)$ релаксоров была также предложена формула, параметры которой не зависят от частоты f [A86]:

$$\frac{\varepsilon_A}{\varepsilon} = 1 + \frac{(T - T_A)^\gamma}{2\delta^2} \quad (1.11),$$

где $T_A (< T_m)$ и $\varepsilon_A (> \varepsilon_m)$ - параметры, имеющие смысл температуры пика $\varepsilon'(T)$ и максимального значения ε при $f = 0$. Эта формула при значении $\gamma=2$ с успехом использовалась для описания $\varepsilon'(T)$ большого числа релаксоров в широком температурном интервале выше T_m .

Как уже отмечалось выше, при использовании формулы (1.10) γ довольно сильно меняется в зависимости от f . Представляющий для нас наибольший интерес параметр δ , характеризующий величину размытия, также наиболее сильно зависит от f при определении по формуле (1.10). Значения δ , полученные при использовании формулы (1.11) зависят от f намного слабее, и в использовавшемся нами диапазоне частот $f = 10^3 \dots 10^6$ Гц, их различие не превышает 2 К [A86].

Из изложенных выше результатов следует, что для описания размытия максимума $\varepsilon'(T)$ составов, не имеет принципиального значения какую из формул (1.9), (1.10) или (1.11) использовать. Однако, принимая во внимание

тот факт, что параметр δ , определяемый по формуле (1.9), хоть и слабо, но все же зависит от частоты, в данном исследовании мы использовали, чаще всего, формулу (1.11), предложенную А. А. Вокон *et al.* [A86]. Это связано с тем, что из-за трудностей измерения $\varepsilon'(T)$ не всегда частота, на которой удавалось получить подходящие для проведения обработки экспериментальные данные (в достаточно широком интервале температур), была одинакова для всех составов.

В качестве еще одного примера рассмотрим определение степени размытия максимумов $\varepsilon'(T)$ в кристаллах и керамиках твердых растворов $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ [102]. Как уже отмечалось выше, значения δ в области температур $T > T_{m\varepsilon}$, близки к 2, что дает возможность использовать параметр размытия σ , определяемый выражением:

$$\sigma = (T - T_m)[2\varepsilon_m(1/\varepsilon - 1/\varepsilon_m)]^{1/2} \quad (1.12)$$

Для сравнения величин размытия максимумов $\varepsilon'(T)$ в кристаллах и керамиках использовалось эффективное значение параметра размытия σ^* для точки $\varepsilon = 0.75\varepsilon_m$ зависимости $\varepsilon'(T)$ при $T > T_{m\varepsilon}$. В случае симметричной формы максимума ε , определенное таким образом значение σ^* приблизительно в 2,45 раза больше ширины максимума ε на $2/3$ его высоты, часто используемой в качестве характеристики размытия зависимости $\varepsilon'(T)$ [26, 27]. Зависимости $\varepsilon'(T)$, рассчитанные по формуле (1.12) с использованием значений σ^* , достаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными при $T > T_m$, что подтверждает правомерность использования σ^* для сравнительной оценки размытия максимумов $\varepsilon(T)$ в кристаллах и керамиках $\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$, $\text{PbIn}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$, PFT, PFN [103, A10, A17, A21, A34, A35].

Принимая во внимание тот факт, что СЭ с размытым ФП и/или релаксоры не обязательно обладают «полностью» размытым ФП, ниже приводится еще одно эмпирическое выражение, предложенное для характеристики степени размытия фазового перехода [104].

$$\varepsilon' = \frac{\varepsilon_m}{1 + \frac{(T - T_m)^\gamma}{2\delta^2}}, \quad (1.13)$$

В формуле (1.13) используются те же параметры, что и в выражении (1.10), то есть показатель степени 2 заменяется другим подгоночным параметром) $0 \leq \gamma \leq 1$ – коэффициентом размытия фазового перехода, а δ – остается лишь подгоночным параметром. В выражении (1.13) при $\gamma=1$ выполняется закон Кюри – Вейсса, тогда как $\gamma=2$ соответствует полностью размытому фазовому переходу. Анализ показывает, что формула (1.13) справедлива только при $\gamma=2$, тогда как в случае параметра δ необходимо наличие температурных измерений.

Несмотря на имеющиеся в выражении (1.13) недостатки оно продолжает с успехом использоваться для оценки степени размытия максимума температурной зависимости диэлектрической проницаемости в сегнетоэлектриках с размытым фазовым переходом. Но все же, ни одна из упомянутых формул не дает возможности описать диэлектрическое поведение сегнетоэлектрика в области дисперсии ε , то есть при температурах, близких к $T_{m\varepsilon}$. В отличие от других предлагаемых в литературе формул для количественного описания уширения максимума $\varepsilon'(T)$ в сегнетоэлектриках с размытым ФП, формула (1.13) дает возможность обработки экспериментальных данных из области частотной дисперсии ε таких материалов в исследуемом диапазоне частот, при этом подгоночные параметры не зависят от частоты.

Для характеристики размытия пика $\varepsilon'(T)$ керамики $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ был предложен независимый от частоты параметр $W_{2/3M}$ [100]. Для составов $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ с $x < 0.14$, аппроксимация с использованием уравнения (1.11) бессмысленна, потому что температурный диапазон, в котором справедливо это уравнение, становится слишком узким. Поэтому требуется другой способ для характеристики размытия максимума $\varepsilon'(T)$. Ширина пика на $2/3$ высоты максимума $\varepsilon'(T_m)$ является альтернативой для этой цели. Поскольку пики $\varepsilon'(T)$ часто несимметричны, были введены два параметра: $W_{2/3M-L}$ и $W_{2/3M-H}$,

определяемые как разность между $T_{m\varepsilon}$ и температурой, при которой $\varepsilon'(T)$ достигает $2/3$ максимального значения с низкотемпературного и высокотемпературного склонов пика $\varepsilon'(T)$, соответственно, как показано на рисунке 1.22, а. Вариации этих двух параметров как функции $(T - T_{m\varepsilon})$ изображены на рисунке 1.22. Можно заметить, что $W2/M-H$ близко к $W2/3M-L$ но немного меньше его, и это может объясняться тем, что подгоночные параметры A и T_A близки к $\varepsilon_m = \varepsilon'(T_{m\varepsilon})$ и $T_{m\varepsilon}$, соответственно (рисунок 1.23).

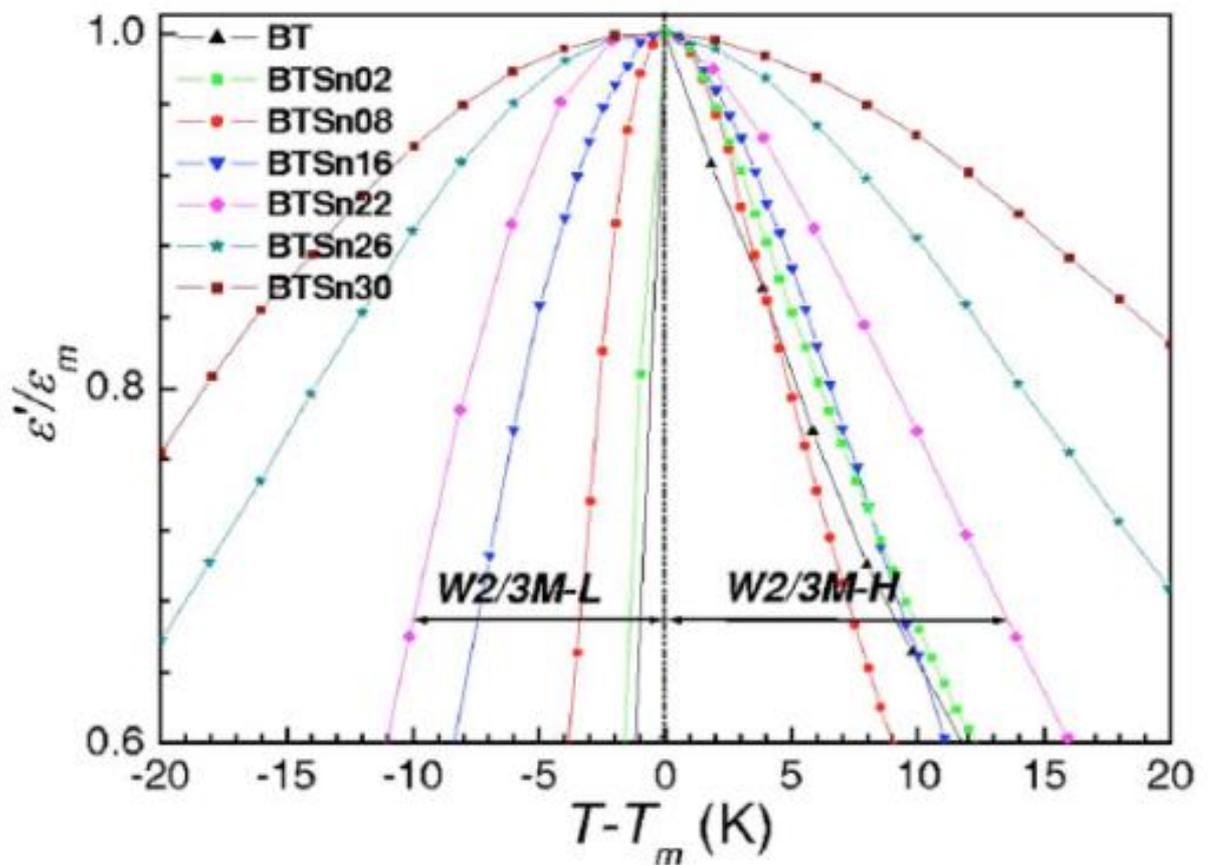


Рисунок 1.22 –Зависимости величины ε' , нормированной на ее максимальное значение, от приведенной температуры $(T - T_{m\varepsilon})$ для керамик $BaTi_{1-x}Sn_xO_3$ (а). Измерения проводили на частоте 100 кГц. По данным работы [100].

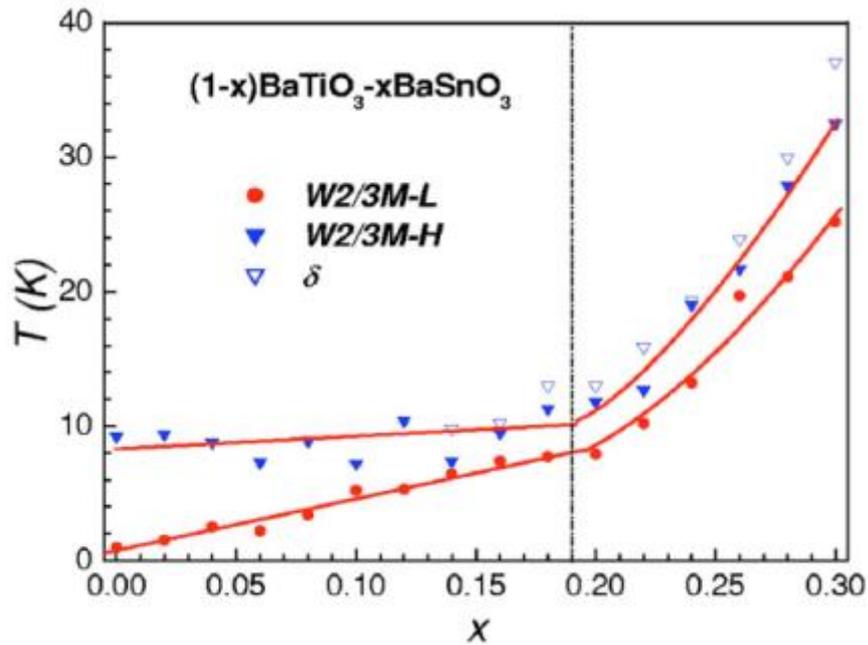


Рисунок 1.23 – Концентрационные зависимости параметров размытия W2/3M-L и W2/3M-H для низкотемпературного и высокотемпературного склонов максимума $\epsilon(T)$ керамики $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$. Измерения проводили на частоте 100 кГц. По данным работы [100].

Для сравнения на рисунке 1.23 показана концентрационная зависимость параметра размытия δ , рассчитанная по формуле 1.11. Этот способ оценки размытия максимума $\epsilon'(T)$ является наиболее простым из известных в настоящее время, и он часто использовался в нашем диссертационном исследовании.

1.6 Влияние электрического поля и технологических факторов на свойства релаксоров

Изменение диэлектрических свойств СЭ-релаксоров при приложении поля, на первый взгляд, качественно не отличается от обычных сегнетоэлектриков: с ростом напряженности E постоянного электрического поля максимум $\epsilon'(T)$ понижается и размывается, а его температура $T_{m\epsilon}$ увеличивается. Однако более внимательное рассмотрение показывает, что, в отличие от обычных сегнетоэлектриков зависимость $T_{m\epsilon}(E)$ в области малых E имеет перегиб, или даже минимум (рисунок 1.24). В случае ОСП типа

$PbB'_nB''_mO_3$ на этот факт внимание было обращено в работе D. Viehland et al [105] при исследовании керамики 0.9PMN-0.1PT. Однако даже в этой работе упор делался на то, что $T_{m\epsilon}(E)$ увеличивается с ростом E при больших полях. Вместе с тем пороговый характер зависимости $T_{m\epsilon}(E)$ довольно давно отмечался в случае дипольных стекол и такой вид $T_{m\epsilon}(E)$ связывался с наличием внутренних случайных полей [5, 65, 68, 70–76].

Впервые на закономерный характер появления пороговой зависимости $T_{m\epsilon}(E)$ у сегнетоэлектриков-релаксоров $PbB'_nB''_mO_3$ и связь этого факта с наличием случайных полей, внимание было обращено в работе Э. А. Бикяшева [6] при исследовании керамики PMN-хРТ. Пороговый характер зависимости $T_{m\epsilon}(E)$ наиболее четко проявляется у керамик PMN-хРТ с $x < 0,20$, у которых сильно выражены релаксорные свойства.

Чрезвычайно важным является обнаружение в работе D. Viehland *et al.* [105] значительного (в несколько раз) увеличения пьезомодулей керамики 0.9PMN-0.1РТ при приложении постоянного электрического поля (рисунок 1.25). При этом значения пьезомодулей d_{33} сравнимы с d_{33} (001)-ориентированных кристаллов (1-х) PMN-хРТ.

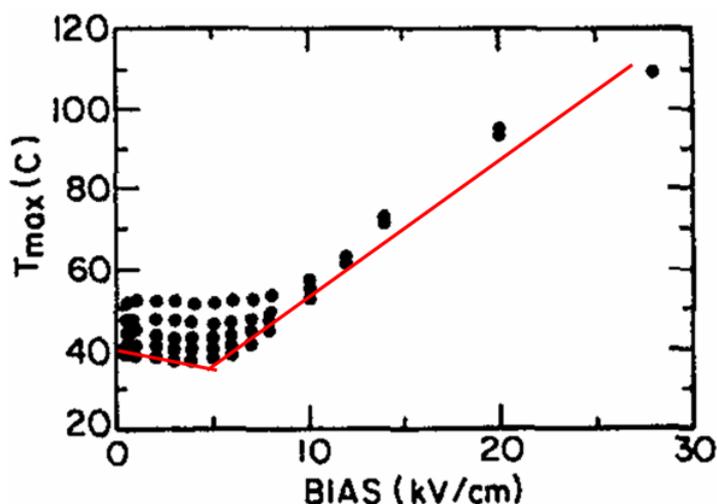


Рисунок 1.24 - Зависимости $T_{m\epsilon}(E)$ для керамики 0.9PMN-0.1РТ на частотах f , кГц : 0,1, 1, 10, 100 и 1000 (f увеличивается от верхней кривой к нижней), по данным работы [105].

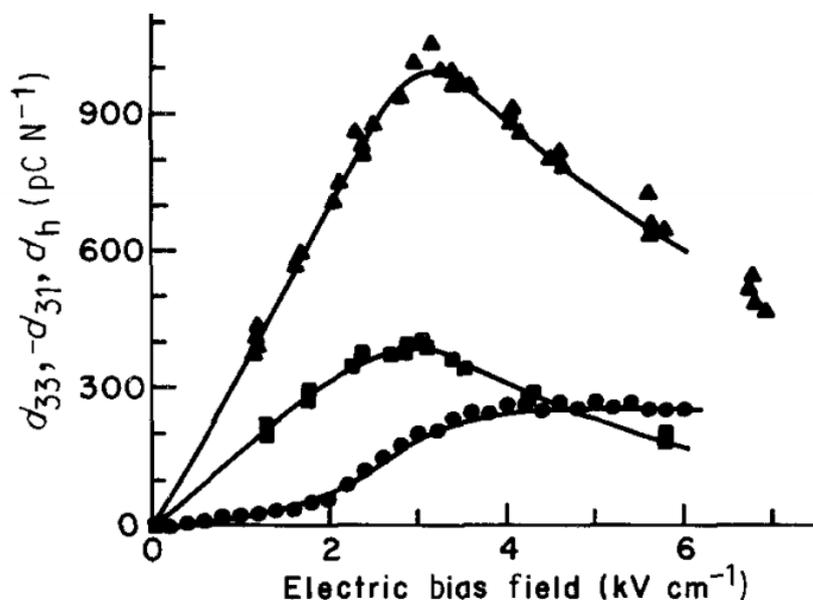


Рисунок 1.25 – Зависимости пьезомодулей d_{33} (черные треугольники), $-d_{31}$ (черные квадраты) и объемного пьезомодуля d_h (черные кружки) от E для керамики 0.9PMN-0.1PT, измеренные в работе [105] при комнатной температуре на частоте ≈ 500 Гц с помощью лазерного интерферометра.

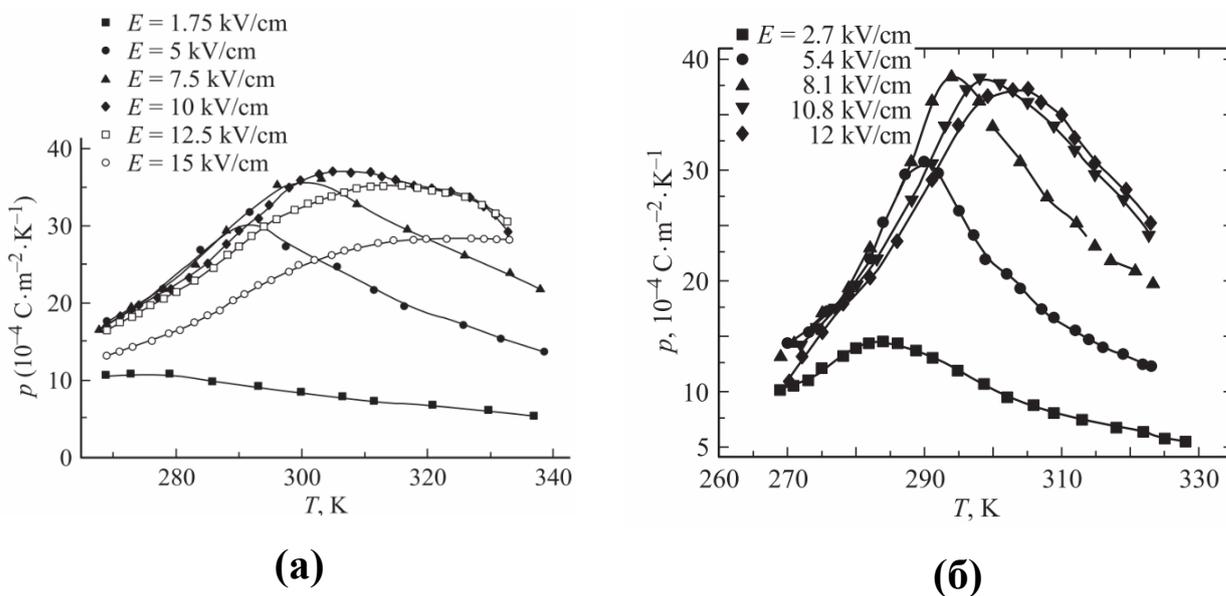


Рисунок 1.26 – Температурные зависимости индуцированного пирокоэффициента при различных значениях E для керамики твердых растворов PMN-0,1PT (а) и PMN-0,45PSN (б). [162, 163].

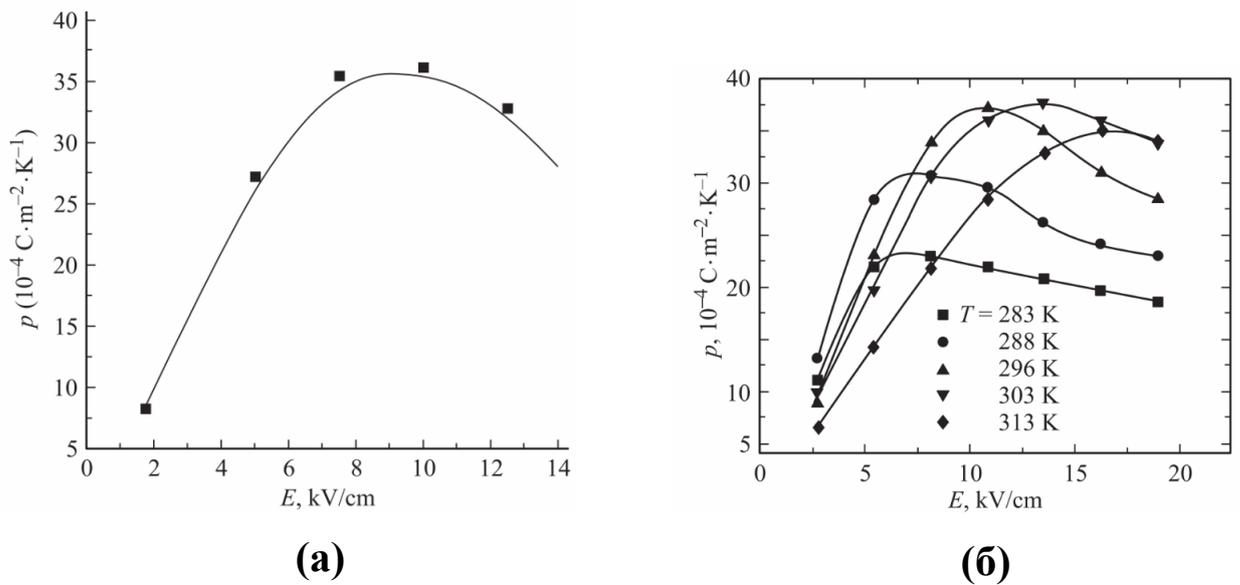


Рисунок 1.27 – Полевые зависимости индуцированного пирокоэффициента при 300 К для керамики PMN-0,1PT (а) и при температурах вблизи T_{mc} для керамики PMN-0,45PSN (б). По данным [162, 163].

Приложение постоянного электрического поля E оказывает значительное влияние на пироэлектрические свойства ОСП $\text{PbB}_n'\text{B}_m''\text{O}_3$ [161, 162]. В литературе имеются разрозненные данные, свидетельствующие об увеличении пирочувствительности [161 - 165] сегнетоэлектрической керамики в постоянном электрическом поле, причем материал не обязательно должен проявлять ярко выраженные релаксорные свойства (рисунки 1.26 а и 1.27 а). Однако систематических исследований этого эффекта, в частности его связи с наличием критических точек на фазовой E, T -диаграмме, не проводились, хотя полевые зависимости индуцированного пирокоэффициента имели максимумы [161- 165].

Таким образом, на основании проведенного обзора имеющихся в литературе данных можно сформулировать еще раз следующую цель и дальнейшие задачи нашей работы.

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, исследовать возможности управления температурами сегнетоэлектрических и магнитных фазовых переходов и свойствами в релаксорах и мультиферроиках на основе сложных перовскитов $PbB_n'B_m''O_3$ и в их твёрдых растворах с помощью электрического и магнитного полей, а также с использованием технологических приемов.

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

1. Провести комплексные экспериментальные исследования зависимостей диэлектрических, пьезоэлектрических, пироэлектрических, магнитных свойств от температуры, состава, способа получения, напряженности постоянного электрического поля, большого числа сложных перовскитов и твёрдых растворов на их основе и построение на основе результатов этих исследований подробных фазовых x, T - и E, T - диаграмм.

2. Изготовить керамические образцы феррониобата свинца $PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ (PFN), ферротанталата свинца $PbFe_{1/2}Ta_{1/2}O_3$ (PFT), и твёрдых растворов на их основе с низкой электропроводностью, выдерживающие приложение сильных электрических полей.

3. Выявить влияние высокоэнергетической механоактивации на диэлектрические свойства сложных перовскитов $PbB_n'B_m''O_3$

4. Определить диэлектрические и магнитные свойства нового высокоупорядоченного перовскита – мультиферроика ферростибиата свинца $PbFe_{1/2}Sb_{1/2}O_3$ (PFS), полученного с помощью синтеза под высоким давлением.

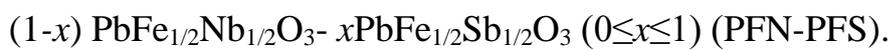
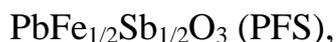
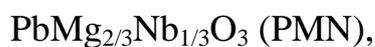
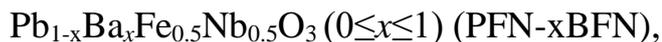
5. Добиться значительного изменения температуры и размытия максимума диэлектрической проницаемости в высокоупорядоченном вольфрамате со структурой перовскита $PbMg_{1/2}W_{1/2}O_3$ (PMgW).

2. Объекты и методы их приготовления и исследования

В работе проведены исследования образцов кристаллов:



и керамик:



Образцы монокристаллов PMN-PT и PFN выращены методом Чохральского из раствора в расплаве PbO. Образцы кристаллов PFT и PFN-PT черного цвета размером до 3–5 мм выращены методом массовой кристаллизации из раствора в расплаве PbO при $T = 850 \dots 1010$ °C.

Керамика составов $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$, PMN-PT, PFT-PT и твердых растворов на основе NaNbO_3 и BaTiO_3 приготовлены с помощью твердофазного синтеза. Для чего использовались оксиды и карбонаты высокой чистоты Fe_2O_3 , Nb_2O_5 , MgO , PbO , NaO , CaCO_3 , BaCO_3 , TiO_2 . В случае синтеза феррониобатов и ферротанталатов в шихту добавлялся 1 масс.% Li_2CO_3 . Стехиометрическая смесь тщательно смешивалась в присутствии спирта. Полученные порошки смеси оксидов прессовались под давлением 100 МПа в диски диаметром 2...3 мм и толщиной 10 мм. Синтез осуществлялся при $T=1030 \dots 1370$ °C в течение 2 часов.

Керамика соединений PMN, PMgW и $PbB_n'B_m'O_3$ ($B'=In, Sc, Yb$ или Fe ; $B'' = Nb$ или Ta) были получены с использованием методов механохимии. Стехиометрические смеси из оксидов высокой частоты $PbO, MgO, In_2O_3, Sc_2O_3, Yb_2O_3, Fe_2O_3, Nb_2O_5, Ta_2O_5$ подвергались высокоэнергетической механоактивации, которая проводилась 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 мин. Затем полученные порошки спрессовывались в диски и отжигались в течение 2 часов при различных температурах.

Для синтеза под высоким давлением керамики PFS и твердых растворов системы PFN-PFS использовались стехиометрические смеси оксидов $PbO, Fe_2O_3, Sb_2O_5, Nb_2O_5$. Смеси оксидов в присутствии спирта тщательно смешивались и прессовались в таблетки. Далее таблетки отжигались при температурах $T=770...950^\circ C$, время отжига составляло от 10 минут до 2 часов. После чего таблетки быстро охлаждались до комнатной температуры. Остывшие таблетки тщательно перемалывались и прессовались в диски диаметром 4.5 мм и толщиной 4 мм. Для окончательного синтеза образцы помещались в камеру высокого давления установки DO-138A. Синтез проводился под давлением от 4 до 6 ГПа, при температурах $T = 900...1400^\circ C$, в течение 1–5 минут. После синтеза таблетки охлаждались под давлением до комнатной температуры. Для уменьшения анионного дефицита, после снятия давления образцы подвергались двухчасовому отжигу на воздухе при температурах $T = 600...700^\circ C$.

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 $T = 130...300 K$ (рисунок 2.1). Исследовались порошки, полученные измельчением керамик, что позволило исключить влияние поверхностных эффектов, напряжений и текстур,

возникающих в процессе получения керамики. Расчет структурных параметров производился по стандартным методикам.

Диэлектрические исследования проводились в диапазоне частот $f = 10^2 - 10^6$ Гц как при нагреве, так и при охлаждении со скоростью 2–3 К/мин с помощью с помощью иммитансметра E7-20 и анализатора импеданса Wayne Kerr 6500B (рисунок 2.2). В некоторых случаях использовался анализатор импеданса Novocontrol Alpha-A в диапазоне частот $10^0 - 10^7$ Гц (рисунок 2.3). Магнитные измерения проводились с помощью СКВИД магнитометров Quantum Design MPMS-5S и MPMS-X (рисунок 2.4).



(a)



(б)

Рисунок 2.1 – Рентгеновские порошковые дифрактометры ДРОН – 7 (a) и BrukerD8 Advance (б)

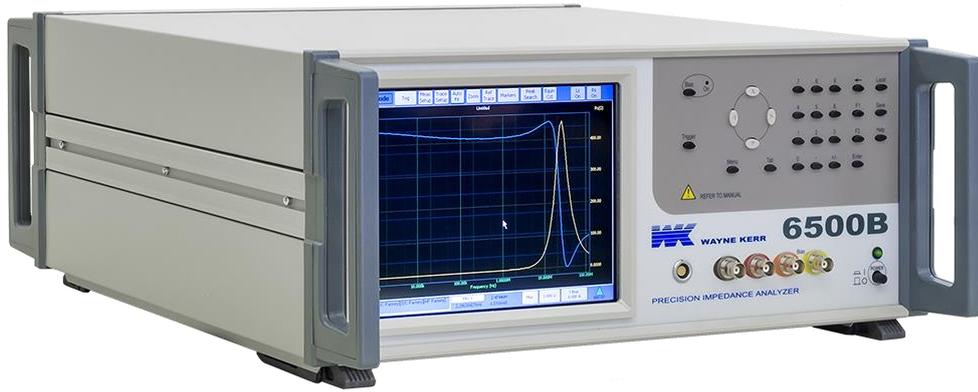


Рисунок 2.2 – Анализатор импеданса Wayne Kerr 6500B.

Пироэлектрический коэффициент γ определяли динамическим методом с использованием синусоидальной модуляции температуры на частоте 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 2–3 град/мин.



Рисунок 2.3 – Установка для комплексного измерения диэлектрических свойств материалов Novocontrol Alpha-A



Рисунок 2.4 – СКВИД магнетометр Quantum Design MPMS5.

Мессбауэровские спектры измеряли с помощью мессбауэровского спектрометра MS-1104Em (производства НИИ Физики ЮФУ) в температурном диапазоне от 12.5 до 700 К (рисунок 2.5) и обрабатывались с помощью программ UnivemMS и SpectrRelax.



Рисунок 2.5 – Мессбауэровский спектрометр MS1104Em.

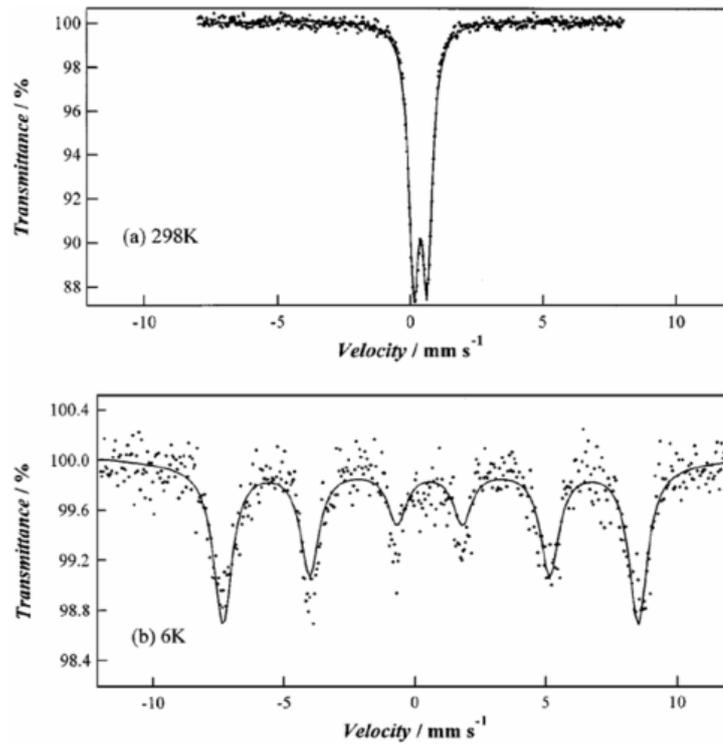


Рисунок 2.6 – Мессбауэровские спектры керамики PFN, обогащенной изотопом ^{57}Fe в парамагнитной (a) и антиферромагнитной (b) фазах [A52]

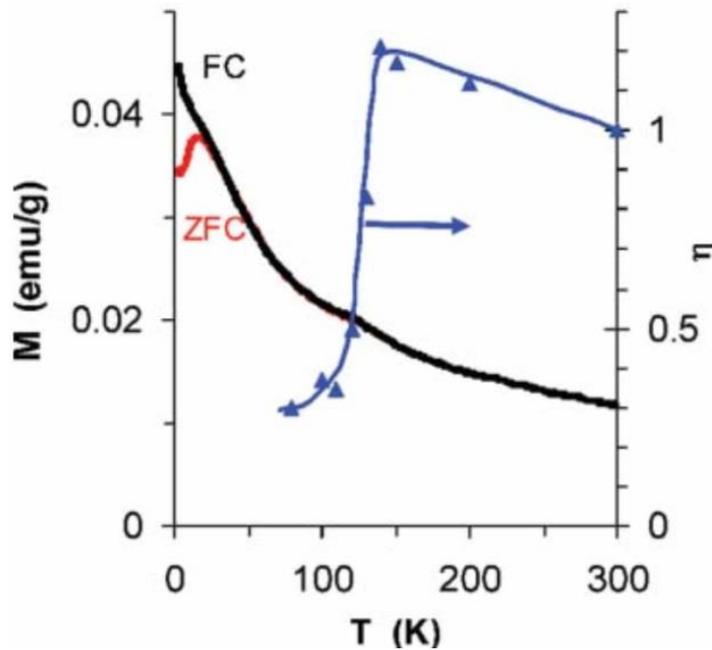


Рисунок 2.7 – Температурные зависимости интенсивности η парамагнитных линий мессбауэровских спектров и намагниченности M , измеренной в режимах ZFC и FC при $H=1$ кЭ, для легированной Li керамики PFT, спеченной при 1030 °C [A42]

Для определения температур магнитных переходов использовались измерения мессбауэровских спектров при различных температурах (рисунки 2.6 и 2.7). Исследования влияния постоянного электрического поля на диэлектрические свойства проводились на частотах от 1 до 100 кГц в режимах охлаждения без поля (ZFC), охлаждения в поле (FC), нагрева в поле (FH), нагрева без поля после охлаждения в поле (ZFHaFC).

Магнитоэлектрические измерения проводились на образцах в форме брусков размерами $2.5 \times 5 \times 0.9$ мм. Электроды наносились на поверхности серебряной пастой (SPI Supplies, USA). Перед проведением измерений образцы керамик поляризовались при комнатной температуре постоянным электрическим полем 10кВ/см в течение 10 мин. Образцы кристаллов поляризовались при температуре 77 – 180 К, поскольку при высоких температурах поляризация невозможна из-за влияния проводимости.

Поляризованные образцы проверялись путем измерения пьезоэлектрического модуля d_{31} по стандартной методике резонанса-антирезонанса. Магнитоэлектрические коэффициенты определялись динамическим методом как функция сильного постоянного магнитного поля при малых переменных полях $H=1 - 5$ Э и частотах 0.2 – 1 кГц (при данных частотах магнитоэлектрический эффект не обладает частотной зависимостью) путем измерения напряжения в образце используя синхронный усилитель с высокоимпедансным предусилителем. Как постоянное, так и переменное магнитные поля прилагались перпендикулярно к электродам. Каждый магнитоэлектрический эксперимент проводился более двух раз с различным направлением постоянного поля H , при этом регистрировалось изменение знака измеряемого сигнала. Такой подход позволяет отделять различные ложные сигналы от истинного магнитоэлектрического, зависящего от произведения $P \times H$.

3 Структура, диэлектрические и магнитные свойства $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$, $\text{PbFe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ и $\text{PbFe}_{1/2}\text{Sb}_{1/2}\text{O}_3$ и их твердых растворов

Эта глава посвящена исследованию сложных перовскитов-мультиферроиков, а именно PFN, PFT, PFS и PFN и твердых растворов на основе PFN. Отметим вначале, что свойства тройных 1:1 перовскитов очень 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 $\varepsilon'(T)$, 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, известные на начало нашего исследования, действительно проявляют релаксороподобные свойства, то керамика PFN с низкой проводимостью имеет очень слабо размытый максимум $\varepsilon'(T)$, температура которого практически не зависит от частоты. Еще одним противоречием является то, что в классических релаксорах максимум $\varepsilon'(T)$ не связан с макроскопическим фазовым переходом. А как в PFN, так и 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 работы были весьма противоречивы.

3.1 Фазовые переходы $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ и $\text{PbFe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ и влияние на их свойства электропроводности

Электропроводность PFN и PFT сильно зависит от температуры обжига (рисунок 3.1). При оптимальных температурах спекания (≈ 1100 °C для PFN и ≈ 1200 °C для PFT) величина проводимости при 300 К равна примерно $10^{-5} \dots 10^{-7} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$. Наиболее эффективным способом снижения проводимости оказалось легирование Li, что приводит к снижению оптимальных температур обжига до $1020 \dots 1050$ °C для PFN и $1120 \dots 1150$ °C для PFT и уменьшению проводимости на 5 - 7 порядков. В работе использовался именно этот метод. Значения удельного сопротивления ρ при комнатной температуре для $(1-x)\text{PFN}-x\text{BFN}$, легированных литием и нелегированных, сильно различаются. Следует отметить, что механизм влияния Li на свойства PFN до сих пор обсуждается [39-44, A16]. -

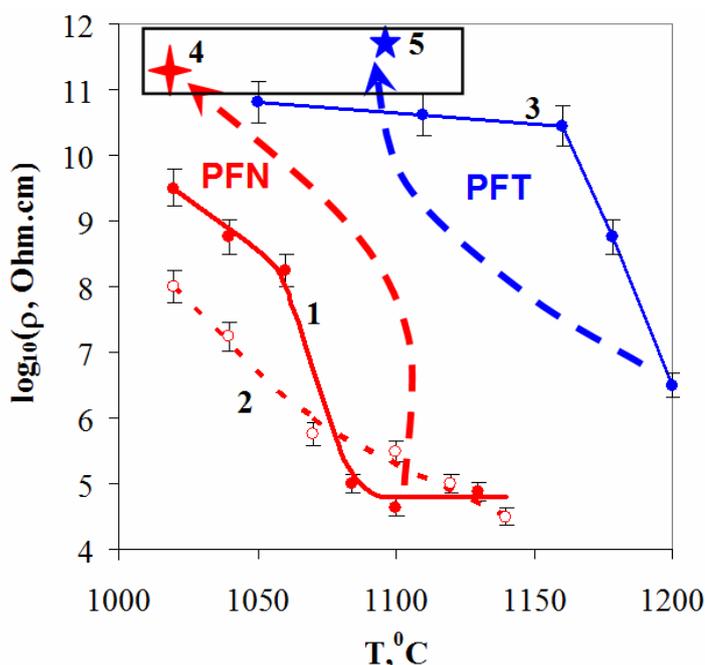


Рисунок 3.1– Зависимости удельного сопротивления ρ при комнатной температуре от температуры спекания для керамик PFN (красные символы) и PFT (синие символы) [A29, A35]:

1,3 - одностадийное спекание смеси оксидов.

2 - спекание предварительно обожженной смеси оксидов.

4,5 - легированная Li керамика PFN и PFT.

Хотя в некоторых работах предполагалась ограниченная растворимость Li в PFN, создается впечатление, что Li не входит в решетку 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.

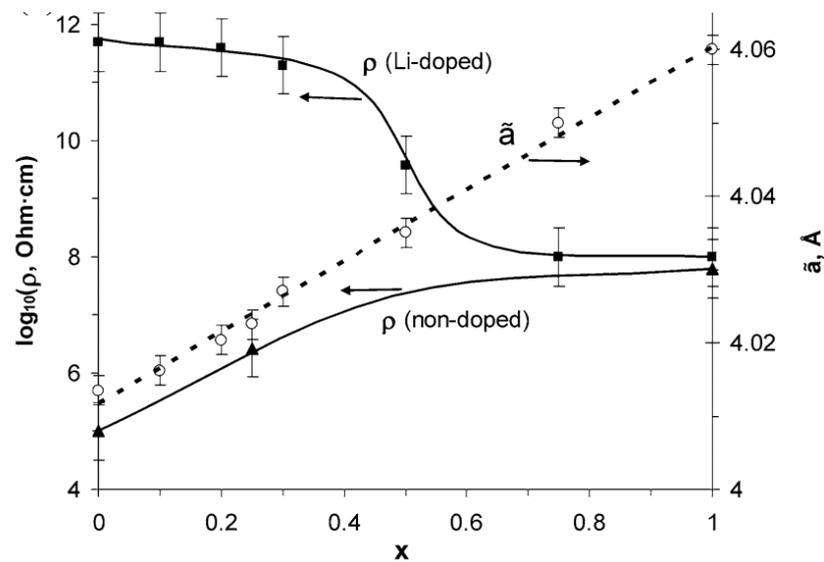


Рисунок 3.2 – Концентрационные зависимости усредненного параметра ячейки $\tilde{a} = V^{1/3}$ и значения удельного сопротивления ρ , измеренные при комнатной температуре для легированной Li и нелегированной керамики $(1-x)\text{PFN}-x\text{BFN}$ [A16].

Предполагается также, что ионы лития могут располагаться в плоскостях кристаллографического сдвига, которые наблюдались во многих ниобатах, включая PFN, NaNbO_3 и других. Еще одной причиной снижения проводимости PFN при легировании Li может быть подавление образования пироклорной фазы. Наличие даже небольшого количества этой фазы, по-видимому, способствует восстановлению керамики PFN в процессе спекания за счет образования пироклорной фазы, аналогично керамике BaTiO_3 , устойчивость которой к восстановлению во многом зависит от количества вторичной фазы $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ [112].

На панелях а и б рисунка 3.3 сравниваются диэлектрические свойства нелегированной и легированной литием керамики PFN [A54]. Видно, что в нелегированной керамике максимум проявляется только на высоких частотах, и он сильно размыт. Легирование позволяет получить узкий максимум, однако температура Кюри-Вейсса T_{CW} больше температуры $T_{m\epsilon}$ максимума диэлектрической проницаемости ϵ , что является признаком размытого ФП. 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. После этих процедур максимум $\epsilon'(T)$ кристалла PFN практически не размыт (см. рисунок 3.3, с), закон Кюри-Вейсса выполняется почти сразу выше $T_{m\epsilon}$ и $T_{CW} < T_{m\epsilon}$, как и должно быть у сегнетоэлектрика с четким ФП первого рода. В пользу нерелаксорной природы PFN свидетельствует также наличие [A26] в нем сегнетоэлектрических доменов.

Для PFT нами впервые была получена температурная зависимость параметров элементарной ячейки (рисунок 3.4). На ней четко видны фазовые переходы между кубической, С, тетрагональной, Т, и моноклинной, М, фазами. Кроме того, в области 190 К наблюдается аномалия температурной зависимости моноклинного угла β (рисунок 3.5) и небольшие аномалии в температурной зависимости параметров моноклинной элементарной ячейки (см. рисунок 3.4), однако эти аномалии находятся в пределах погрешности эксперимента. Данные мессбауэровской спектроскопии этого же порошка PFT дают значение температуры Нееля в диапазоне $T_N = 180...190$ К (см. рисунок 3.5), что позволяет связать изменения структурных параметров в области температур $T = 180...190$ К с антиферромагнитным фазовым переходом.

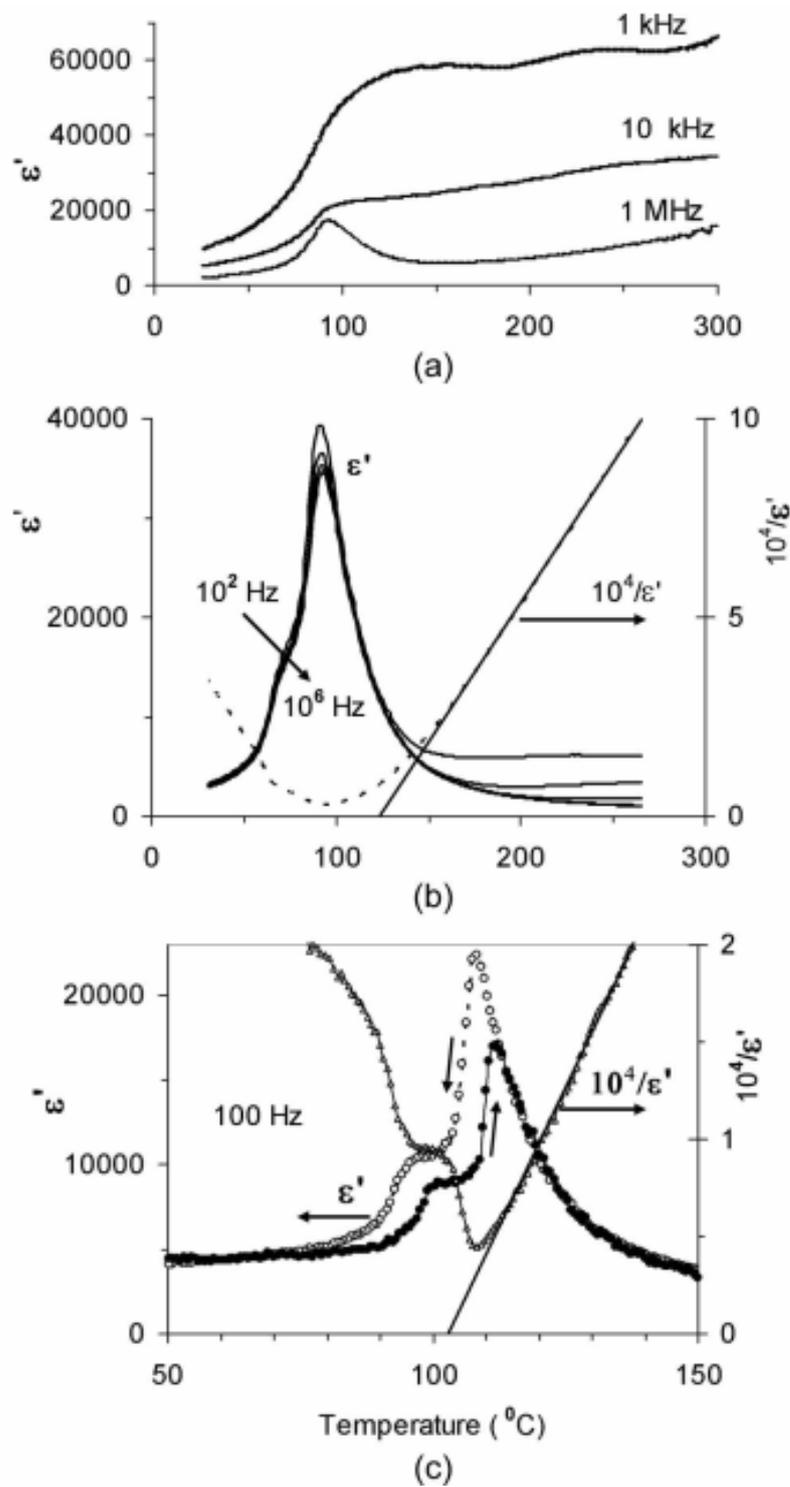


Рисунок 3.3 – Зависимости $\epsilon'(T)$, измеренные на разных частотах для нелегированной (а) и легированной Li керамики PFN (b), а также монокристалла PFN (c). Значения проводимости на постоянном токе при комнатной температуре для случаев (а)-(с) составляют примерно 10^{-6} , 10^{-10} и $10^{-5} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ соответственно [A54].

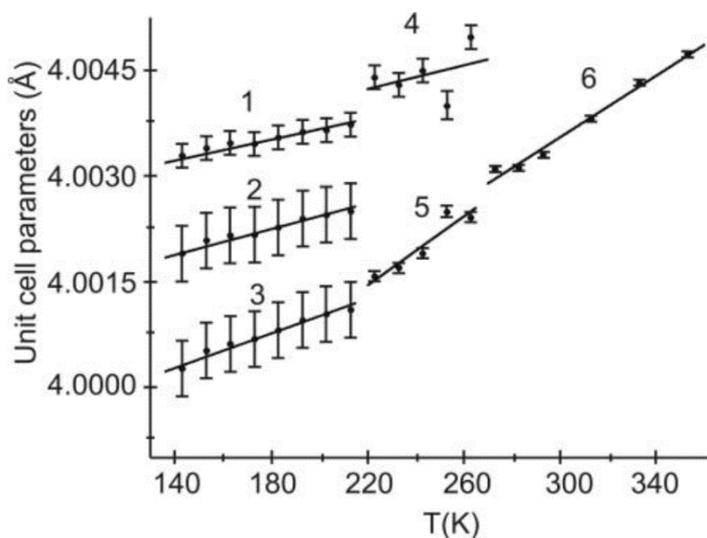


Рисунок 3.4 – Температурные зависимости параметров элементарной ячейки порошка PFT в моноклинной Cm , тетрагональной $P4mm$ и кубической $Pm\bar{3}m$ фазах: 1 - c_{mon} ; 2 - $a_{mon}/\sqrt{2}$; 3 - $b_{mon}/\sqrt{2}$; 4 - c_{tet} ; 5 - a_{tet} и 6 - a_{cub} .

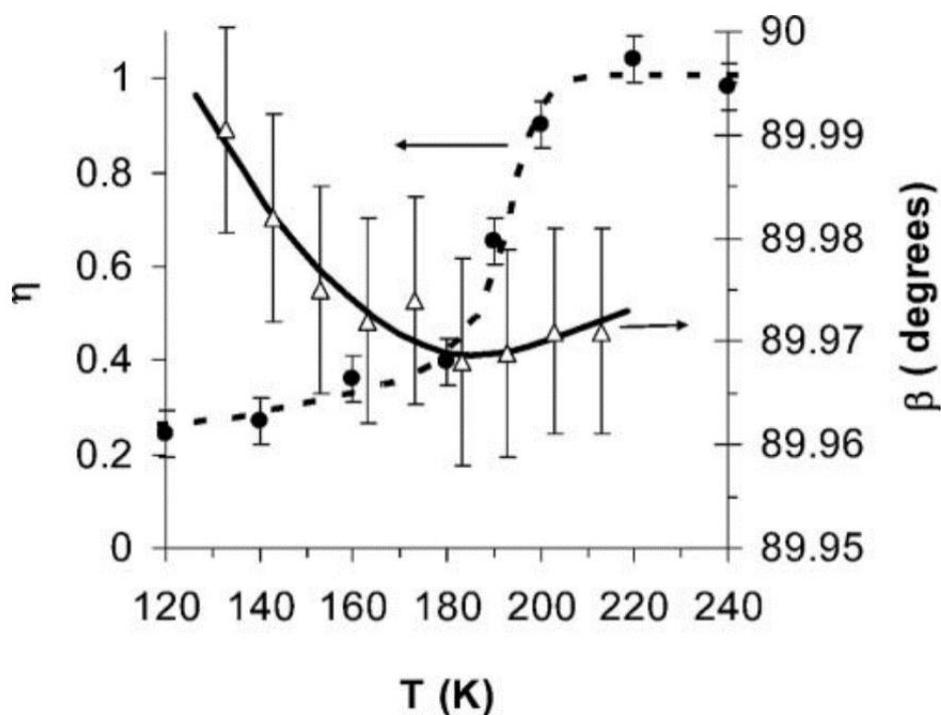


Рисунок 3.5 – Температурные зависимости моноклинного угла β и интенсивности η мессбауэровского спектра в диапазоне скоростей 0...1,2 мм/с, нормированной на её значение при 300 К, для порошка PFT.

Аномалии структурных параметров в области магнитных переходов обычно приписывают магнитоэлектрической связи, которая, как считается, максимизируется вблизи T_N [3, 4]. Эта связь может быть как прямой - между электрическими и магнитными параметрами порядка, так и косвенной - через деформацию решетки [3, 35, 38, 53, 112, 113]. В принципе, последний механизм может существенно усилить магнитоэлектрическую связь в области ФП, как это наблюдалось в некоторых исследованиях [96 - 101]. Для получения более достоверных структурных данных необходимо рентгеноструктурное исследование с использованием синхротронного излучения.

Внимательный анализ диэлектрических свойств релаксорной керамики и кристаллов PFT также показал много необычного. Частотный сдвиг T_m хорошо описывается соотношением Фогеля – Фулчера и температура Фогеля – Фулчера примерно соответствует температуре перехода в моноклинную фазу (см. рисунок 3.4). Энергия активации в законе Фогеля – Фулчера 0.018 эВ близка [A40] к соответствующим значениям для так называемых «слабых» релаксоров, например $\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$, у которого она равна 0.11 эВ [A31, A85]. Однако, температура максимума $\varepsilon(T)$ находится примерно в середине интервала тетрагональной фазы, а не в кубической фазе как у «слабых» релаксоров, испытывающих спонтанный фазовый переход в СЭ состояние.

Отметим, что у керамики PFT, легированной Li, и спеченной при 1030 °С, а также у легированной Li керамики PFT, полученной с использованием высокоэнергетического механосинтеза [A41] частотный сдвиг $T_{m\varepsilon}$ практически полностью отсутствует (рисунки 3.6 и 3.7). Мы связываем этот факт с частичным локальным упорядочением ионов Fe^{3+} и Ta^{5+} , о чем, в частности, свидетельствует расброс температур Нееля этих образцов (рисунок 3.8). Возможно, необходимо учитывать и наличие в составе PFT, по данным фотоэлектронной рентгеновской спектроскопии, ионов Ta^{4+} [A11].

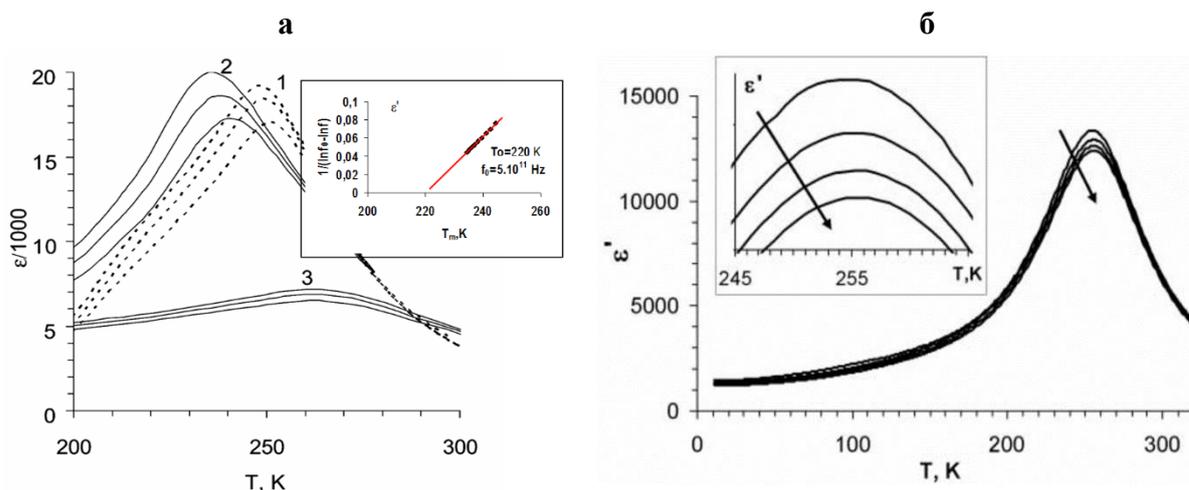


Рисунок 3.6 – Зависимости $\varepsilon'(T)$, измеренные на частотах 10^3 - 10^5 Гц для кристалла PFT (1) и легированной Li керамики PFT, полученной обычным обжигом при 1130 °C (2) и 1030 °C (3) [A81] (а). На вставке показана зависимость $T_{m\varepsilon}$ керамики от частоты в координатах, иллюстрирующих выполнение соотношения Фогеля - Фулчера [A40], а также зависимости $\varepsilon'(T)$, измеренные на частотах $10^3 \dots 10^6$ Гц для легированной Li керамики PFT [A41], полученной с использованием высокоэнергетического механосинтеза (б).

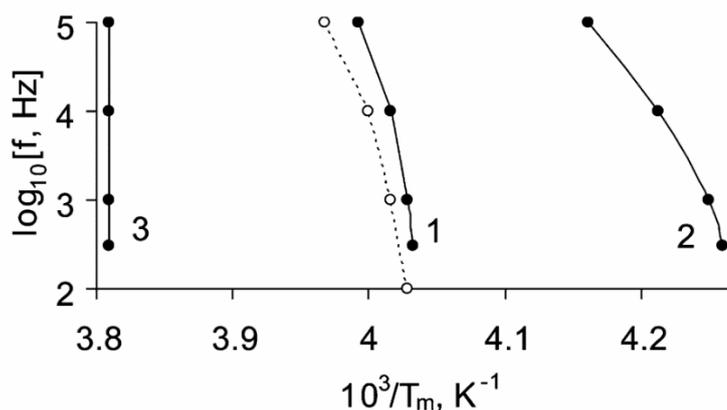


Рисунок 3.7 – Зависимости температуры $T_{m\varepsilon}$ для кристалла PFT, выращенного раствор-расплавным методом при скорости охлаждения ≈ 5 °C/час (1) и легированной Li керамики PFT, полученной обычным обжигом при 1130 °C (2) и 1030 °C (3) от частоты в координатах Аррениуса [A79]. Пунктиром показана аналогичная зависимость для керамики PFT по данным работы [59].

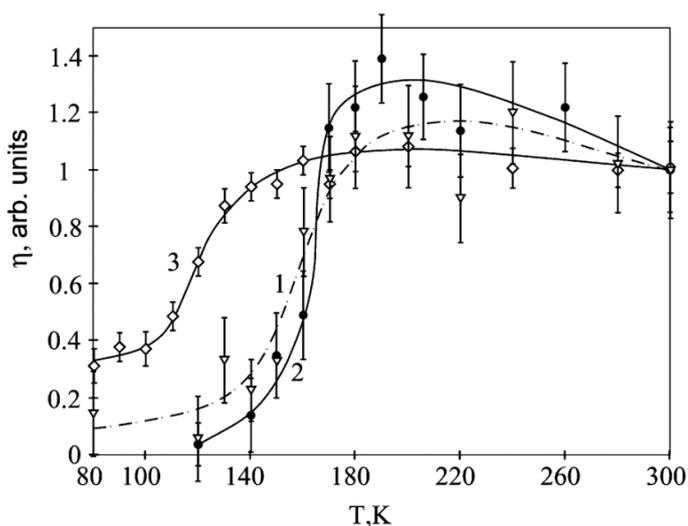


Рисунок 3.8. – Температурные зависимости интенсивности парамагнитных линий мессбауэровских спектров кристалла PFT, выращенного раствор-расплавным методом при скорости охлаждения $\approx 5^\circ\text{C}/\text{час}$ (1) и образцов легированной Li керамики PFT, полученной обычным обжигом при 1130°C (2) и 1030°C (3), нормированные на их значения при $T = 300\text{ K}$ [A81].

Температурные зависимости пиротока и пьезомодуля поляризованной керамики 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 не только в ромбической фазе, но и практически во всем интервале тетрагональной фазы (рисунок 3.9) [A9, A40]. В этом смысле PFT аналогичен обычным сегнетоэлектрикам, например PMN -PT с большим (более 20 %) содержанием титана или PFN [A66, A78]. В связи с этим мы провели анализ диэлектрических свойств PFT, полученных разными методами.

Из характера зависимостей $\varepsilon'(T)$ (см. рисунок 3.6) следует, что релаксороподобные свойства наблюдаются в керамике PFT, полученной обычным обжигом, и в кристаллах, выращенных при скорости охлаждения порядка 5 град/час. В то же время у керамики, полученной с помощью высокоэнергетического механосинтеза, керамики, легированной литием и спеченной при низкой температуре, а также в кристаллах, выращенных при

очень малой скорости охлаждения 0,4 град/час [12], частотного сдвига $T_{m\varepsilon}$ не наблюдается, как и в PFN, что мы связываем с изменением степени локального композиционного упорядочения (это предположение будет подробно рассмотрено позже).

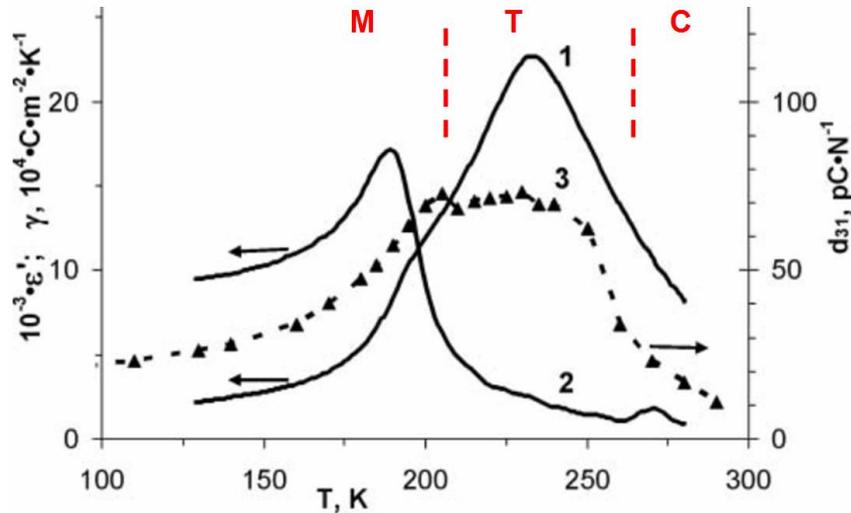


Рисунок 3.9 – Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ε (1), динамического пирокоэффициента γ (2) и пьезомодуля d_{31} (3) легированной Li керамики PFT, полученной обычным обжигом [A39]. Красными пунктирными линиями обозначены границы стабильности различных фаз по рентгеноструктурным данным [A41]: М-моноклинная, Т-тетрагональная, С- кубическая.

Полученные результаты позволили сформулировать *первое* научное положение, выносимое 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 - 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.

3.2 Фазовые переходы ферростибиата свинца $\text{PbFe}_{1/2}\text{Sb}_{1/2}\text{O}_3$

Далее мы исследовали [A37, A46, A49] также свойства нового высокоупорядоченного мультиферроика – ферростибиата свинца $\text{PbFe}_{1/2}\text{Sb}_{1/2}\text{O}_3$ (PFS), который при атмосферном давлении кристаллизуется в структуре пирохлора и может быть получен в структуре перовскита только с помощью синтеза под высоким ($p \approx 6$ ГПа) давлением.

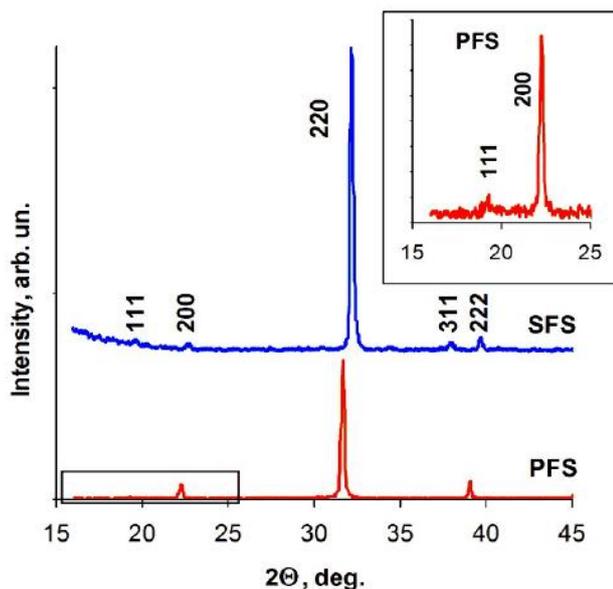


Рисунок 3.10 – Фрагмент рентгенограммы образца $\text{PbFe}_{1/2}\text{Sb}_{1/2}\text{O}_3$ (PFS) со степенью упорядочения $S \approx 0.9$. На врезке показано в увеличенном масштабе наиболее интенсивное сверхструктурное отражение (111), обусловленное упорядочением ионов Fe^{3+} и Sb^{5+} . Для сравнения приведена рентгенограмма бесвинцового упорядоченного перовскита $\text{SrFe}_{1/2}\text{Sb}_{1/2}\text{O}_3$ (SFS) с $S \approx 0.6$, на которой сверхструктурные отражения (111) и (311) видны [A87] и без увеличения.

На рентгенограммах PFS присутствуют сверхструктурные линии, обусловленные упорядочением ионов Fe^{3+} и Sb^{5+} (рисунки 1.12 и 3.10) [A87, 58]. В то же время, вследствие наличия тяжелых ионов Pb^{2+} , интенсивность сверхструктурных линий на рентгенограммах PFS существенно меньше, чем в аналогичных бесвинцовых ОСП, например, у $\text{SrFe}_{1/2}\text{Sb}_{1/2}\text{O}_3$ (рисунок 3.10)

[A87]. Значение S , оцененное по отношению интенсивностей основной и сверхструктурной линий составляло у наиболее упорядоченных образцов 0,7...0,9.

Было установлено, что величину S керамики PFS можно изменять в широких пределах, варьируя технологические параметры синтеза (давление, температуру, исходные ингредиенты) под высоким давлением [A36]. Параметр ячейки закономерно уменьшался с ростом S (рисунок 3.11).

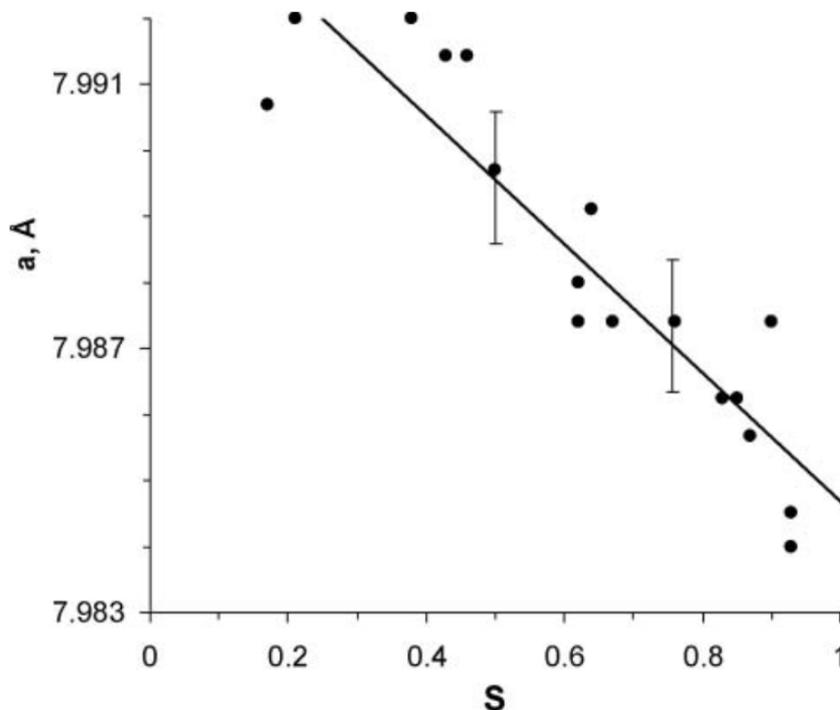


Рисунок 3.11. – Зависимость параметра ячейки керамики PFS, полученной синтезом под высоким давлением, от величины S [A36].

Диэлектрические измерения образцов PFS, имеющих степень упорядочения порядка 90%, показали наличие размытого максимума в области 210 К, температура которого слабо зависит от частоты (рисунки 3.12 и 3.13). В области ниже температуры максимума наблюдались петли гистерезиса с хорошим насыщением. Наиболее интересным свойством PFS явилось наличие очень высокого релаксационного максимума магнитной восприимчивости χ при 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.

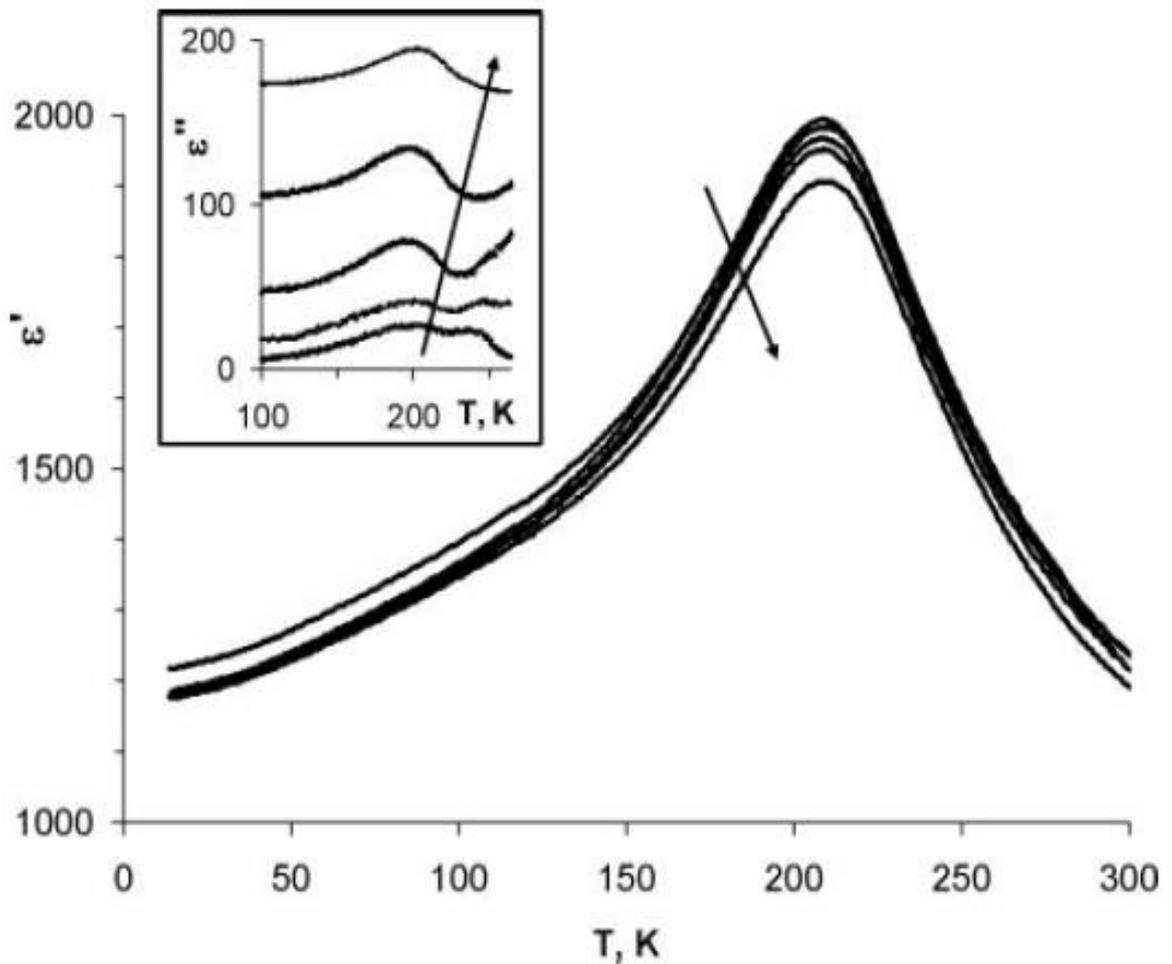


Рисунок 3.12 – Температурные зависимости $\varepsilon'(T)$, для керамики PFS со степенью упорядочения $S \approx 0.85$. измеренные на частотах 10^2 , 10^3 , 10^4 , 10^5 и 10^6 Гц . На вставке представлены аналогичные зависимости для $\varepsilon''(T)$. Стрелка показывает направление роста частоты. [A36].

Частотный сдвиг максимума хорошо описывается законом Фогеля – Фулчера, с параметрами $T_{VF}=130$ К, энергией активации 0,04 эВ и частотой попыток преодоления барьера $f_0 \approx 2,5 \cdot 10^{10}$ Гц.

Высота и температура максимума χ сильно зависят от напряженности магнитного поля H (рисунок 3.14). Для сравнения на этом рисунке приведена также зависимость $\chi(T)$ для PFN.

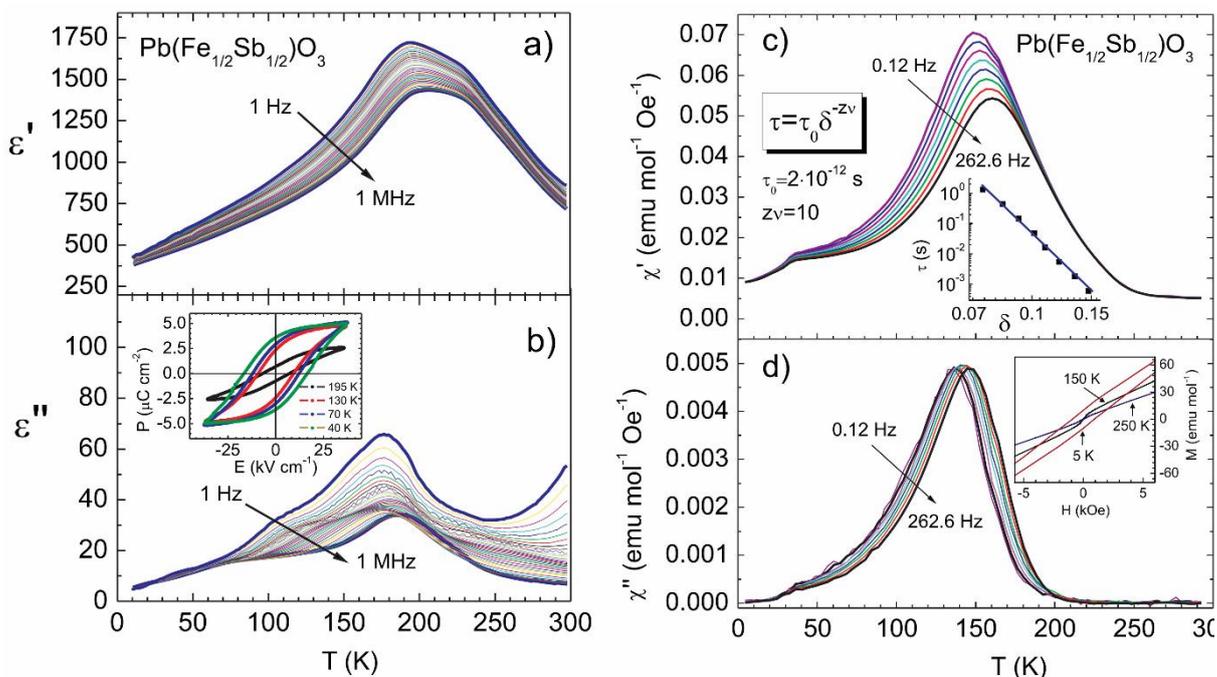


Рисунок 3.13 – Температурные зависимости действительной (ϵ') и мнимой (ϵ'') частей диэлектрической проницаемости (панели а и б), а также действительной (χ') и мнимой (χ'') частей магнитной восприимчивости (панели с и d) образца $\text{PbFe}_{1/2}\text{Sb}_{1/2}\text{O}_3$ со степенью упорядочения $S \approx 0,85$, измеренные в ходе нагревания на различных частотах [A46]. Вставки на панелях (b) и (d) показывают петли гистерезиса $P(E)$ и $M(H)$ этого образца, измеренные при различных температурах.

По данным магнитных измерений для PFS построена фазовая диаграмма температура-напряженность H магнитного поля (рисунок 3.15), которая, как оказалось, хорошо описывается выражением де Алмейда – Толлеса [13]:

$$H(T_{\text{SG}}) = A \left[1 - \frac{T_{\text{SG}}(H)}{T_{\text{SG}}(0)} \right]^{3/2}, \quad (4.1)$$

где T_{SG} - температура перехода в состояние суперспинового стекла.

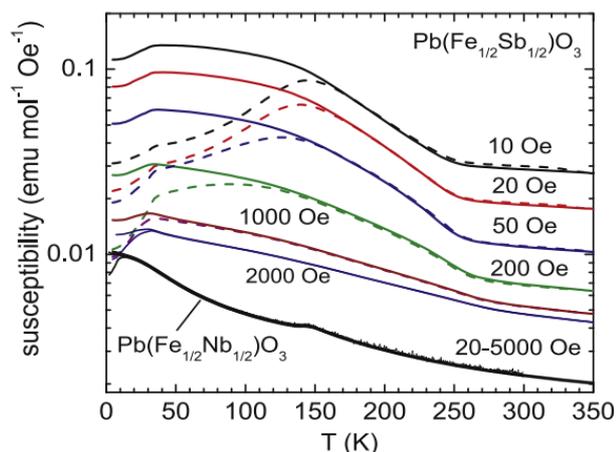


Рисунок 3.14. – Температурные зависимости ZFC (штриховые линии) и FC (сплошные линии) магнитной восприимчивости PFS при H от 10 до 2000 Э.

Для сравнения, нижняя группа линий показывает FC (эти линии насыщаются при низких температурах) и ZFC (эти линии практически не зависят от поля и имеют максимум примерно при 12 К) зависимости $\chi(T)$

PFN при $H = 20 - 5000$ Э [A46].

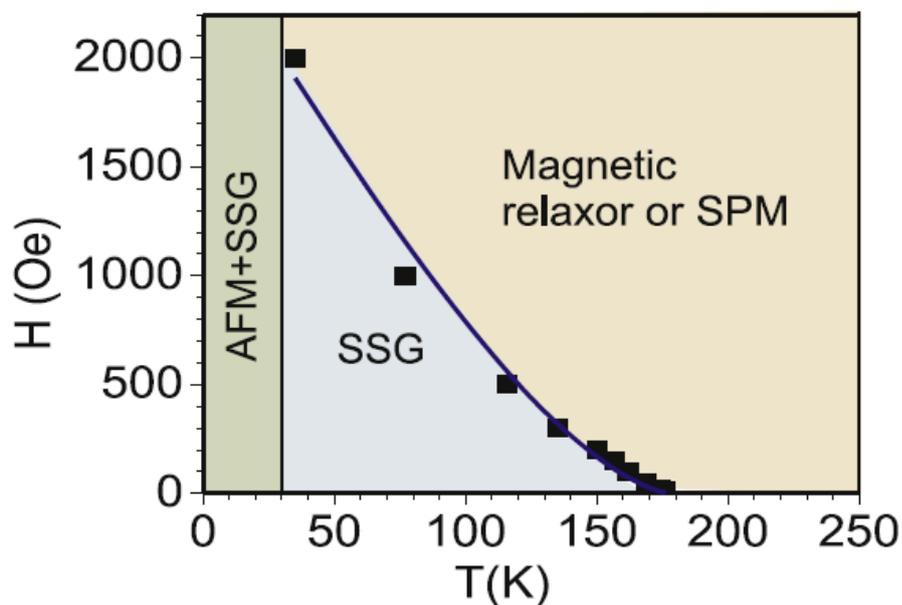


Рисунок 3.15. – Фазовая H, T -диаграмма для PFS со степенью упорядочения $S \approx 0,85$. Фазовая граница между суперпарамагнитной (SPM) фазой и фазой суперспинового стекла (SSG) хорошо описывается формулой де Алмейда – Толлеса (черная линия).

Ниже 30 К PFS переходит в антиферромагнитную (AFM) фазу, сосуществующую с фазой суперспинового стекла [A46]. При T_{SG} -температуре перехода в состояние суперспинового стекла, на зависимостях $\chi(T)$ появляется различие между значениями, измеренными в ZFC и FC режимах (рисунок 3.14). Отличительной особенностью PFS является тот факт, что для него выражение де Алмейда – Толлеса выполняется в уникально широком (140 К) диапазоне температур (для сравнения у PFN этот диапазон не превышает 15К [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, по-видимому, сосуществующую с фазой суперспинового стекла.

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

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, что приводит к появлению динамических магнитных нанобластей с большими фрустрированными магнитными суперспинами.

3.3 Диэлектрические свойства $\text{BaFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ и твердых растворов системы $(1-x)\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3 - x\text{BaFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$

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 синтезируется в двух модификациях: кубической и моноклинной. Пока определить условия получения какой-либо из модификаций не удалось, и структура образца зависит от неконтролируемых технологических факторов. BFN часто считают сегнетоэлектриком – релаксором из-за очень высокого и частотно-зависимого максимума $\epsilon'(T)$, наблюдавшегося в некоторых работах в керамиках моноклинной симметрии (рисунок 1.14) [14, A68]. 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].

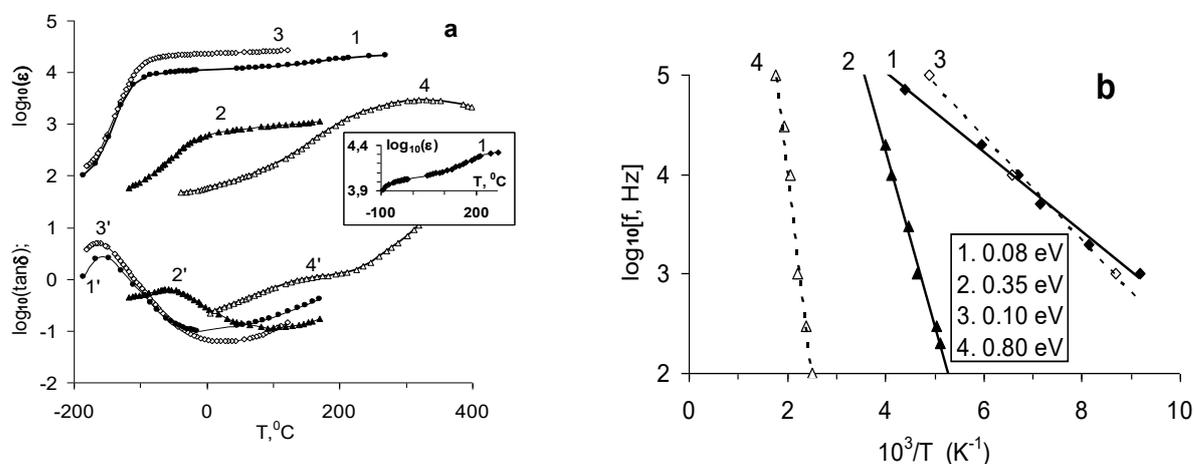


Рисунок 3.16. – Температурные зависимости ϵ' и $\text{tg}\delta$ на частоте 1 кГц (а), а также зависимость температуры T_m максимума $\text{tg}\delta(T)$ от частоты f в координатах Аррениуса (б) для керамик кубической (1,2) и моноклинной (3,4) модификаций BFN, имеющих различную величину эффективного удельного сопротивления ρ при комнатной температуре, Ом·см: $\sim 10^8$ (1,3); $\sim 10^9$ (2); $\sim 10^{10}$ (4) [A67].

Нами проведено сравнительное исследование диэлектрических свойств керамических образцов кубической и моноклинной модификаций BFN [A67]. Диэлектрические исследования показали, что величина и температурная зависимость ϵ' керамик BFN практически не зависит от структуры образца, а определяется, главным образом, величиной проводимости σ , которая может меняться в широких пределах в зависимости от температуры спекания керамики (рисунок 3.16). Зависимости $\epsilon'(T)$ наиболее проводящих образцов BFN аналогичны зависимостям $\epsilon'(T)$ других соединений с гигантскими значениями ϵ : они имеют вид ступеньки, причем высокотемпературные значения ϵ' превышают низкотемпературные более чем на два порядка величины, достигая 20000. При температурах выше ~ 150 °C на зависимостях $\epsilon'(T)$ наблюдается еще одна ступенька или максимум (вставка на рисунке 3.16 а), температура которого зависит от частоты. В образцах с низкими эффективными значениями σ низкотемпературная ступенька на зависимости $\epsilon'(T)$ отсутствует и наблюдается только высокотемпературный максимум (кривая 4 на рисунке 3.16, а и рисунок 3.17).

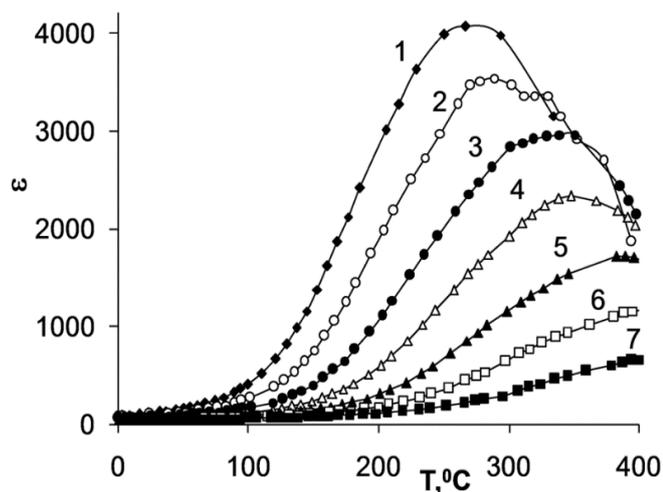


Рисунок 3.17 – Зависимости $\epsilon'(T)$ для керамики BFN, спеченной при 1200 °C, измеренные на частотах:

0.1 (1), 0.3 (2); 1 (3); 3 (4); 10 (5); 30 (6); 100 кГц (7) [A68].

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, A68].

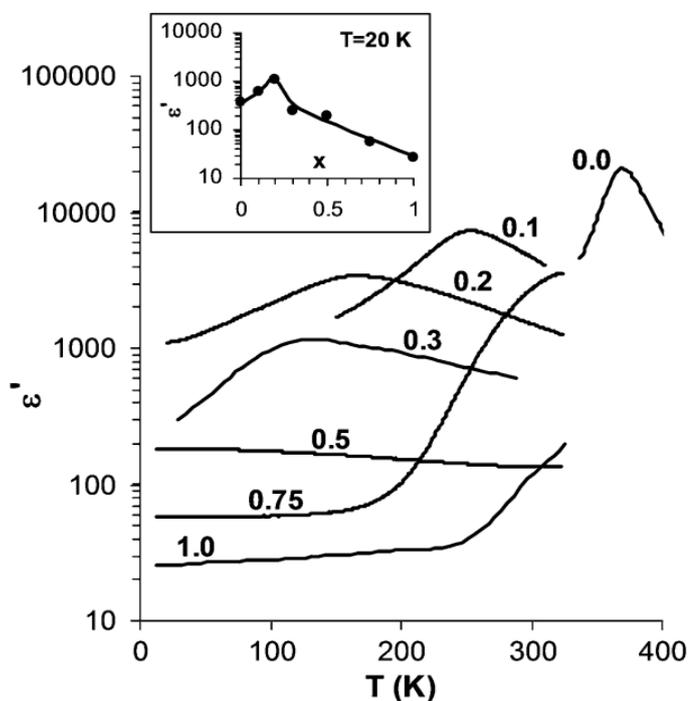


Рисунок 3.18. – Зависимости $\varepsilon'(T)$ измеренные на частоте 1 МГц для керамик $(1-x)\text{PFN}-x\text{BFN}$, легированных литием. На вставке показана зависимость $\varepsilon'(x)$ при 20 К [A16].

На зависимостях $\varepsilon'(T)$, измеренных [A16] на частоте 1 МГц для керамики образцов твердых растворов $(1-x)\text{PFN}-x\text{BFN}$, легированных литием (рисунок 3.18) видно, что такие зависимости для составов $(1-x)\text{PFN}-x\text{BFN}$ изменяются с ростом x от относительно резких частотно-независимых максимумов, характерных для обычных сегнетоэлектриков при $x=0$, до размытых и частотно-зависимых максимумов, характерных для релаксоров при x от 0,1 до 0,3, затем к зависимостям $\varepsilon'(T)$, имеющим область насыщения при низких температурах, характерную для несобственных сегнетоэлектриков [12, A71] при $x=0.5$ и, наконец, к ступенчатым частотно-зависимым кривым $\varepsilon'(T)$, типичным для диэлектриков с релаксационной поляризацией [15].

Значение ε' BFN при 20 К, измеренное при самой высокой из используемых частот (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 $(1-x)\text{PFN}-x\text{BFN}$ дают основание считать, что BFN является параэлектриком, а не сегнетоэлектриком – релаксором и его гигантские значения ε' обусловлены внешними механизмами, например, поляризацией Максвелла – Вагнера. Значения энергии активации частоты релаксации U были в несколько раз меньше значений энергии активации ΔE_ρ , определенных по температурной зависимости ρ на постоянном токе. Такое соотношение U и ΔE_ρ также характерно для релаксации максвелл – вагнеровского типа, так как U определяется энергией активации ρ высокопроводящего объема зерна, в то время как энергия активации ρ образца в целом определяется плохо проводящими внешними слоями зерен и межзеренными границами [95]. Подобная ситуация характерна и для керамики $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, где сопротивление объема зерен и границ зерен были определены с помощью импедансной спектроскопии [114].

Установлено, что в твердых растворах $((1-x)\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3-x\text{AFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ ($A = \text{Ba}$ или Ca), резкое уменьшение температуры магнитного фазового перехода T_M в области пороговой концентрации второго компонента $x_0 \approx 10...15$ мол%. (см. вставку на рисунке 3.19) сопровождается разрушением не только магнитного, но и СЭ дальнего порядка и появлением релаксорных свойств, о чем свидетельствует резкое увеличение частотного сдвига $\Delta T_{m\varepsilon}$ в этом концентрационном интервале (рисунок 3.20).

Резкое уменьшение T_N обусловлено подавлением вклада магнитного суперобмена через незаполненные $6p$ -орбитали свинца в общий суперобмен при разбавлении A – подрешетки PFN барием или кальцием [A53, A68]. Происходящее одновременно с этим разрушение СЭ дальнего порядка может быть объяснено в рамках модели, предложенной в работе J Butcher и N.W. Thomas [175].

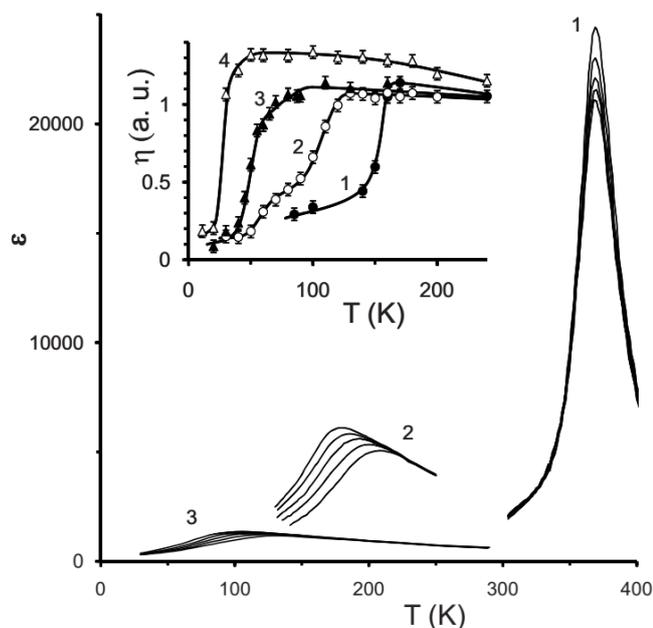


Рисунок 3.19. – Зависимости $\varepsilon''(T)$ измеренные на разных частотах: 10^2 , 10^3 , 10^4 , 10^5 и 10^6 Гц для керамик $(1-x)\text{PFN}-x\text{BFN}$, легированных литием с $x=0$ (1), 0,15 (2) и 0,3 (3). На вставке показана зависимость интенсивности дублета в мёссбауэровском спектре, нормированной на её значение при 300 К (η), для тех же составов и чистого BFN (4). По данным работы [А68].

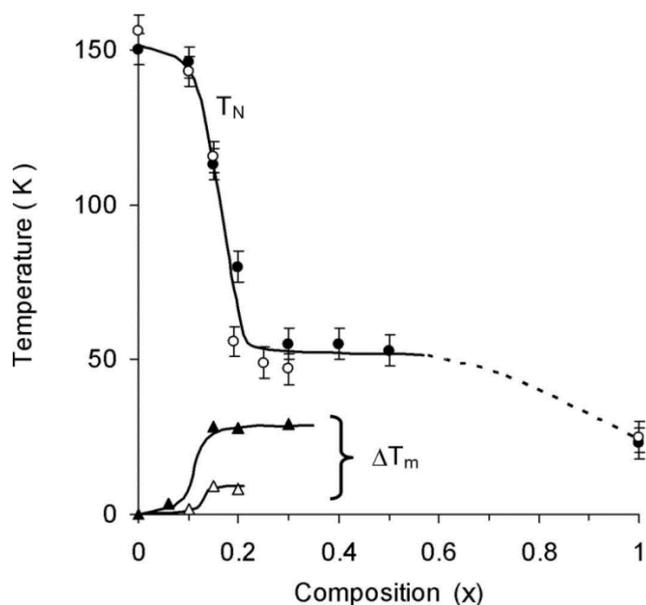


Рисунок 3.20. – Концентрационные зависимости T_N и величины частотного сдвига температуры максимума диэлектрической проницаемости $\Delta T_{m\varepsilon} = T_{m\varepsilon}(10^6 \text{ Гц}) - T_{m\varepsilon}(10^2 \text{ Гц})$ для керамик твердых растворов $(1-x)\text{PFN}-x\text{AFN}$, где А=Са (белые значки) и Ва (черные значки). По данным [А53, А68].

Согласно этой модели J Butcher и N.W. Thomas [175] в перовскитах $PbB'_nB''_mO_3$ сегнето-активными являются ионы Nb^{5+} , однако лишь в том случае, когда они окружены 8 ионами свинца, расположенными в углах элементарной ячейки. При разбавлении A –подрешетки PFN барием или кальцием взаимодействие между октаэдрами (NbO_6) нарушается и СЭ состояние оказывается фрустрированным, что приводит к появлению релаксороподобных свойств.

3.4 Регистрация фазовых переходов в $PbB'_mB''_{1-m}O_3$ методом генерации второй оптической гармоники

Как уже отмечалось, уникальные свойства релаксоров обусловлены возникновением, ростом и трансформацией PNR. Считается, что PNR формируются ниже так называемой температуры Бернса $T_{Burns} \approx 620$ К, а их размер увеличивается при охлаждении. В ряде работ [122, 167, A49] было высказано предположение, что T_{Burns} обусловлена локальными фазовыми превращениями и гетерофазными флуктуациями.

Другой особой температурой в релаксорах является температура Фогеля – Фулчера T_{VF} , называемая также температурой замерзания [63]. Ниже этой температуры PMN переходит в фазу дипольного стекла, что связано [63, 96] с критическим замедлением локальных диполей при охлаждении вместе с постепенным уширением спектра частот релаксации. Вместе с тем T_{VF} иногда рассматривается [72, 110] как температура возникновения СЭ микродоменов, контролируемых случайными электрическими полями.

В работе [72] M.D. Glinchuk и R.A. Farhi предложили концепцию фазы сегнетостекла, реализующейся ниже T_{VF} . Согласно этой модели в зависимости от соотношения наиболее вероятной величины дальнего дипольного взаимодействия E_0 и полуширины функции распределения случайных полей ΔE , при $T < T_{VF}$ возникает либо стеклодипольная фаза, если $\Delta E \gg E_0$, либо СЭ фаза, когда $\Delta E \ll E_0$. Помимо T_{Burns} и T_{VF} в релаксорах имеется еще одна особая

температура, обычно обозначаемая как T^* . Впервые эта особая температура $T^* \approx 400$ К была отмечена в работе D.Viehland *et al.* [96] для PMN на основе измерений диэлектрической проницаемости и считалась локальной температурой Кюри.

Позднее на основе рентгеноструктурных данных в работе [172] В. Dkhil *et al.* предположили, что она соответствует локальному ФП типа Гейзенберга – Изинга, связанному с переходом порядок-беспорядок катионов свинца Pb^{2+} .

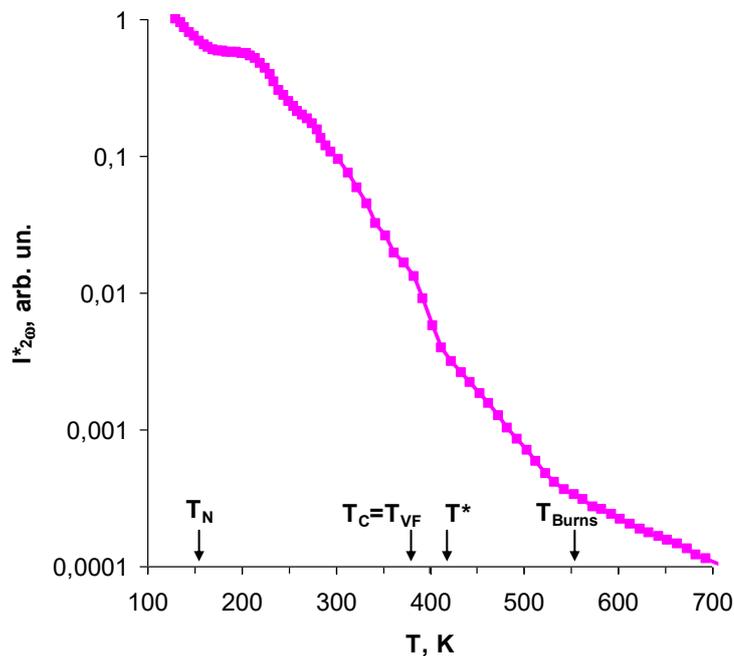


Рисунок 3.21 – Температурная зависимость сигнала второй оптической гармоники, нормированного на его максимальное значение ($I^*_{2\omega}$) для керамики PFN. [A1]. Стрелками отмечены температуры T_{Burns} , T^* , T_{VF} и T_N для PFN, определенные методом акустической эмиссии и по температурным зависимостям параметра ячейки и намагниченности в работах [171, 172].

Согласно другой модели, в PMN при охлаждении в области $T^* = 400...500$ К происходит размытый фазовый переход между фазами сферического и квадрупольного стекла, а в области T_{VF} – размытый переход в фазу смешанного СЭ стекла, причем параметром порядка при фазовом переходе между фазами сферического и квадрупольного стекла может

служить [A49] интегральная интенсивность диффузного рассеяния рентгеновских лучей.

Нарушение симметрии и появление дипольных моментов в локальных областях в объеме кристалла может быть исследовано методами нелинейной оптики, в частности, с помощью генерации второй оптической гармоники (ГВГ). На рисунке 3.21 представлена температурная зависимость сигнала ГВГ, нормированного на его максимальное значение ($I^*_{2\omega}$) для керамики PFN, измеренная при охлаждении образца [A1]. Для сравнения там же показаны стрелками температуры T_{Burns} , T^* , T_{VF} и T_N для PFN, определенные методом акустической эмиссии и по температурным зависимостям параметра ячейки и намагниченности в работах [171, 172].

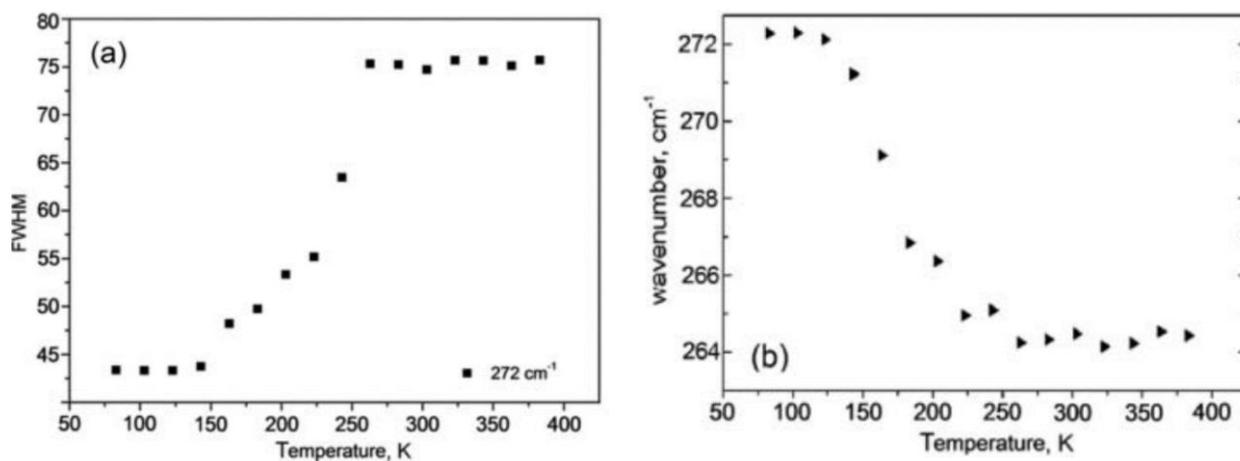


Рисунок 3.22 – Температурные зависимости полуширины (a) и частоты (b) линии 272 cm^{-1} в рамановском спектре кристалла PFN с $T_N \approx 150 \text{ K}$.

По данным работы [A54].

Видно (см. рисунок 3.21), что всем четырем температурам соответствуют аномалии на зависимости $I^*_{2\omega}(T)$. Отметим, что в PFN аномалии $I_{2\omega}(T)$ наблюдаются не только в области температуры Нееля, но также и в районе $T = 220 \dots 250 \text{ K}$, где ранее наблюдались (рисунок 3.22) аномалии параметра элементарной ячейки [53], скорости звука [142], а также ширины и частоты некоторых линий рамановского спектра кристалла PFN [A54]. Эти аномалии могут быть связаны ещё с одним фазовым переходом в

PFN, однако для более определенных выводов требуются дополнительные исследования.

На рисунке 3.23 приведены температурные зависимости нормированных значений $(I_{2\omega}^*)^{0.5}$, спонтанной поляризации P_S и величины P_d отклонения модуля упругости C от его зависимости выше T_{Burns} для кристалла PMN. Зависимость $P_S(T)$ нормировали на не зависящую от температуры константу P_{S0} таким образом, что в СЭ фазе отношение $P_S(T)/P_{S0}$ совпадало с нормированным сигналом второй гармоники. Значения ΔC нормировались на константу таким образом, чтобы ΔC совпадала со значением $(I_{2\omega})^{0.5}$ в высокотемпературном пределе.

Там же представлена нормированная таким же образом зависимость $P_d^2(T) \sim \Delta n$ определенная в работе [89] по отклонению показателя преломления от его линейной зависимости выше T_{Burns} . Для сравнения там же показаны стрелками температуры T_{Burns} , T^* , и T_{VF} для PMN, определенные различными методами в работах [172, 173, A49]. Эксперименты по генерации второй гармоники в BaTiO₃ показали [A51], что в монокристалле сигнал ГВГ, обусловленный спонтанной поляризацией (рисунок 3.24), резко уменьшается при переходе из сегнетоэлектрической в параэлектрическую фазу и при дальнейшем повышении температуры определяется усредненной величиной поляризации $\langle P_{loc}^2 \rangle$ в локальных областях в объеме кристалла.

Обнаружено, что в кристалле BaTiO₃ в области особых температур: T_{Burns} , T^* и T_{VF} , которая в случае неразмытых ФП близка к T_C , наблюдаются аномалии температурной зависимости обратной величины интенсивности ГВГ [A51]. Этот результат, наряду с данными для PFN (см. рисунок 3.21), показывает, что подобные аномалии и особые температуры, обусловленные наличием полярных нанобластей, наблюдаются и в обычных СЭ с четким ФП.

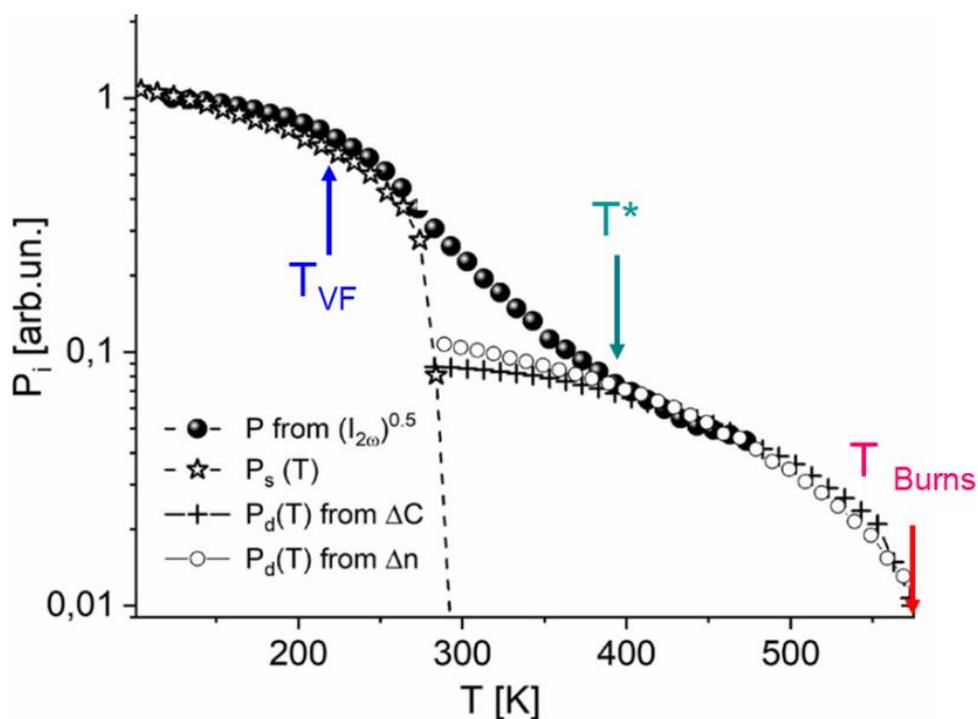


Рисунок 3.23. – Температурные зависимости нормированных значений $(I_{2\omega})^{0.5}$, спонтанной поляризации P_s и величины P_d отклонения упругого модуля C от его зависимости выше T_{Burns} для кристалла PMN. [A13, A37]. Зависимости $P_s(T)$ взяты из работы [89], а значения ΔC – из работы [171].

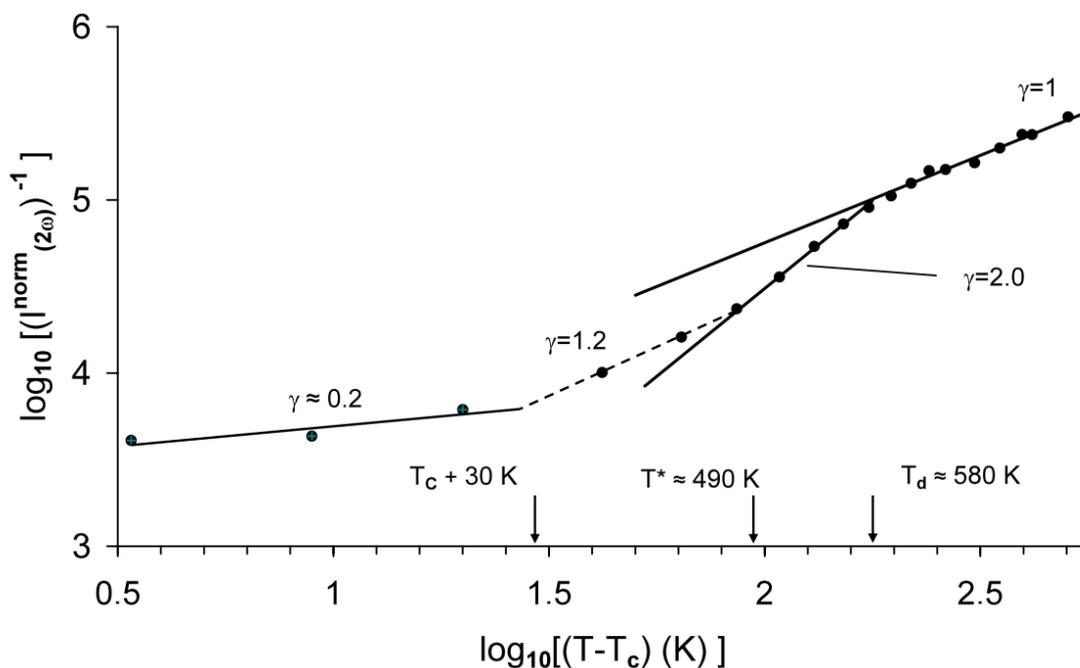


Рисунок 3.24 – Температурные зависимости нормированных значений $(I_{2\omega})^{-1}$ для кристалла BaTiO₃ [A51].

4. Влияние электрического поля на диэлектрические, пьезоэлектрические и пироэлектрические свойства $\text{Pb}B'_mB''_{1-m}\text{O}_3$

Эта глава посвящена описанию нашего исследования [A56, A57, A66, A83] влияния постоянного электрического поля на диэлектрические, пьезоэлектрические и пироэлектрические свойства сложных перовскитов с общей формулой $\text{Pb}B'_mB''_{1-m}\text{O}_3$ и некоторых твердых растворов на их основе. Большинство результатов приведенных далее исследований полевых зависимостей диэлектрической проницаемости $\varepsilon(E)$ получены в диапазоне частот $f = 10^3 \dots 10^5$ Гц. С одной стороны, этот диапазон достаточно широк для исследования зависимости $T_{m\varepsilon}$ от частоты. С другой стороны, на этих частотах удается избежать влияния электропроводности образцов, наиболее сильно проявляющейся на низких частотах, и паразитных резонансов в измерительной цепи, часто возникающих при частотах выше 10^5 Гц.

4.1 (001)-ориентированные кристаллы твердых растворов системы $(1-x)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$

На рисунке 4.1 представлены зависимости $\varepsilon'(T)$ исследуемых (001)-ориентированных кристаллов PMN-хРТ, измеренные в режимах ZFHaZFC (нагрев без поля после охлаждения при $E=0$) и ZFHaFC (нагрев без поля после охлаждения при $E \neq 0$). Из рисунка видно, что $T_{m\varepsilon}$ увеличивается с ростом содержания PbTiO_3 , а размытие максимума $\varepsilon'(T)$ при этом уменьшается. Высота максимума $\varepsilon'(T)$ с увеличением x увеличивается, вплоть до $x = 0.35$. Уменьшение высоты максимума $\varepsilon'(T)$ у кристалла с $x=0.40$, по-видимому, связано с тем, что он находится в тетрагональной области фазовой x, T -диаграммы, а максимум зависимости $\varepsilon'(x)$ наблюдается в ромбоэдрической области, вблизи морфотропной фазовой границы (МФГ) [A77].

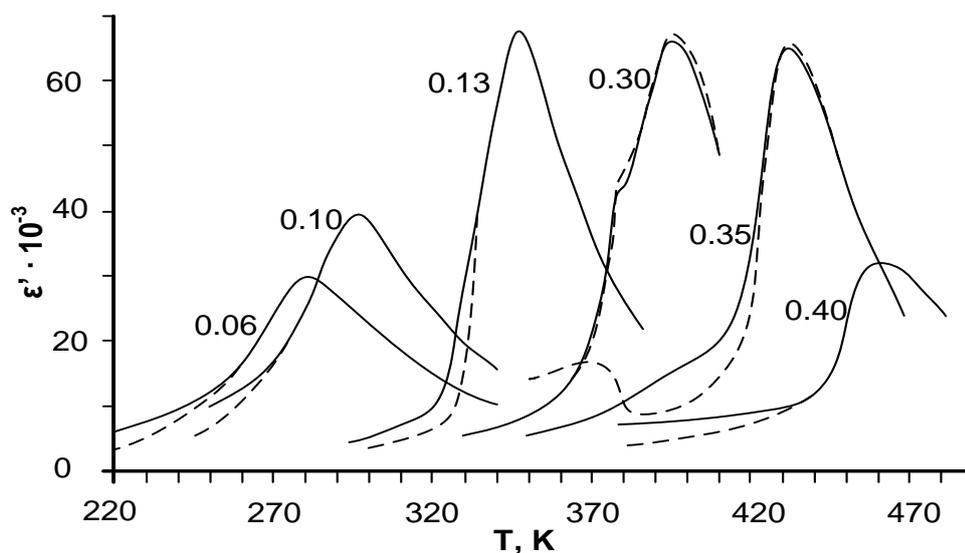


Рисунок 4.1 – Зависимости $\varepsilon'(T)$ для (001)-ориентированных кристаллов PMN- x PT, измеренные на частоте 100 Гц в режимах ZFNaZFC (сплошные линии) и ZFNaFC (пунктир) кристаллов PMN- x PT.

Числа у кривых – значения x . По данным нашей работы [A77].

Следует отметить, что данные, представленные на рисунке 4.1 хорошо коррелируют с другими данными о характере эволюции диэлектрических свойств кристаллов PMN- x PT при изменении x [2, 67, 76, 77, A77, A81] и о виде фазовой x , T -диаграммы системы PMN- x PT [141], свидетельствуя о правильности определения состава кристаллов.

4.2 Фазовые E, T -диаграммы керамики и (001) ориентированных кристаллов твердых растворов системы $(1-x)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ с $x = 0 \dots 0,4$

На рисунке 4.2 показаны зависимости $\varepsilon'(T)$ кристаллов PMN- x PT ориентации (001) при различных значениях напряженности E постоянного электрического поля [A81]. Из рисунка видно, что температура $T_{m\varepsilon}$ максимума $\varepsilon'(T)$ изменяется при приложении поля. Ступенька на зависимости $\varepsilon'(T)$ соответствует индуцированному фазовому переходу из релаксорной в СЭ фазу.

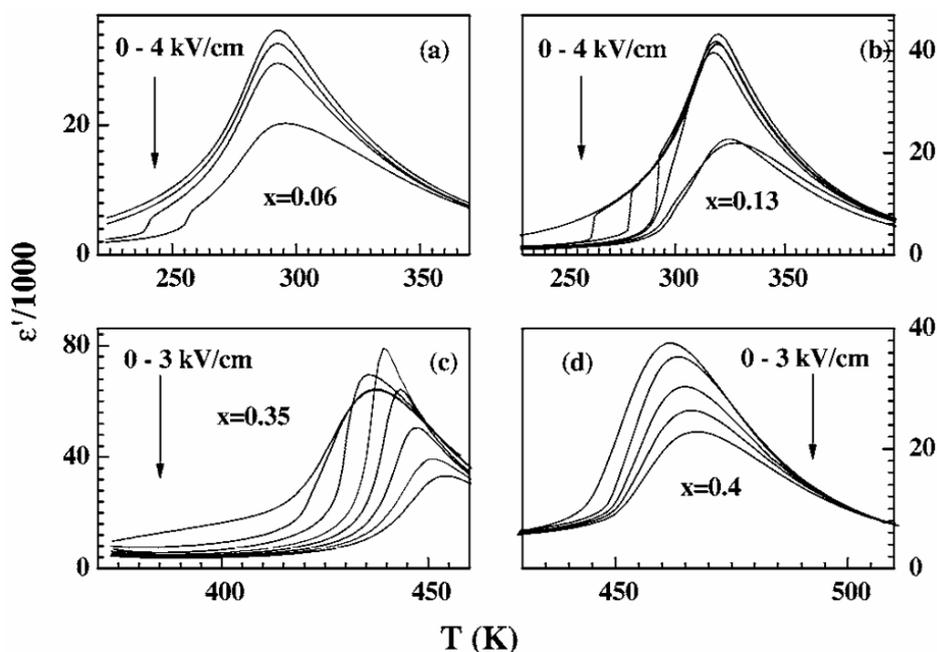


Рисунок 4.2– Зависимости $\varepsilon''(T)$ измеренные на частоте 1кГц в режиме FC - охлаждения под полем, для (001) - ориентированных кристаллов PMN- x PT при различных значениях E , кВ/см: $x = 0,06$, $E = 0,1,2,4$ (a); $x = 0,13$, $E = 0, 0.25, 0.5, 1, 2, 3.5, 4$ (b); $x = 0,35$, $E = 0, 0.1, 1, 1.5, 2, 2.5, 3$ (c); и $x = 0.4$, $E=0, 0.5, 1, 1.5, 2$ (d). По данным нашей работы [A81].

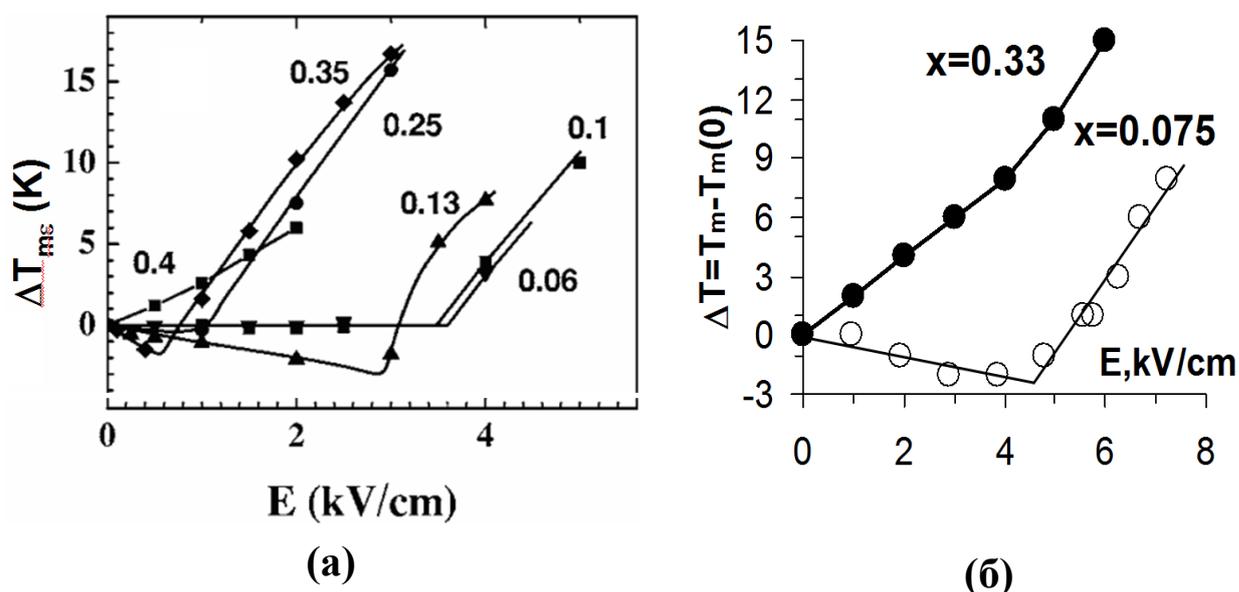


Рисунок 4.3 – Зависимости разности ($\Delta T_{m\varepsilon} = T_{m\varepsilon}(E) - T_{m\varepsilon}(E=0)$) от E для PMN- x PT: (001)-ориентированные кристаллы [A81] (a), керамика по работе [A66] (б). Частота измерений $f=1$ кГц. Цифры у кривых - значения x .

Зависимости разности температур максимумов $\varepsilon'(T)$ под полем и без поля ($\Delta T_{m\varepsilon} = T_{m\varepsilon}(E) - T_{m\varepsilon}(E=0)$) от E для кристаллов и керамики PMN-хРТ с разным содержанием титана приведены на рисунке 4.3.

Судя по зависимостям $T_{m\varepsilon}(E)$, характерное для обычных СЭ монотонное увеличение $T_{m\varepsilon}$ с увеличением поля [1–3] в кристаллах наблюдается только для состава с $x=0.4$, у которого релаксорные свойства отсутствуют (рисунок 4.3, а). Для кристаллов остальных исследуемых составов увеличение $T_{m\varepsilon}$ с ростом E начинается выше некоторого порогового значения. Для керамики PMN-хРТ зависимость $\Delta T_{m\varepsilon}(E)$ имеет аналогичный вид (рисунок 4.3, б).

Отметим, что до начала нашей работы на пороговую зависимость $\Delta T_{m\varepsilon}(E)$ в перовскитах внимания не обращалось, за исключением работ Э. А. Бикяшева по керамике PMN-хРТ [6]. Позже нами пороговый характер зависимости $T_{m\varepsilon}(E)$ был обнаружен у большого числа как релаксоров, так и сегнетоэлектриков с размытым фазовым переходом [A28, A39, A50, A55-A58]. По результатам диэлектрических измерений (рисунки 4.2 и 4.3), нами были построены фазовые E, T -диаграммы для кристаллов PMN-хРТ различной ориентации [A78, A81] (рисунок 4.4). Линии FC и FH на E, T -диаграммах соответствуют ступеньке на кривой $\varepsilon'(T)$ в (001) – ориентированных кристаллах и дополнительному максимуму $\varepsilon'(T)$ в (111) – ориентированных кристаллах, обусловленных индуцированием (при охлаждении) или разрушением (при нагреве) СЭ фазы.

Обычно на фазовых E, T -диаграммах релаксоров линия $T_{m\varepsilon}(E)$ не приводится вследствие того, что максимум $\varepsilon'(T)$ не связан с изменениями структуры или фазового состояния. Нами на E, T -диаграммах эта линия представлена с целью обозначить положение максимума $\varepsilon'(T)$ на низких частотах (рисунок 4.4).

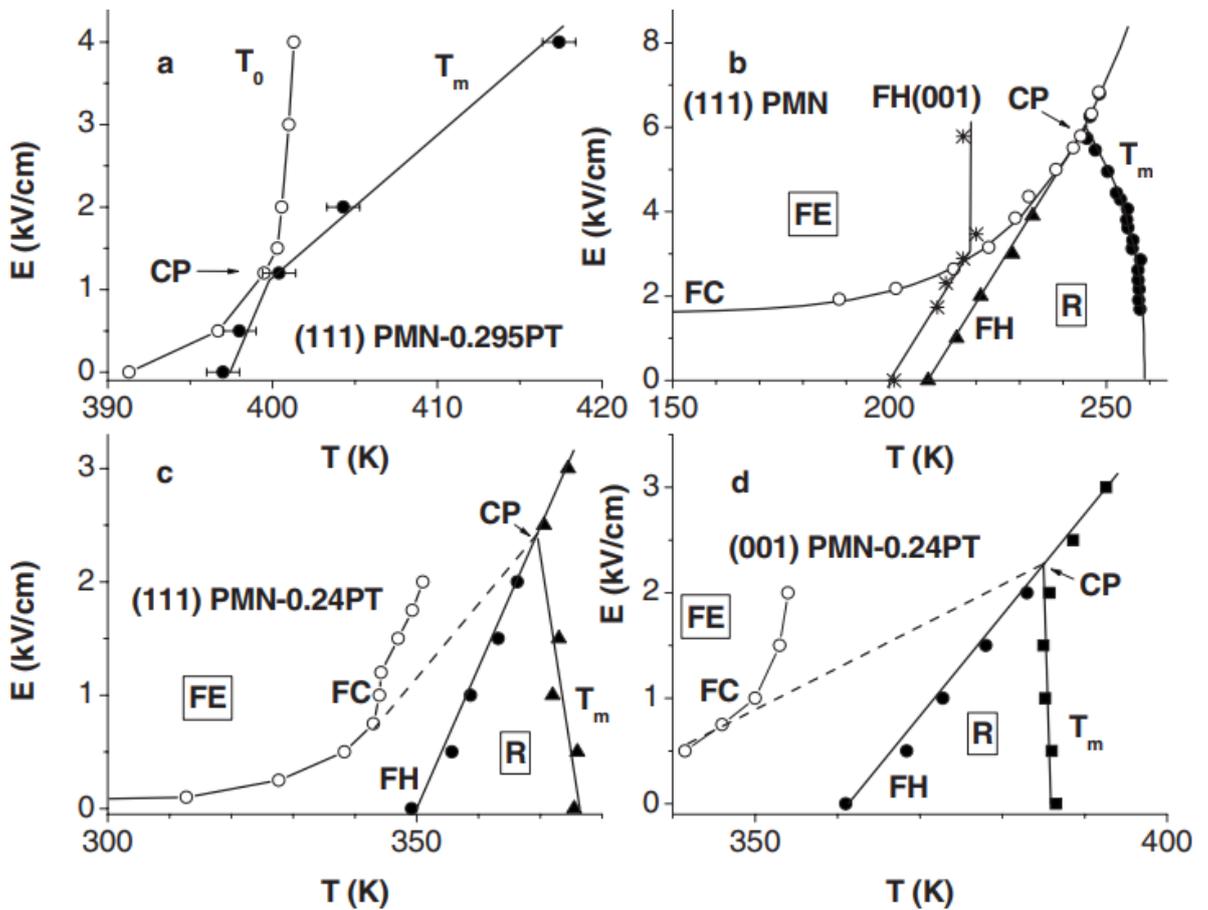


Рисунок 4.4. – E, T -фазовые диаграммы для нескольких кристаллов PMN-хРТ различной ориентации, построенные по данным исследования диэлектрической проницаемости (a-d) и теплоемкости (a) в режимах FC и FH.

FE – сегнетоэлектрическая фаза, R – эргодическая релаксорная фаза,

CP – критическая точка:

(111)- ориентированный кристалл PMN-0.295PT. Белые и черные символы соответствуют максимуму теплоемкости T_0 и температуре T_m максимума $\epsilon'(T)$ соответственно (a); (111) ориентированный кристалл PMN. Звездочками отмечена линия FH для (001) ориентированного кристалла PMN. Для этой линии фактические значения E были уменьшены в $\sqrt{3}$ раз, чтобы получить проекцию на $\langle 111 \rangle$ направление (b); (111) ориентированный кристалл PMN-0.24PT (c) и (001) ориентированный кристалл PMN-0.24PT (d).

Панель (a) - по данным работы [17], панели (b - d) - по данным работы [A76].

На рисунке 4.4 показаны линии $T_{m\epsilon}$, соответствующие только FC для того, чтобы не загромождать рисунок. В режиме FH значения $T_{m\epsilon}$ на несколько градусов больше, чем в режиме FC. При полях, соответствующих пороговому полю, линии $T_{m\epsilon}(E)$, для режимов FC и FH сливаются, то есть, температурный гистерезис исчезает и ФП перестает быть переходом первого рода.

Рассматриваемая выше точка является критической, однако природа её до сих пор является предметом дискуссий. Вначале эта точка считалась трикритической [67]. В более поздних работах предполагалось, что она является так называемой концевой изолированной критической точкой и при полях выше критического исчезает различие между высокотемпературной и низкотемпературной фазами [17, 18, A81]. Тот факт, что вблизи критической точки наблюдается перегиб зависимости $T_{m\epsilon}(E)$, может быть использован для определения положения этой точки на фазовой E, T -диаграмме с помощью сравнительно простых диэлектрических измерений.

В отличие от чистого PMN, на E, T -диаграммах кристаллов PMN-хРТ при поле, меньшем порогового, присутствует почти вертикальная граница вблизи температуры Фогеля – Фулчера (T_{VF}), которая разделяет СЭ и эргодическую релаксорную фазы. Тот факт, что положение границы практически не зависит от E , позволяет предполагать, что соответствующий этой границе ФП, по-видимому, обусловлен возникновением неполярного параметра порядка. Для проверки полученных фазовых E, T -диаграмм кроме данных диэлектрических измерений исследовались температурные зависимости оптического пропускания и упругой податливости S_{11}^E . На рисунке 4.5 представлена E, T фазовая диаграмма для (001) ориентированного кристалла 0.87PMN - 0.13РТ, построенная на основании экспериментальных данных для диэлектрической проницаемости, упругой податливости и оптического пропускания.

Из этого рисунка видно, что ступеньке на зависимости $\epsilon'(T)$ соответствует резкий скачок $S_{11}^E(T)$, то есть данные достаточно хорошо совпадают. Таким образом, все использованные методы подтверждают наличие вертикальной границы на фазовой E, T -диаграмме. На рисунке 4.6, а

показаны известные фазовые E, T -диаграммы для систем с ФП первого рода. Сценарии микроскопического происхождения этих ФП могут быть различны. Обычная теория Ландау предполагает, что система может находиться в одном из двух различных состояний (релаксорное и сегнетоэлектрическое) с различными температурными зависимостями их химического потенциала. ФП происходит, когда эти химические потенциалы становятся одинаковыми. Однако барьеры могут быть макроскопическими, и это приводит к температурному гистерезису, который ограничивается границами стабильности сегнетоэлектрической и релаксорной фаз.

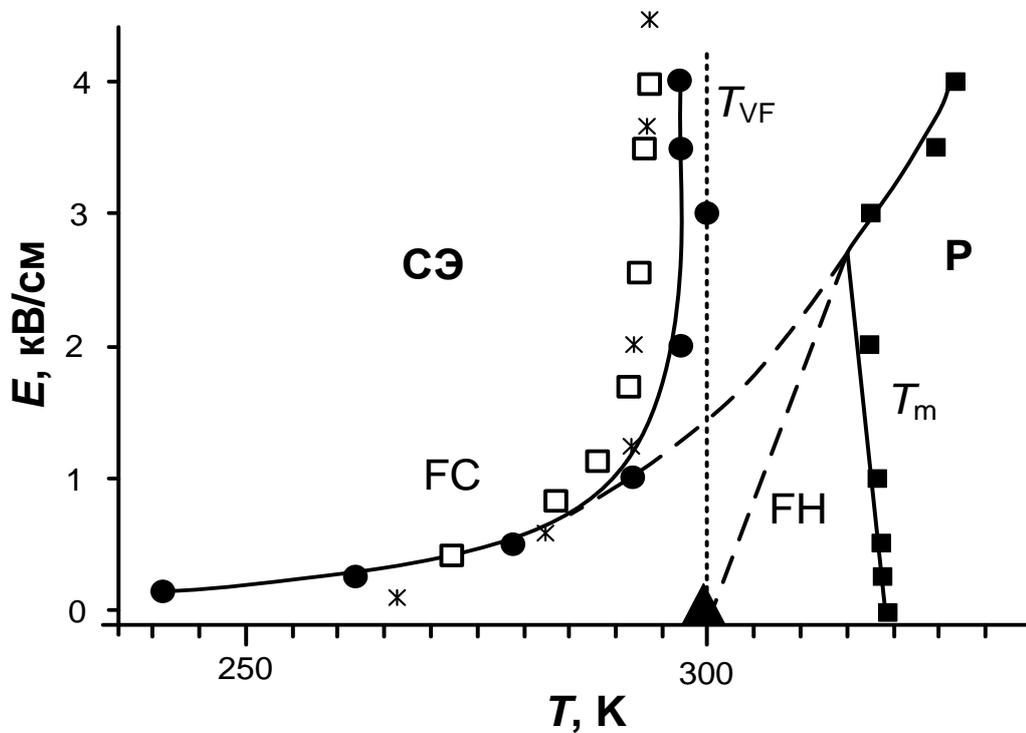


Рисунок 4.5 – E, T -фазовая диаграмма в режимах FC и FH для (001) ориентированного кристалла PMN - 0.13PT, построенная на основании экспериментальных данных для $\varepsilon'(T)$ (черные квадраты – максимум, черные кружки – ступенчатая аномалия), $S_{11}^E(T)$ (белые квадраты) и оптического пропускания (звездочки). Черным треугольником отмечена температура Фогеля – Фулчера. По данным нашей работы [A76]

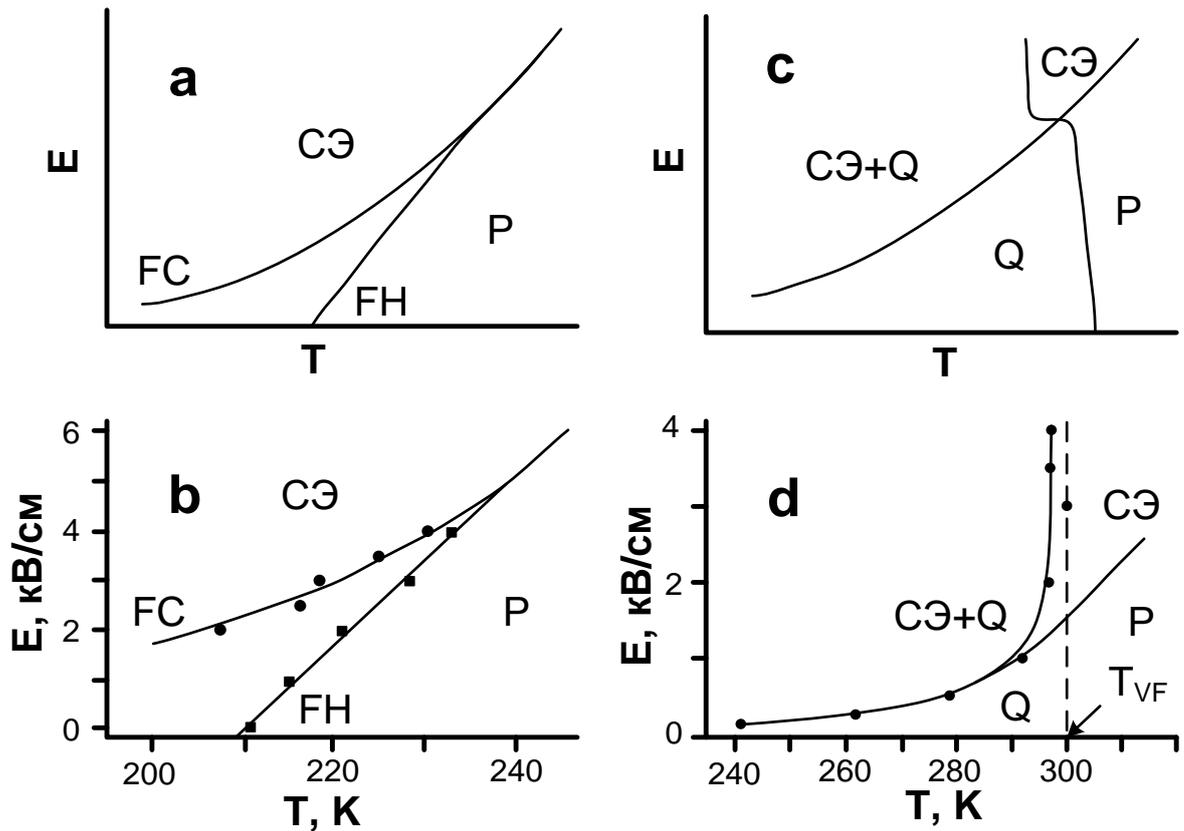


Рисунок 4.6 – Сравнение результатов теоретического моделирования [A75, A81] с экспериментальными данными для кристаллов PMN- x PT: положение ступенчатой аномалии $\varepsilon(T)$ при измерениях в режимах FC и FH для систем испытывающих фазовый переход первого рода, который описывается теорией Ландау (a); экспериментальные данные о зависимости от E температуры ступенчатой аномалии $\varepsilon(T)$ для (111) ориентированных кристаллов PMN из работы [58] (b) и теоретическая фазовая E, T -диаграмма, включающие релаксорную (P), сегнетоэлектрическую (CЭ), и Q фазы, где Q – скалярный параметр порядка, связанный с поляризацией P (c) и экспериментальные данные о зависимости от E температуры ступенчатой аномалии $\varepsilon(T)$ для (001) ориентированных кристаллов PMN-0,13PT в режиме FC (d).

В разупорядоченной среде образование зародыша полярной фазы маловероятно, особенно если коэффициенты электрострикции велики [116, 117]. Вместо границ стабильности фаз можно рассматривать границы

стабильности зародыша PNR. Электрострикция является причиной фазового перехода первого рода также и в SRBRF модели [73]. Вилэн разработал микроскопическую модель фазового перехода, используя теорию случайных полей Изинга [118]. Эта теория рассматривает два возможных состояния PNR: с поляризацией вдоль флуктуации случайного поля или в направлении средней поляризации. Корреляционная длина в теории Вилэна в первом состоянии насыщается ниже некоторой температуры [119]. В СЭ фазе, такое насыщение отсутствует.

Для переключения поляризации требуется преодоление большого потенциального барьера, что приводит к логарифмической релаксации релаксорной фазы ниже температуры, где эти два состояния имеют одинаковые энергии [120, 121]. Эта релаксация может быть достаточно долгой, потому что СЭ фаза в этой теории едва достижима при значении поля ниже граничного. Эта теория может быть подогнана к эксперименту [120]. Однако применимость модели случайных полей Изинга в рассматриваемом температурном интервале еще не доказана. Линии FH (FC) отвечают исчезновению (появлению) макроскопически метастабильных состояний.

Точки на FH линии соответствуют циклам FH (или, в случае $E = 0$, ZFH) после FC при полях достаточно сильных для индуцирования СЭ фазы. Эта наклонная линия показывает границу стабильности метастабильной СЭ фазы. При нагреве выше этой границы образец деполяризуется. Температурный гистерезис уменьшается с увеличением поля и обращается в ноль в конечной точке, где линии FH и FC сходятся. Выше этой точки СЭ фаза неотличима от релаксорной и ε' имеет только размытый максимум. T_{me} немного зависит от частоты, но при более высоких полях T_{me} становится частотно независимой [96]. Фазы, появляющиеся в режиме FC в различных областях разделены сплошными линиями, отмеченными на рисунке 4.6, b.

Из представленных экспериментальных фазовых диаграмм видно, что в режиме FC для кристаллов PMN- x PT ($x > 0$) выше границы релаксор-сегнетоэлектрик появляется почти вертикальная граница, которая не

наблюдалась в чистом PMN. Эта граница выглядит как дополнительная вертикальная линия на фазовой E , T -диаграмме. Для теоретической проверки возможности существования такой границы в [A75, A76] был учтен дополнительный скалярный параметр Q , который связан с квадратом поляризации P положительной константой взаимодействия [122, 123], а другие константы выбраны так, что учитывается наличие фазового перехода первого рода под действием постоянного поля (рисунок 4.6, b).

Экспериментально наблюдаемая вертикальная линия на фазовой диаграмме выглядит очень похожей на полученную теоретически вертикальную линию, показанную на рисунке 4.6 (b) несмотря на то, что мы не нашли экспериментального подтверждения фазового перехода ниже границы релаксор - сегнетоэлектрик. Возможно, это связано с тем, что случайные поля размывают данный ФП при малых внешних полях.

Похожая почти вертикальная линия также присутствует в данных, полученных при исследовании поляризационных петель гистерезиса [123], для кристалла PMN-0.13PT. В этих исследованиях сделан вывод о существовании «смешанной» фазы сегнетоэлектрик - дипольное стекло, заключенной между фазами дипольного стекла и СЭ фазой. В этих исследованиях граница стабильности смешанной фазы совпадает с почти вертикальной линией. Фазовая диаграмма очень похожая на полученную нами была построена и в [124] на основании результатов структурных исследований кристалла 0.8PMN-0.2PT.

Важно, что взаимодействие между P и Q изменяет FC линию и, в частности, появляется критическое поле [73], выше которого нет никаких фазовых переходов, что согласуется с экспериментом. Смысл параметра Q в данный момент не ясен. Мы предполагаем, что он связан с динамическим поведением PNR, которое, по-видимому, лежит в основе релаксорного поведения. Мы должны отметить, что почти вертикальная линия близка к температуре T_{VF} , где размер PNR сильно меняется [125] и выше которой PNR являются подвижными (T_{VF} всегда близка к линии ZFNaFC, которая отмечает

исчезновение макроскопически метастабильного СЭ состояния). При низких полях фазовый переход размыт благодаря взаимодействию между Q и случайными полями [126].

Таким образом, Q может иметь смысл среднего размера PNR [125], параметра Эдварда – Андерсона [12] или другого скалярного параметра порядка с описанными выше свойствами.

На рисунке 4.3 приведены зависимости разности температур максимумов $\alpha(T)$ 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-хРТ с разным содержанием титана. Из рисунков 4.2 и 4.3, а видно, что характерное для обычных СЭ увеличение $T_{m\epsilon}$ с ростом поля [1 -3] в кристаллах наблюдается только для состава с $x=0,4$, у которого релаксорные свойства практически отсутствуют. У остальных концентраций увеличение $T_{m\epsilon}$ с ростом E начинается выше некоторого порогового значения.

Для керамики PMN-РТ зависимость $\Delta T_{m\epsilon}$ имеет аналогичный вид. Отметим, что до начала нашей работы на пороговую зависимость $\Delta T_{m\epsilon}(E)$ в перовскитах внимания не обращалось, за исключением работ D. Viehland с соавторами [147] и Э.А. Бикяшева [6] по керамике PMN-хРТ. Экстраполяция линейной части зависимости $E_{\Pi}(x)$ как для керамики, так и для кристаллов, пересекает ось x в области $x \approx 0.33-0.35$ (рисунок 4.7), то есть близко к порогу перколяции для $PbTiO_3$ в системе PMN-хРТ .

Однако у многих образцов составов с $x \approx 0.3...0.35$, наблюдаются небольшие, практически не зависящие от x , значения E_{Π} . Это «остаточные» значения E_{Π} могут быть обусловлены флуктуациями содержания титана, типичными для составов PMN-хРТ из морфотропной области.

Позже нами пороговая зависимость $T_{m\epsilon}$ от поля была обнаружена у большого числа как релаксоров, так и СЭ с размытым фазовым переходом (рисунки 4.8 – 4.10) из наших работ [A56, A57, A58, A66].

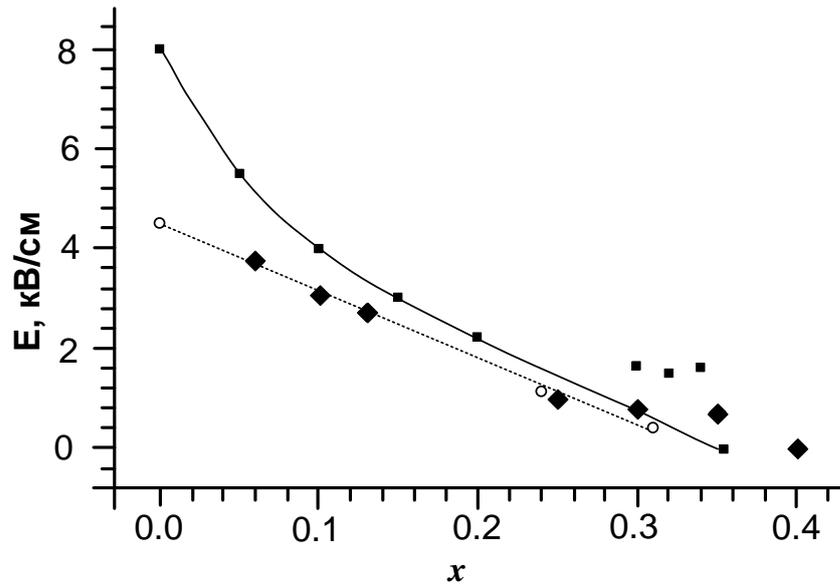


Рисунок 4.7 – Концентрационная зависимость напряженности поля $E_{\text{п}}$, соответствующей минимуму или перегибу зависимости $T_m(E)$, для (001)- (ромбики) [A81] и (111) - ориентированных кристаллов (кружки) и для керамики (квадраты) PMN-хРТ. Данные для (111) кристаллов взяты из статей [120, 159, 160], а для керамики- из работы [5].

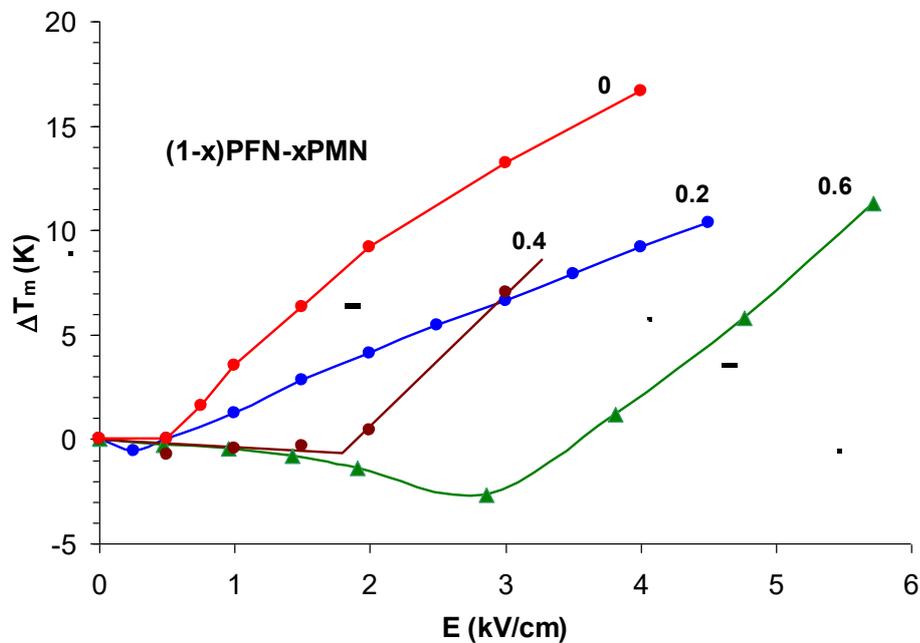


Рисунок 4.8 – Полевые зависимости $\Delta T_{m\varepsilon} = T_{m\varepsilon}(E) - T_{m\varepsilon}(E=0)$ и $T_{m\varepsilon}(E)$ для легированных Li керамик твердых растворов PFN-хPMN.

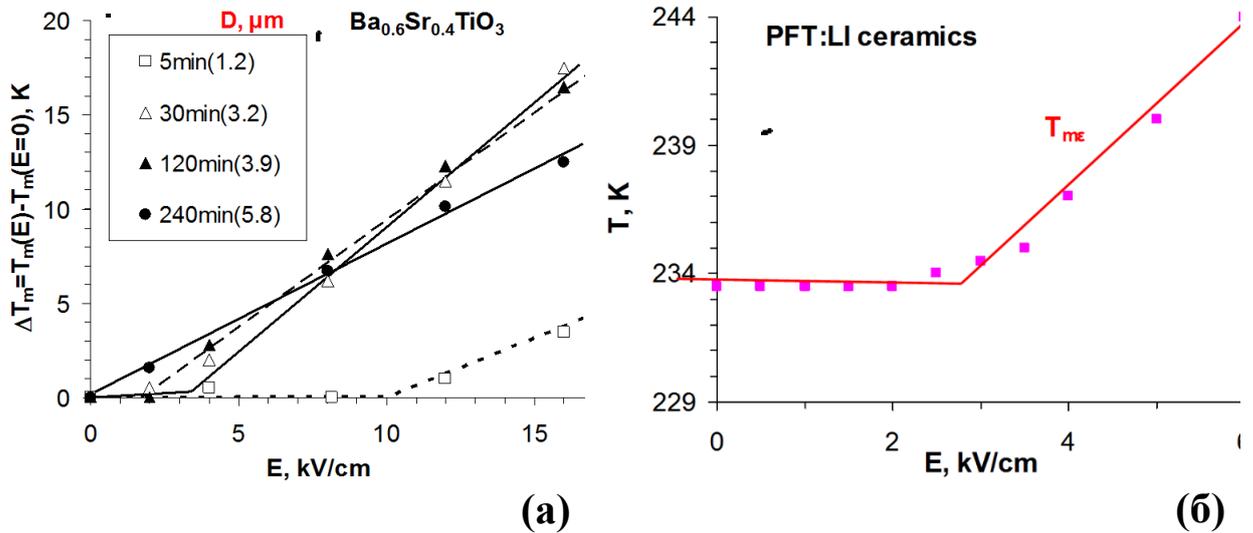


Рисунок 4.9 – Полевые зависимости $\Delta T_{m\varepsilon} = T_{m\varepsilon}(E) - T_{m\varepsilon}(E=0)$ и $T_{m\varepsilon}(E)$ для керамик СЭ с размытым фазовым переходом $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$, имеющих различный размер зерен D (а) и PFT легированного Li (б). [A56, A57].

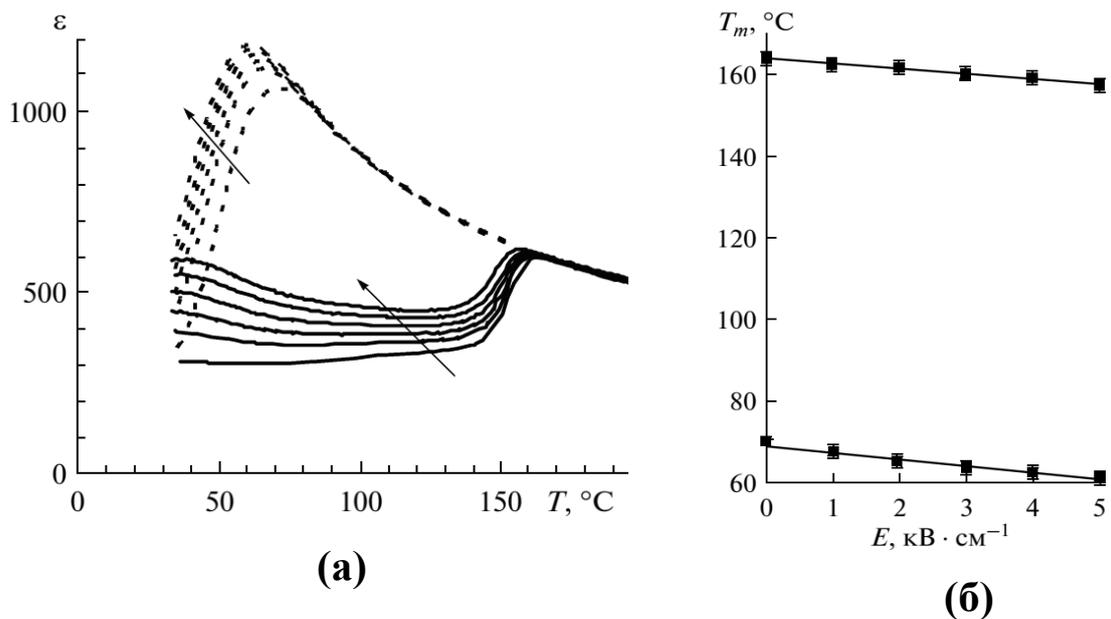


Рисунок 4.10 – Зависимости $\varepsilon(T)$ керамики $0.6\text{NaNbO}_3-0.4\text{NaTaO}_3$, измеренные в режиме нагрева (сплошные линии) и охлаждения (пунктир) на частоте 1 кГц при воздействии постоянного внешнего электрического поля напряженностью E (кВ/см): 0; 1; 2; 3; 4; 5. Стрелки показывают направление увеличения поля (а) и полевые зависимости $T_{m\varepsilon}$ керамики $0.6\text{NaNbO}_3-0.4\text{NaTaO}_3$ в режимах нагрева и охлаждения (б). По [A50].

На рисунке 4.10, б показаны зависимости $T_{m\varepsilon}(E)$ керамики $0.6\text{NaNbO}_3-0.4\text{NaTaO}_3$, измеренные в режимах нагрева и охлаждения [A50]. Из рисунка видно, что в использовавшемся интервале напряженностей поля значения $T_{m\varepsilon}$ уменьшаются с ростом E . Можно ожидать, что при более высоких значениях E значения $T_{m\varepsilon}$ будут увеличиваться с ростом E . Сходные результаты были получены и для сегнетопъезокерамики $0,975[0,675\text{NaNbO}_3-0,325\text{Sr}_{0.5}\text{NbO}_3]-0,025\text{LiNbO}_3$ у которой сильно выражена частотная дисперсия ε [A57].

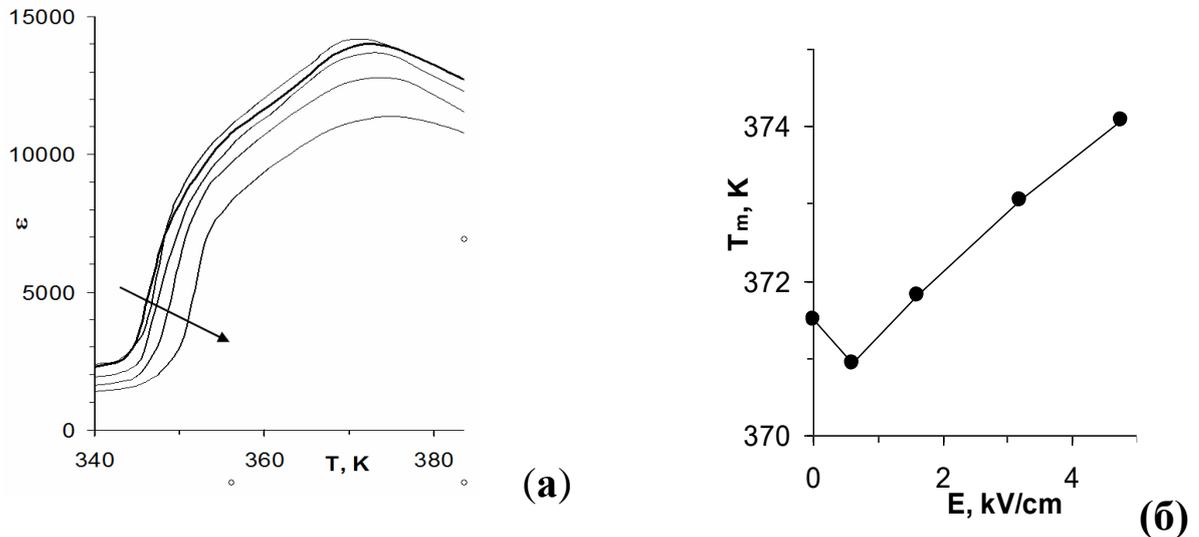


Рисунок 4.11 – Зависимости $\varepsilon(T)$ кристалла PSN, полученного охлаждением расплава $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$ в интервале $1150-980$ °C со скоростью 5 К/ч., измеренные в режиме нагрева на частоте 1 кГц при воздействии постоянного внешнего электрического поля напряженностью E (кВ/см): $0; 0.75; 1.6; 3.2; 4.75$, где стрелка показывает направление увеличения E (а) и полевая зависимость $T_{m\varepsilon}$ для кристалла PSN (б).

Зависимости $T_{m\varepsilon}(E)$ порогового типа, аналогичные наблюдавшимся в кристаллах и керамике PMN- PT, наблюдались также в кристалле PSN. Отметим, что пороговое поле в кристалле PSN невелико (рисунок 4.11, б).

Видимо поэтому в работе E. L. Venturini et. al. [166] сообщалось, что $T_{m\varepsilon}$ кристалла PSN монотонно увеличивается с ростом E .

Отметим, что в работе [69], понижение T_m с ростом E в керамике PLZT, объяснялось антисегнетоэлектрической (АСЭ) природой размытого фазового перехода, в то время как в работах [14, 72-76] E_n рассматривалась как величина E , необходимая для преодоления действия случайных полей.

Общепринятая модель релаксорного состояния [73] рассматривает диполи на которые действуют случайные поля и между которыми имеются случайные связи [72 - 76]. Эта модель, в её исходном виде, не описывает зависимость нелинейной диэлектрической проницаемости от внешнего поля. Только недавно она была расширена в этом направлении [158]. Одним из выводов этой теории является тот факт, что, благодаря случайным связям, $T_{m\varepsilon}$ слегка смещается в поле в область несколько более низких температур. Подобный результат ранее был получен С. Н. Дороговцевым [14] в рамках теории случайных полей. Было показано, что пока E не превышает средней величины случайного поля, $T_{m\varepsilon}$ уменьшается. Начиная же с E порядка средней амплитуды случайного поля, $T_{m\varepsilon}$ увеличивается. Уравнение состояния в модели Дороговцева отличается от использовавшегося в [158] тем, что в него входит случайное поле e : $\alpha P + \beta P^3 = E + e$.

Это поле, может быть описано одной из следующих функций распределения:

$$g(e) = \frac{1}{2}[\delta(e - e_0) + \delta(e + e_0)], \quad (4.2)$$

$$g(e) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-ae^2}. \quad (4.3)$$

Первая функция (4.2) соответствует так называемой двухмодовой модели. В этом случае предполагается, что случайное поле может быть либо отрицательным либо положительным, но, в любом случае, амплитуда этого поля одна и та же.

Вторая функция (4.2) распределения соответствует гауссовому случайному распределению, которое имеет максимум при $e = 0$.

В случае функции распределения (4.2) диэлектрическая восприимчивость имеет два максимума, каждый из которых соответствует своему значению e . Из этих двух максимумов выше тот, который соответствует меньшему значению $|E + e|$. Очевидно, что для $E < e_0$ эта величина меньше для значения случайного поля ($-e_0$). Для этого значения $E + e = E - e_0 < 0$. Другими словами, эффективное поле $E + e$ отрицательно. Это означает, что такое поле направлено против поляризации и уменьшает ее. Наши расчеты [A81] с использованием функции распределения (4.2) показали (рисунок 4.13), что в этом случае $T_{m\epsilon}$ уменьшается, что согласуется с численным расчетом С. Н. Дороговцева [14].

Вывод о понижении $T_{m\epsilon}$ в поле справедлив только до полей $E = e_0$. В этой точке знак эффективного поля $E + e$ изменяется и, начиная с этого значения, $T_{m\epsilon}$ увеличивается с ростом E . Таким образом, модель С. Н. Дороговцева предсказывает наличие минимума зависимости $T_{m\epsilon}(E)$. При использовании распределения (4.3) наши численные расчеты, в соответствии с расчетами С. Н. Дороговцева [14] показывают, что $T_{m\epsilon}$ в слабых полях почти не изменяется, а начиная с некоторого порогового поля, растет. Это отличие позволяет получить информацию о функции распределения случайных полей из вида зависимости $T_{m\epsilon}(E)$.

Анализ, проведенный нами в [A81], показал, что если в уравнении состояния $\alpha P + \beta P^3 = E + e$ коэффициент $\beta > 0$ как у СЭ с ФП второго рода и случайные поля отсутствуют, то $T_{m\epsilon}$ растет с ростом E в области малых полей. Это противоречит эксперименту. Если $\beta < 0$ то $T_{m\epsilon}$ вначале уменьшается, а затем растет, когда E становится больше некоторого граничного поля. Таким образом, результат сильно зависит от знака β . Эксперименты показывают, что β сильно анизотропно относительно главных осей [122]. Для PMN при $T \approx 250$ К β мало для (111)- ориентированных кристаллов, но оно относительно велико и положительно для направления (001).

Действительно, наши эксперименты демонстрируют наличие минимума $T_m(E)$ для (111)-ориентированного PMN, но для многих (001)-ориентированных кристаллов PMN-хРТ, T_m не зависит от E при полях ниже порогового. На первый взгляд кажется, что положительный знак β противоречит экспериментально наблюдаемому фазовому переходу первого рода между релаксорной и СЭ фазами. R. Pirc *et. al.* в работе [126] предположили, что параметр J_0 , ответственный за среднее взаимодействие диполей, увеличивается с ростом поля и именно это делает возможным фазовый переход релаксор – сегнетоэлектрик в PMN при конечных полях. В. E. Vugmeister и Н. Rabitz использовали в своей модели $\beta > 0$ [74, 75], но коэффициент γ был отрицательным.

В работе [A81] была рассчитана зависимость $\chi_0(E)$ без усреднения по случайным полям при различных допустимых значениях β . Оказалось, что β не играет значительную роль в PMN при $T \approx T_{m\epsilon}$ (потому что $3\beta P^2$ относительно малая величина по сравнению с α при используемых полях) и χ_0 остается приблизительно постоянной вплоть до $E \sim 3$ кВ/см. Этот факт может соответствовать независимости $T_{m\epsilon}$ от E .

При $E > \sim 3$ кВ/см у линии $T_{m\epsilon}(E)$ появляется наклон в направлении конечной критической точки на фазовой диаграмме, если предполагать, что ФП является переходом первого рода. Выше конечной критической точки зависимость $T_{m\epsilon}(E)$ вновь меняется и $T_{m\epsilon}$ увеличивается с ростом E . При достаточно больших полях эта зависимость согласуется с нашим экспериментом, но при низких полях эксперимент показывает для PMN существование минимума $T_{m\epsilon}(E)$, что не описывается рассматриваемой теорией.

В работе [A81] было показано, что учет вклада случайных полей с функцией распределения (4.2) позволяет описать этот минимум (рисунок 4.13 а), в то время как функция распределения (4.3) дает $T_{m\epsilon}(E)$, которая не зависит от поля (рисунок 4.12 б).

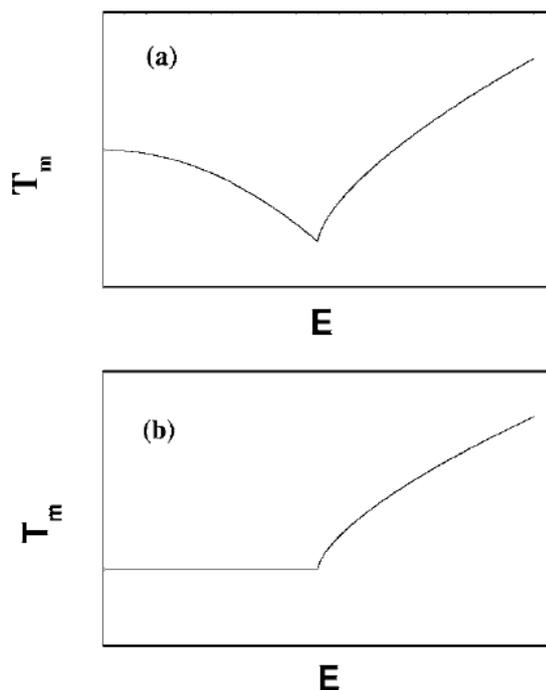


Рисунок 4.12 – Зависимость $T_m(E)$, полученная в рамках модели [157], учитывающей наличие случайных полей. Панели (a) и (b) отвечают функциям распределения случайных полей (4.2) и (4.3), соответственно.

По нашей работе [A81].

Как уже отмечалось выше, аналогичное влияние случайных полей на вид $T_{mc}(E)$ при ФП второго рода было установлено ранее С. Н. Дороговцевым [14], а также получено Э. А. Бикяшевым в работе [5] при усреднении поляризации с подобной функцией распределения.

Выше порогового поля линия $T_{mc}(E)$ на фазовой E, T -диаграмме практически сливается с линией ФН (рисунки 4.4 и 4.13). В этой же точке сливаются линии ФС и ФН, то есть исчезает температурный гистерезис, и ФП перестает быть переходом первого рода. Эта точка является критической, однако природа ее является дискуссионной. Ранее предполагалось [67, 115], что она является трикритической. Согласно последним данным [16], эта точка скорее является изолированной конечной критической точкой – при более высоких полях, по сравнению с полем, при котором эта точка находится,

исчезает различие между высокотемпературной и низкотемпературной фазами и наблюдается суперкритическое поведение.

Тот факт, что вблизи критической точки наблюдается перегиб зависимости $T_{m\varepsilon}(E)$, может быть использован для определения положения этой точки с помощью сравнительно простых диэлектрических измерений в ограниченном интервале температур. Измерения в режиме ZFHaFC показали, что вид $\varepsilon'(T)$ в этом режиме практически не зависит от величины E при предшествующем цикле FC, если это поле достаточно велико для индуцирования СЭ фазы.

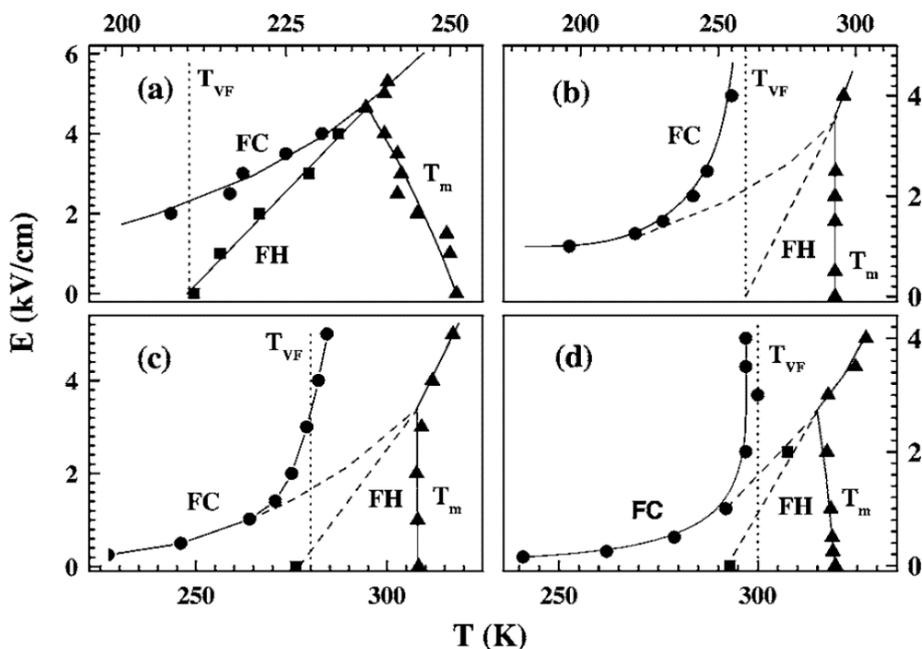


Рисунок 4.13 – E, T -фазовые диаграммы для некоторых (001) – ориентированных кристаллов PMN- x PT, в режимах FC и FH включающие температуры T_m максимумов $\varepsilon'(T)$ на частоте $f=1$ кГц. По данным нашей работы [A81]:

(111)-ориентированный кристалл PMN [58] (a);

(001)- ориентированные кристаллы PMN- x PT

с $x = 0.06$ (b), $x = 0.10$ (c) и $x = 0.13$ (d).

Следует отметить, что, в отличие от чистого PMN, на E, T -диаграммах кристаллов PMN- x PT при поле, большем порогового, присутствует почти вертикальная граница вблизи температуры Фогеля – Фулчера (T_{VF}), которая

разделяет СЭ и релаксорную фазы (см. рисунок 4.13, а также см. рисунок. 4.4). Тот факт, что положение границы практически не зависит от E , позволяет предполагать, что соответствующий этой границе ФП, по-видимому, обусловлен возникновением неполярного параметра порядка.

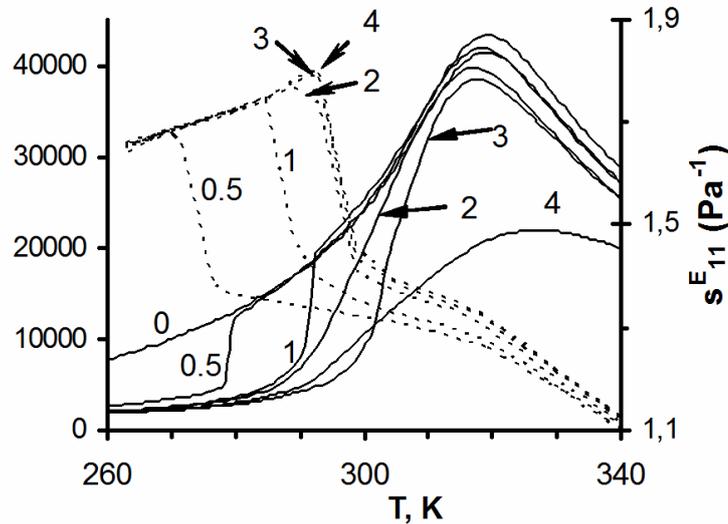


Рисунок 4.14 – Температурные зависимости ε' (сплошные линии) и упругой податливости S_{11}^E (пунктирные линии) для (001)-ориентированного кристалла PMN - 0.13PT. [A76]. Цифры у кривых и стрелок – значения постоянного внешнего поля в кВ/см.

Для проверки полученных фазовых E , T -диаграмм использовались зависимости оптического пропускания и упругой податливости S_{11}^E от температуры (рисунок 4.14, а также см. рисунок 4.4). Для сравнения зависимостей $S_{11}^E(T)$ и $\varepsilon'(T)$ на рисунке 4.14 они изображены вместе.

Из рисунков 4.5 и 4.14 видно, что ступеньке на зависимости $\varepsilon'(T)$ соответствует резкий скачок $S_{11}^E(T)$. Результаты диэлектрических, пьезоэлектрических и оптических исследований достаточно хорошо согласуются. Таким образом, все использованные методы подтверждают наличие вертикальной границы на фазовых E , T -диаграммах кристаллов PMN - x PT. Наличие такой границы на фазовой E , T -диаграмме, по-видимому, является общим свойством релаксоров, однако её экспериментальное наблюдение часто представляет непростую задачу.

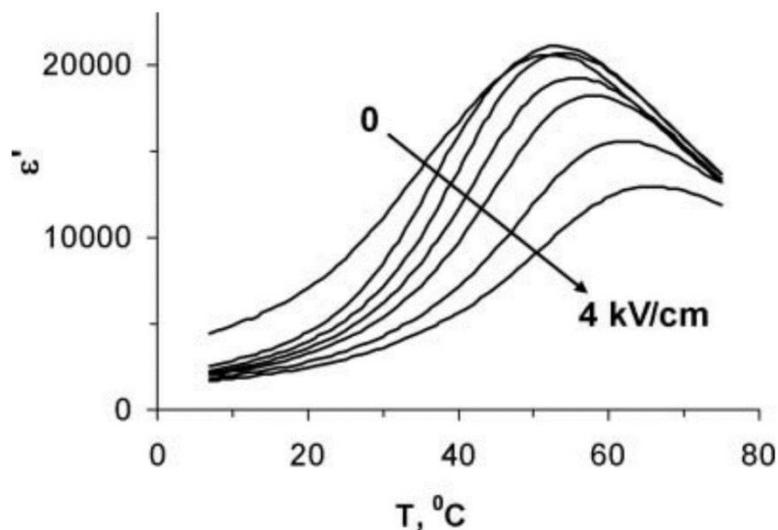


Рисунок 4.15 – Зависимости $\varepsilon''(T)$ измеренные на частоте 1кГц в режиме FH, для кристалла одноосного релаксора $\text{Ba}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{Nb}_2\text{O}_6$ при различных значениях напряженности постоянного электрического поля E : 0; 0.5 1; 1,5; 2; 3; 4 кВ/см [A55]. Стрелка показывает направление увеличения E .

Нам удалось наблюдать такую границу в кристаллах 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. В отличие от кристаллов PMN - xPT с небольшими значениями x , на зависимостях $\varepsilon''(T)$ SBN-75 при измерениях под полем ступеньки, соответствующей индуцированию СЭ фазы в режиме FC и её разрушению в режиме FH не наблюдалось (рисунок 4.15). Поэтому из диэлектрических измерений удалось определить только зависимость $T_{m\varepsilon}(E)$, которая имела типичный для релаксоров пороговый характер (рисунок 4.16, b). Вместе с тем, на температурных зависимостях динамического пирокоэффициента γ , при измерениях в режимах FH и FC наблюдались два максимума – низкотемпературный (L) и высокотемпературный (H), высота которых увеличивалась с ростом E (рисунок 4.16, a). Температура L -максимума ($T_{m\gamma-L}$) была близка к температуре Фогеля – Фулчера T_{VF} и практически не зависела от E (см. рисунок 4.16, b).

Температура Н-максимума ($T_{m\gamma-H}$) увеличивалась с ростом E и при полях выше порогового поля $E_{II} \approx 1,3$ кВ/см для зависимости $T_{m\epsilon}(E)$ становилась близка к $T_{m\epsilon}$, а зависимость $T_{m\gamma-H}$ от E шла параллельно $T_{m\epsilon}(E)$. Заметное различие между значениями $T_{m\gamma-H}$ и $T_{m\epsilon}$ при $E > E_{II}$ обусловлено сильным размытием фазового перехода в SBN-75. Как уже отмечалось выше, перегиб на зависимости $T_{m\epsilon}(E)$ соответствует конечной критической точке на фазовой E, T -диаграмме. В соответствии с этим предположением температурный гистерезис зависимости $\gamma(T)$ уменьшается, а высота максимума $\gamma(T)$ растет по мере приближения значений E к критическому полю.

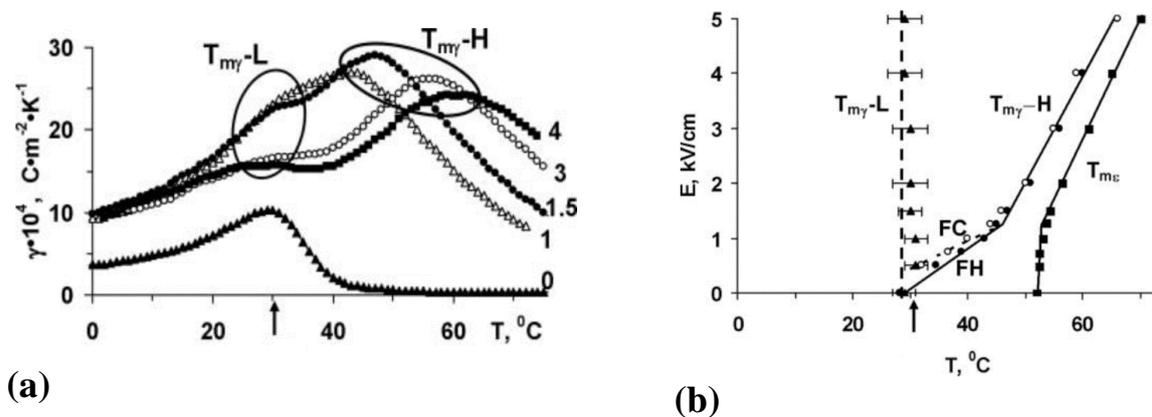


Рисунок 4.16 – Температурные зависимости динамического пирокоэффициента γ , измеренные в режиме ФН при различных значениях напряженности E постоянного электрического поля. Цифры у кривых – значения E , кВ/см. для кристалла $\text{Sr}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{Nb}_2\text{O}_6$. ϵ' (сплошные линии) (а). и 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 ФН (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) [A55] (б). Стрелкой отмечена температура Фогеля – Фулчера T_{VF} .

Выше $E \approx 1,3$ кВ/см Н-максимум $\gamma(T)$ уменьшается и его температурный гистерезис исчезает. В связи с этим линия на фазовой E, T -диаграмме, соответствующая температурам Н-максимума на кривых $\gamma(T)$ при $E > 1,3$ кВ/см, по-видимому, является так называемой линией Видома –

продолжением фазового перехода первого рода выше критической точки [17]. Таким образом, наши данные свидетельствуют о критическом характере пироотклика для полярного среза кристалла SBN-75 и о наличии квазивертикальной границы на фазовой E, T -диаграмме этого кристалла в области T_{VF} .

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

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, а также наличие квазивертикальной линии в области температуры Фогеля – Фулчера, которая разделяет сегнетоэлектрическую и релаксорную фазы и соответствует фазовому переходу, обусловленному возникновением неполярного параметра порядка.

4.3 Влияние постоянного электрического поля на пьезоэлектрические и пироэлектрические свойства кристаллов и керамик $\text{PbB}'_m\text{B}''_{1-m}\text{O}_3$

Через год после выхода нашей статьи о пороговом характере зависимости $T_{m\varepsilon}(E)$ [A81] появилась статья Р. Блинца с соавторами [17], в которой показано, что гигантская пьезочувствительность в кристаллах PMN-хРТ с $x=0,3$, то есть близких к морфотропной области, имеет критическую природу. На (x, E, T) -фазовой 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 $E_{\text{п}}(x)$ кристаллов PMN-хРТ (см. рисунок 4.7) показывает, что критическое поле зависимости $d_{31}(E)$ близко к пороговому полю $T_{m\varepsilon}(E)$ кристаллов близкого состава. Это позволило предположить, что

величина порогового поля для зависимости $T_{m\varepsilon}(E)$ близка к величине критического поля для $d_{31}(E)$.

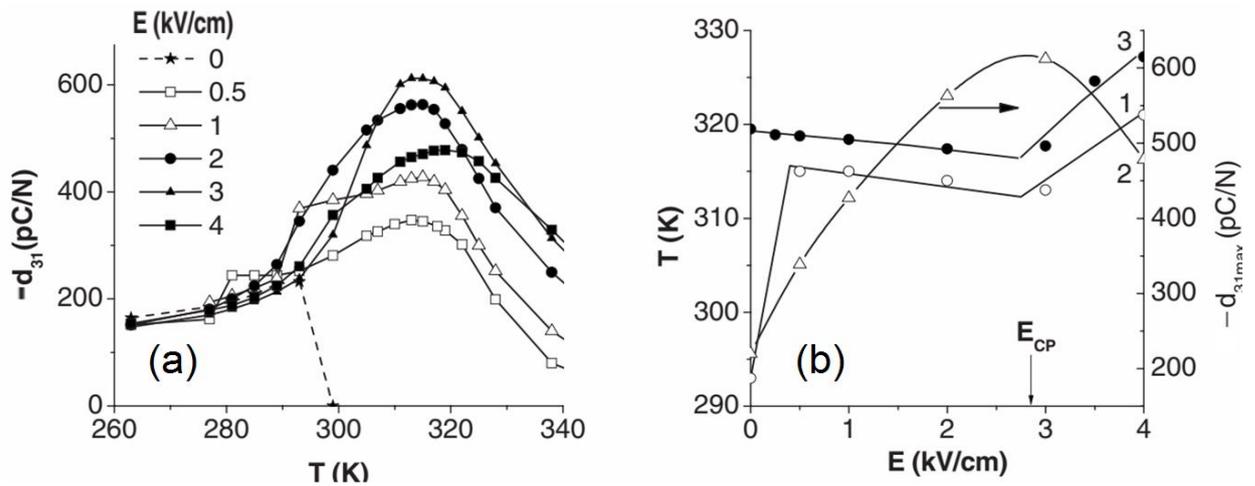


Рисунок 4.17 – Влияние постоянного электрического поля напряженностью E на свойства (001)-ориентированного кристалла PMN - 0.13PT [A66, A76]:

Температурные зависимости пьезомодуля d_{31} при различных значениях E , указанных на поле рисунка (a) и зависимости от величины E :

- температуры $T_{m\varepsilon}$ максимума зависимости $\varepsilon'(T)$ – кривая 1;
- максимальных значений зависимости $d_{31}(T)$ - кривая 2 и
- температуры максимума зависимости $d_{31}(T)$ - кривая 3 (b).

Спустя год нами было установлено, что критическая зависимость пьезоотклика наблюдается и для релаксорных кристаллов PMN- x PT, далеких от морфотропной области (рисунок 4.17) [A66, A76]. Было также подтверждено совпадение критического поля, определенного по зависимости $d_{31}(E)$, с пороговым полем для $T_{m\varepsilon}(E)$. 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 расширили свою модель, включив в нее кристаллы разной ориентации [18], возможно, свою роль в этом сыграл и выход нашей статьи [A76].

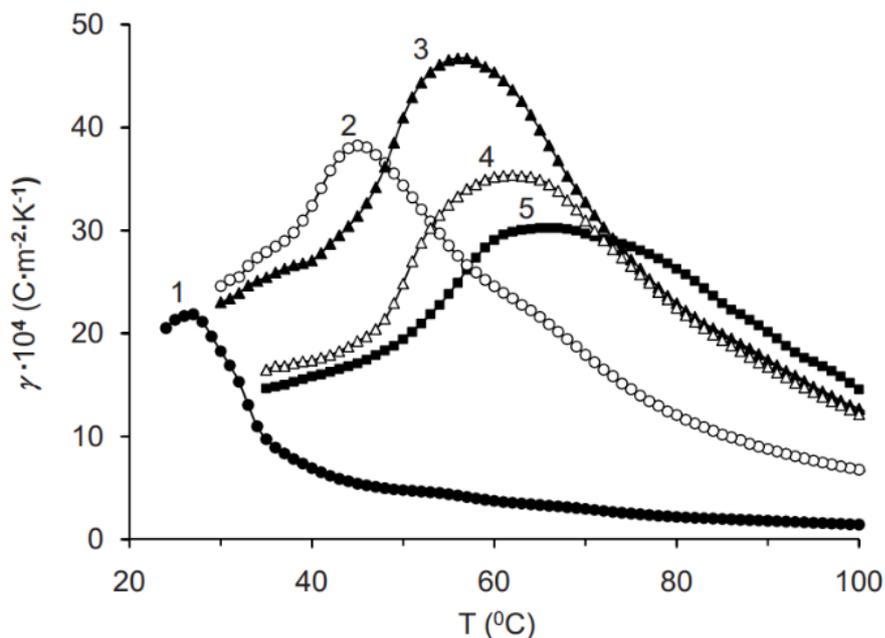


Рисунок 4.18 – Температурные зависимости динамического пирокоэффициента γ для кристалла PMN-0,2PT ориентации (001), измеренные в режиме FC при значениях напряженности поля E :
1- 0,1; 2 - 0,65; 3 - 1,3; 4 - 2,1; 5 - 3,2 кВ/см [A71]

Нами установлено, что помимо критической зависимости пьезосвойств от E , в релаксорах наблюдается критическая зависимость максимальной величины пироэлектрического коэффициента γ от E (рисунки 4.16, 4.18 4.19), причем величина критического поля для пирокоэффициента примерно соответствует излому или минимуму зависимости $T_{m\epsilon}(E)$. Аналогичные E, T -фазовые диаграммы были получены для (001) ориентированного кристалла PMN – 0,2PT (рисунок 4.19), кристалла СЭ-релаксора $\text{Sr}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN-75) (рисунок 4.20 а) керамики PFT (рисунок 4.20 б), керамик PFN и PMN – xPT (рисунок 4.21).

При этом было установлено, что у сегнетоэлектриков с размытым фазовым переходом зависимость $\gamma(E)$ максимума не имеет, а испытывает насыщение [A39, A55, A65, A71].

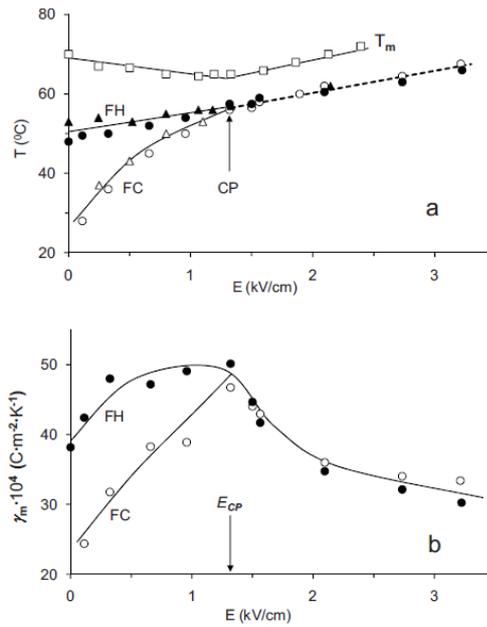


Рисунок 4.19 – E, T -фазовая диаграмма для (001) ориентированного кристалла 0.8PMN - 0.2РТ, построенная по данным рисунка 4.18 [A71]:

(а) зависимости $T_{m\varepsilon}$ (белые квадраты), и температур максимумов $\gamma(T)$ в режимах FH (черные треугольники и кружки) и FC (белые треугольники и кружки) от E . Стрелкой отмечено положение критической точки CP. (б) Зависимости максимальных значений $\gamma(T)$ в режимах FH (черные кружки) и FC (белые кружки) от E . Стрелкой отмечена величина E_{cp} , соответствующая критической точке

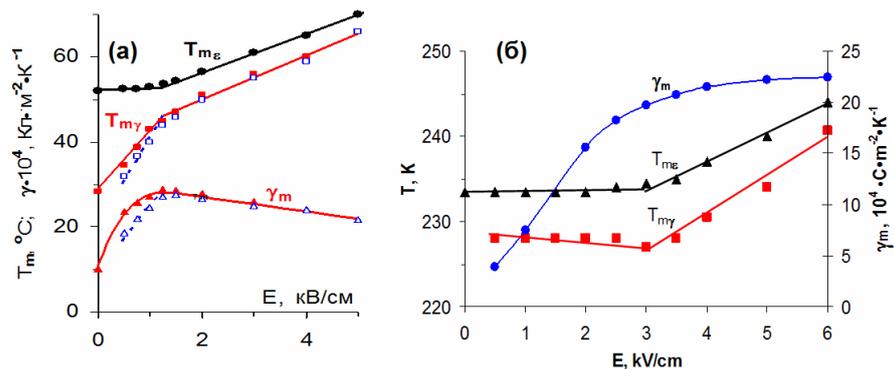


Рисунок 4.20 – Полевые зависимости температуры $T_{m\gamma}$ максимума $\gamma(E)$, температуры $T_{m\varepsilon}$ максимума $\varepsilon'(T)$ и максимального γ_m значения γ , измеренные в режимах нагрева под полем FH (сплошные символы) и охлаждения под полем FC (незакрашенные символы) для (а) кристалла СЭ-релаксора $Sr_{0.75}Ba_{0.25}Nb_2O_6$ (SBN-75) [A55] и (б) керамики PFT, легированной Li [A39].

Возможность управления величиной и температурой максимума температурной зависимости пирокoeffициента сегнетоэлектриков-релаксоров путем приложения сравнительно слабого постоянного электрического поля открывает дополнительные перспективы применения этих материалов. На основе установленных в данной диссертации закономерностей изменения пирокoeffициента керамических образцов системы PMN – xPT под действием постоянного электрического поля [A3, A65] была предложена конструкция многослойного пироэлектрического чувствительного элемента [A91]. Его отличительной особенностью является то, что три поликристаллических тонкопленочных слоя толщиной по 0,3 мкм из твердых растворов PMN – xPT с $x=0,075, 0,15$ и $0,25$ сформированы на подложке из сегнетоэлектрического керамического электретного материала (керамика системы ЦТС с добавкой 30 масс.% стекла) толщиной 40 мкм.

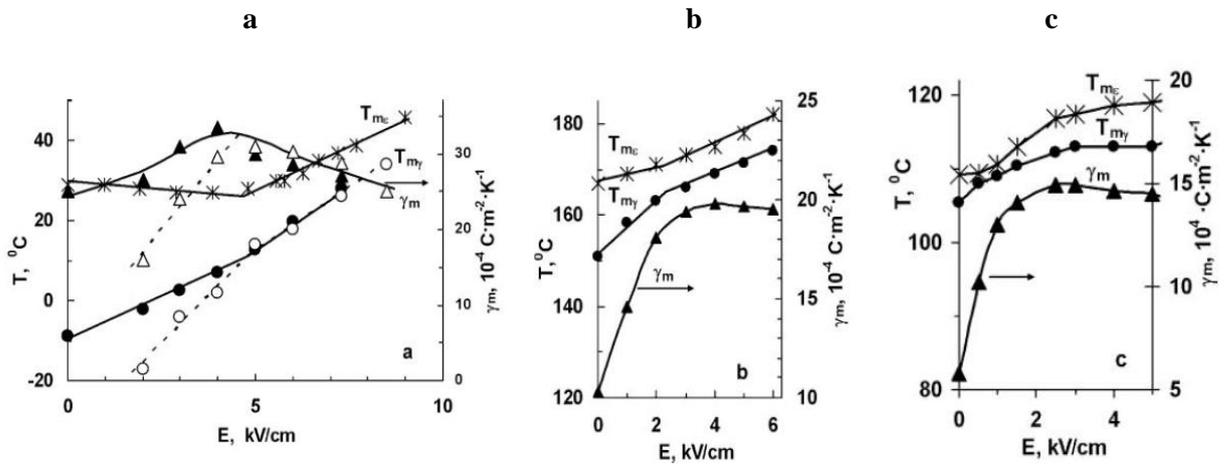


Рисунок 4.21 – Полевые зависимости температуры T_{my} максимума $\gamma(E)$, температуры T_{mc} максимума $\varepsilon'(T)$ и максимального значения γ_m , измеренные в режимах нагрева под полем FH (черные символы) и охлаждения под полем FC (белые символы) для керамических образцов системы PMN – xPT. [A65]: PMN – 0.075PT, релаксорный состав (а); PMN – 0.33PT, сегнетоэлектрик с размытым фазовым переходом (b); PFN, сегнетоэлектрик с размытым фазовым переходом (c)

Электрический потенциал подложки является источником смещающего электрического поля, которое приводит к индуцированию в слоях PMN – xPT поляризованного состояния в области размытого фазового перехода каждого слоя. Техническим результатом, достигаемым данным изобретением, является повышение соотношения сигнал/шум и расширение температурного интервала в котором пирочувствительность слабо зависит от температуры.

Нами были проведены исследования с целью определить концентрационную зависимость максимальных величин динамического пирокоэффициента γ при оптимальных значениях напряженности постоянного электрического поля E для (001) - ориентированных кристаллов PMN - xPT ($0 \leq x \leq 0,37$) в условиях воздействия постоянного электрического поля со ступенчато нарастающей напряженностью в последовательных циклах нагрев-охлаждение. Эксперименты проводились по однотипной схеме. Вначале образцы нагревались до температуры на $20 \div 30$ градусов выше $T_{m\epsilon}$, затем подключалось $E \geq 3$ кВ/см, при котором образцы охлаждались до температуры 140 К, соответствующей состоянию дипольного стекла для каждой концентрации PbTiO₃ (режим FC). После этого поле выключалось и образцы вновь нагревались с постоянной скоростью 3 К/мин (режим ZFHaFC). Эта методика позволила определить величины $\gamma_d(T)$ и $\epsilon'(T)$, а также положения их максимумов на температурной шкале при нагревании предварительно поляризованных образцов без воздействия поля E .

Затем образцы вновь охлаждались без поля до 140 К, где к ним прикладывалось E и они вновь нагревались (режим FH) и охлаждались (FC). Каждый последующий цикл сопровождался ступенчатым увеличением E и синхронной регистрацией зависимостей $\gamma_d(T)$, и $\epsilon'(T)$. Можно отметить, что уже в слабом поле $E \approx 0,5$ кВ/см в температурных интервалах существования стеклодипольного и релаксорного состояний возникает СЭ поляризация, обуславливающая появление γ_d . Увеличение E до 2,5 кВ/см приводит к росту максимальных значений пирокоэффициента $\gamma_{d \max}$ в окрестности двух температур: $T_1 - (\gamma_{d \max 1})$ и $T_{m\epsilon} - (\gamma_{d \max 2})$ по практически вертикальным линиям;

появлению и увеличению "ступени" на $\varepsilon'(T)$, уменьшению и "размытию" $\varepsilon_{max}(T)$ с одновременным их смещением вверх по температурной шкале. Дальнейший рост E сопровождается снижением величины $\gamma_{d\ max1}(T)$, а $T_{m\varepsilon}$ смещается по температурной шкале вверх вместе с $\gamma_{d\ max.2}$, сохраняющим ранее достигнутые значения, и с убывающими по амплитуде ε_{max} и "ступенью" $\varepsilon(T)$. Такое поведение $\gamma_{d\ max}(T)$ и $\varepsilon_{max}(T)$ с увеличением поля $E_{=}$ в современной литературе определено как критическое явление, что аналогично критической точке на линии ФП жидкость – пар [16, 17, А70, А71, А76].

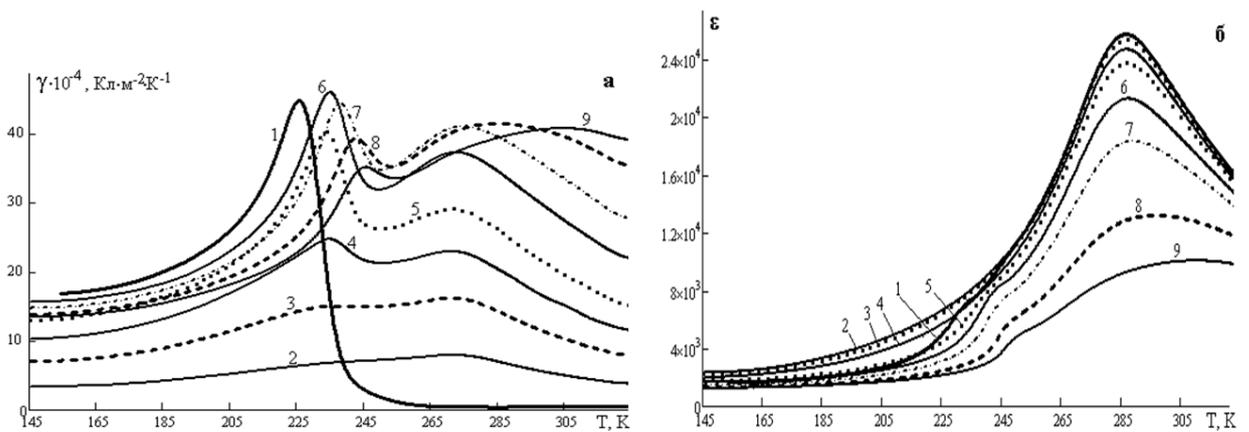


Рисунок 4.22 – Зависимости $\gamma_d(T)$ (а) и $\varepsilon'(T)$ на частоте 1 кГц (б) кристалла PMN– 0,065РТ , измеренные при нагреве и воздействии постоянного электрического поля напряженностью E , кВ/см: 0(1); 0,5 (2); 1 (3); 1,5 (4); 2 (5); 2,5 (6); 4 (7); 6 (8); 8 (9). [А3].

Можно также предположить, что в области температур T_1 мы имеем дело с ФП в релаксорное состояние. Здесь, с достижением определенных значений E заканчивается баланс условий, обеспечивающих включение в амплитуду динамического пирозффекта вкладов обратимого смещение межфазных и не 180-градусных доменных границ, инициируемого переменными электрическими полями в области температуры Кюри. Согласно [139] такие поля возбуждаются в полярном диэлектрике знакопеременным градиентом температуры, сопровождающим измерения динамического пирозффекта. При увеличении концентрации РТ, начиная с $x=0,01$, интервалы

температур индуцирования макроскопической поляризации от T_1 до T_2 при $E \geq 2,5$ кВ/см сливаются в один, размытый на температурной шкале максимум. На основе данных рисунка 4.22а и последующих циклов измерений, для предварительно поляризованных и находящихся под оптимальными значениями аналогичных для $0 \leq x \leq 0,37$, были построены графики зависимостей $\gamma(T)$ при оптимальных значениях E для (001)-ориентированных кристаллов PMN-хРТ, представленные на рисунке 4.23 [А3].

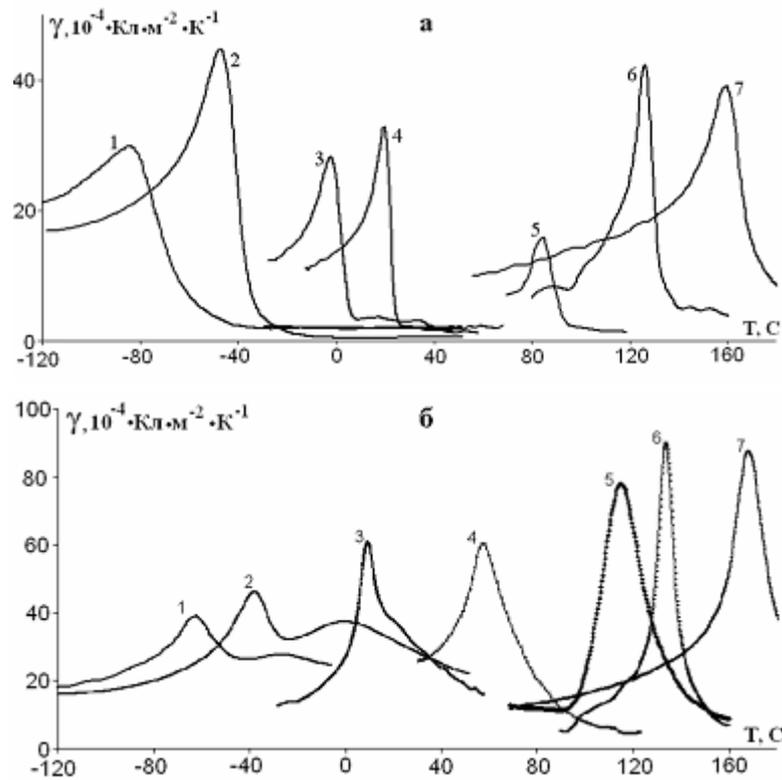


Рисунок 4.23 – Зависимости $\gamma(T)$ для предварительно поляризованных кристаллов PMN-хРТ измеренные в режимах ZFNaFC (а) и FNaFC при оптимальном значении E (б): 1 – $x=0$; 2 – $x=0,065$; 3 – $x=0,1$; 4 – $x=0,13$; 5 – $x=0,30$; 6 – $x=0,35$; 7 – $x=0,37$ [А3].

Анализ этого рисунка показывает, что максимальная величина пироактивности кристаллов PMN-хРТ при измерениях в режиме ZFN соответствует концентрациям $x=0,065$ и $x=0,35 \div 0,37$. По-видимому, для $x=0,065$ anomalous значение γ обусловлено нахождением этого состава у

нижней границы морфотропной области МО-1 (область сосуществования параэлектрической и ромбоэдрической (Рэ) фаз).

Рентгеноструктурные исследования ((001)-ориентированных кристаллов PMN-хРТ показали, что крупномасштабные области с устойчивой Рэ фазой наблюдаются в них начиная уже с $x = 0,05$ [140]. Для кристаллов с $x = 0,35 \div 0,37$ этот эффект, возможно, определяется близостью к МО-2 и оптимальным концентрационным соотношением Рэ, М и Т фаз в этих точках.

В последние годы МО-2 была уточнена экспериментальным обнаружением внутри Рэ–Т-перехода моноклинной (М) фазы, стабильной в области $0,31 < x < 0,37$ при 20 К и $0,305 < x < 0,345$ при комнатной температуре [141]. На рисунке 4.23, б максимальные величины $\gamma(T)$ в режиме FH достигаются только в концентрационном интервале $x=0,35\dots 0,37$ и по абсолютной величине вдвое превышают аналогичные на рисунке 4.23, а.

Особо следует отметить поведение $\gamma(T)$ для кристаллов с $0 \leq x \leq 0,1$. Кривые 1, 2 и 3 на рисунке 4.23, б иллюстрируют существование суперпараэлектрического состояния в широком температурном интервале выше $T_{m\epsilon}$, в котором индуцируется под действием E макроскопическая поляризованность с высокими значениями $\gamma(T)$. Этот интервал резко сужается для $x=0,1$ и не регистрируется для кристаллов с более высокими значениями x . При этом даже для $x=0,3$ наблюдается значительная частотная дисперсия $\epsilon'(T)$.

На рисунке 4.24 показаны концентрационные зависимости разности температур максимумов $\Delta T = T_{m\epsilon} - T_{m\gamma}$ для предварительно поляризованных кристаллов $(1-x)\text{PMN}-x\text{РТ}$ при измерениях в режимах ZFHaFC и FH, то есть, при $E = 0$ и при $E \neq 0$. Этот рисунок дает представление о том, как сужается температурная область существования неэргодического релаксорного состояния с увеличением концентрации PbTiO_3 .

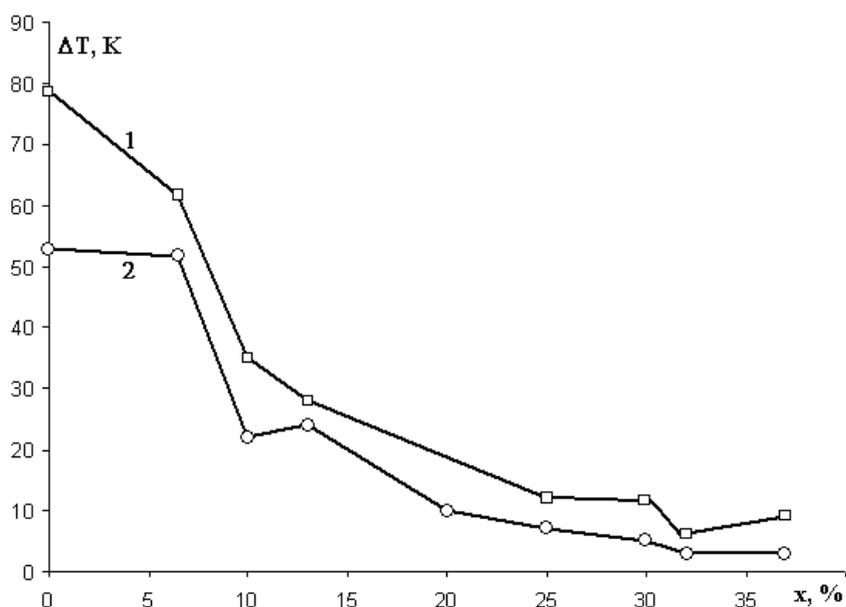


Рисунок 4.24 – Концентрационные зависимости разности температур максимумов $\Delta T = T_{m\epsilon} - T_{m\gamma}$ для предварительно поляризованных кристаллов $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$ при $E = 0$ (1) и при $E \neq 0$ (2). [А3].

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

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

4.4 Эффекты магнитоэлектрического взаимодействия в кристаллах и керамике $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$, $\text{PbFe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ и твердых растворов системы $(1-x)\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$

Нами были исследованы эффекты, обусловленные магнитоэлектрическим (МЕ) взаимодействием в кристаллах и керамике PFN и

PFT [A24, A28, A33]. Рассмотрим вначале аномалии СЭ свойств, наблюдавшиеся нами в области АФМ фазового перехода (обратной диэлектрической проницаемости, коэрцитивного поля, спонтанной поляризации).

Так как температура T_N АФМ ФП зависит от технологии получения керамики [A1, A4, A10, A14, A18, A28] с помощью мёссбауэровской спектроскопии были определены значения T_N в исследуемых образцах. Как для PFN, так и для PFT в исследованных нами образцах T_N находилась в интервале 150...155 К (рисунок 4.25).

В керамике PFN аномалии $\epsilon'(T)$ вблизи T_N отсутствуют, однако наклон зависимости $1/\epsilon'(T)$ меняется как в области T_N , так и при 230...240 К (рисунок 4.25, а).

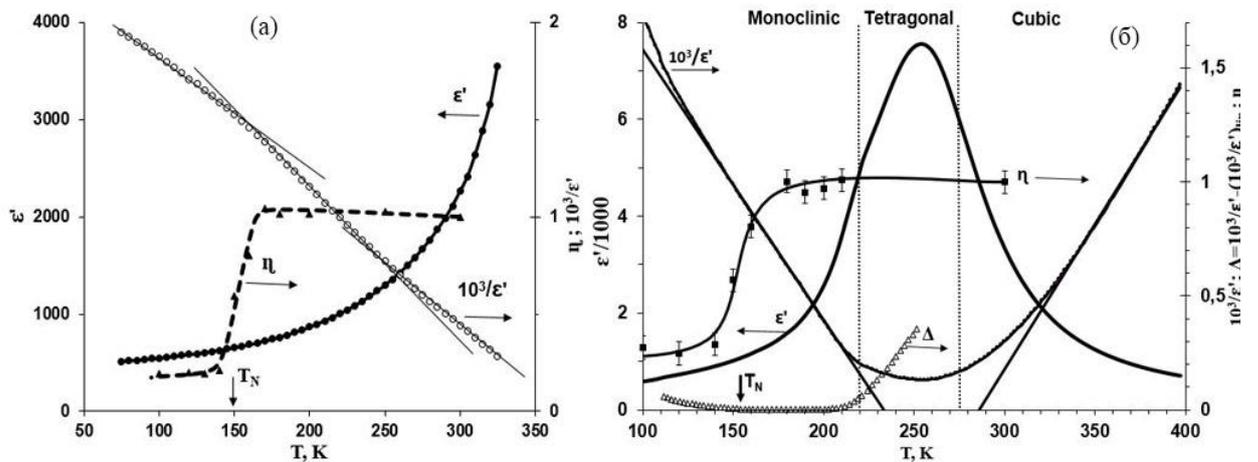


Рисунок 4.25 – Зависимости $\epsilon'(T)$; $1/\epsilon'(T)$, разности Δ между экспериментальной зависимостью $1/\epsilon'(T)$ и её линейной аппроксимацией, а также интенсивности η мёссбауэровского спектра, нормированной на её значение при 300 К, для легированных Li керамик PFN (а) и PFT (б) по данным работ [A28, A89].

Стрелкой отмечены значения T_N , определённые по зависимостям $\eta(T)$.

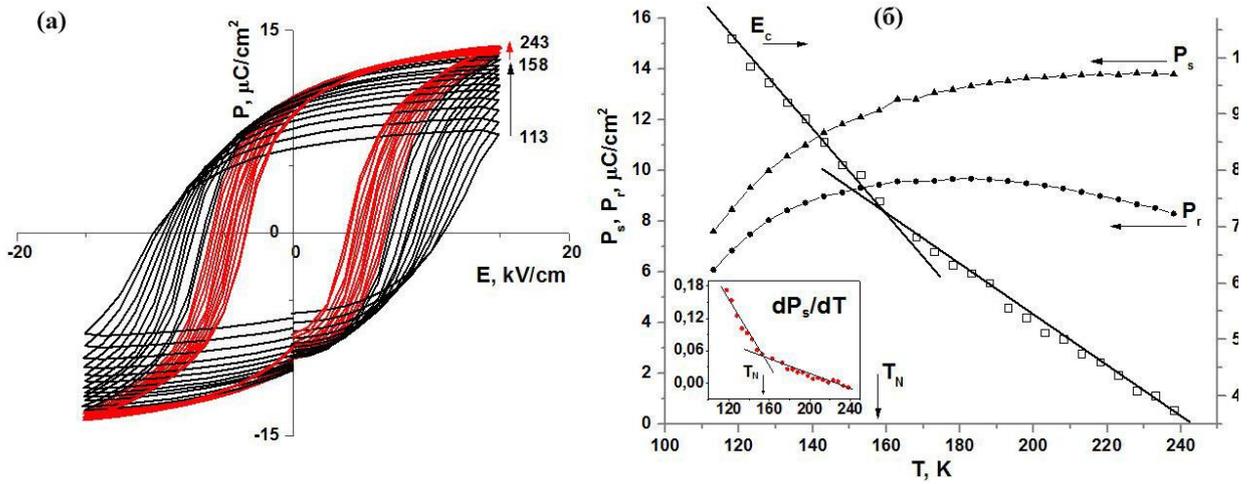


Рисунок 4.26 – (а) Изменение петель $P(E)$ керамики PFN при измерениях на частоте 50 Гц в температурном диапазоне 113...243 К. Цифры у петель - температуры измерения. (б) Температурные зависимости P_s , P_r , E_c и производной dP_s/dT (вставка на панели б) для керамики PFN.

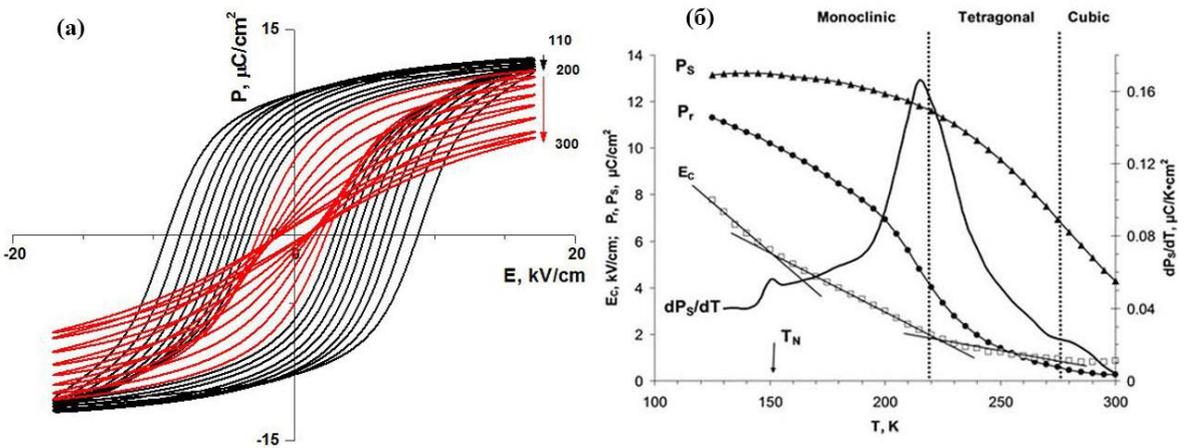


Рисунок 4.27 – а) Изменение петель $P(E)$ керамики PFT при измерениях на частоте 50 Гц в температурном диапазоне 110-275 К. Цифры у петель - температуры измерения. (б) Температурные зависимости P_s , P_r , E_c и производной dP_s/dT легированной Li керамики PFT, полученной с использованием механоактивации. [A28]

Как уже отмечалось в главе 3, ранее сообщалось о наблюдении в PFN в этой же области температур 230...240 К аномалий параметра элементарной

ячейки [53], скорости звука [142], а также ширины и частоты некоторых линий рамановского спектра кристалла PFN [A54] (см. рисунок 3.18), которые предположительно связаны еще с одним фазовым переходом в PFN.

Изготовленные нами образцы легированных Li керамик PFN и PFT имели низкую проводимость даже при высоких значениях E , о чем свидетельствуют острые концы и хорошая насыщенность петель $P(E)$ (рисунки 4.26, а и 4.27, а), что позволило впервые исследовать зависимости спонтанной P_s и остаточной P_r поляризации в широком интервале температур, включающем T_N . На температурной зависимости коэрцитивного поля E_c керамики PFN, определённой из петель гистерезиса, имеется явное изменение наклона (рисунок 4.26, б) вблизи T_N . В случае PFT изменение наклона зависимости $E_c(T)$ можно заметить (рисунок 4.27, б) как в области T_N , так и вблизи температуры перехода из моноклинной в тетрагональную фазу.

Несмотря на то, что зависимости $P_s(T)$ и $P_r(T)$ у PFN и PFT довольно плавные, на температурных зависимостях производной dP_s/dT видны аномалии, которые соответствуют T_N в PFN (вставка на рисунке 4.26, б) и всем трём фазовым переходам в PFT: АФМ, моноклинно-тетрагональному и тетрагонально-кубическому (рисунок 4.27, б).

В работе S.P. Singh *et. al.* [57] было высказано предположение, что в PFN МЭ эффект, то есть связь между магнитными и электрическими параметрами порядка, вероятно, реализуется посредством сегнетоэластического взаимодействия, а не напрямую. В керамике PFT магнитоэлектрическая связь, скорее всего, также имеет косвенный характер.

Для изучения магнитных свойств образцов PFN построена (рисунок 4.28 в) температурная зависимость магнитной восприимчивости χ_M , измеренная в слабом магнитном поле напряженностью $H=250$ Э (режим ZFNaFC- пиктир) и в режиме FNaFC - сплошная линия, для керамики PFN. Обе зависимости практически совпадают выше температуры спин - стекольного перехода (≈ 12 К) [A32]. Это совпадение свидетельствует о том, что вклад суперпарамагнитных включений и паразитных ФМ фаз в величину χ_M в

исследуемом образце пренебрежимо мал. Построена (рисунок 4.28 г) также зависимость $M(H)$ при $T = 296$ К (M -намагниченность). Зависимость $M(H)$ линейна, что свидетельствует о фазовой чистоте образцов и отсутствии заметной кластеризации ионов Fe в отличие от нанопорошков [105, А61] или тонких плёнок [144], где кластеризация ионов Fe проявляется при измерениях температурных зависимостей χ_M и ширины линии ЭПР. При добавлении РТ к PFN аномалия $\chi_M(T)$, соответствующая T_N , размывается, смещается в сторону низких температур и перестает быть видимой при концентрациях РТ $x = 0,06...0,08$, что хорошо согласуется с результатами работ [145, А24].

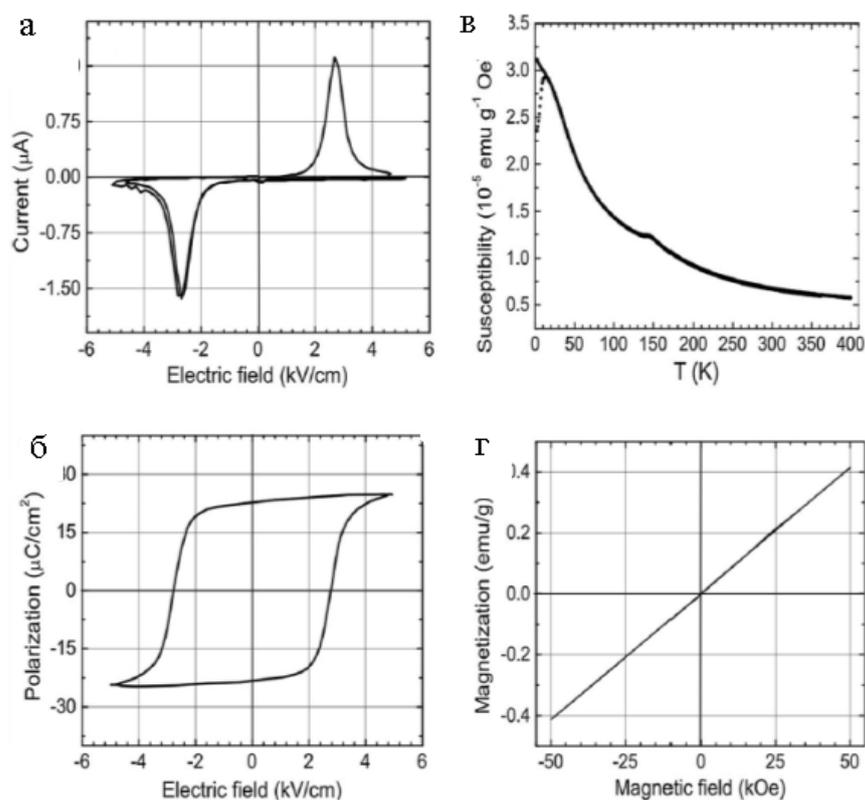


Рисунок 4.28 – Результаты исследования зависимостей $P(E)$, $\chi(T)$ и $M(H)$ для керамики PFN. [А32]: зависимость от поля тока переключения при переполяризации при $T= 296$ К (а); зависимость $P(E)$ при 296 К (б); зависимость $\chi(T)$, измеренная в режимах ZFC (пунктир) и ZFNaFC ($H= 250$ Э) – сплошная линия (в) и зависимость $M(H)$ при 296 К. (г)

Магнитоэлектрический отклик измеряли, регистрируя либо МЭ напряжение U_{ME} , либо МЭ ток I_{ME} через образец. I_{ME} и U_{ME} определяли [A32] по формулам (4.4) и (4.5):

$$I_{ME} = \frac{d(\beta SH_{dc} h_{ac} \sin \omega t)}{dt} = \beta \omega SH_{dc} h_{ac} \cos \omega t \quad (4.4)$$

$$U_{ME} = I_{ME} (\omega C + 1/R_i)^{-1} \approx \frac{\beta H_{dc} h_{ac} S}{C}, \quad (4.5)$$

где C - емкость образца, S - его площадь, ω - частота фазочувствительного детектирования.

Построена зависимость $U_{ME}(H)$ при комнатной температуре керамики PFN от напряженности постоянного магнитного поля H_{dc} на двух частотах при напряженности переменного магнитного поля $h_{ac} = 1,7$ Э. За исключением области малых значений H_{dc} , где на U_{ME} влияет фоновый сигнал из-за небольшого содержания паразитной ферромагнитной фазы или суперпарамагнитных кластеров, которые, однако, не видны при магнитных измерениях, U_{ME} линейно возрастает (рисунок 4.28 б) с увеличением H_{dc} .

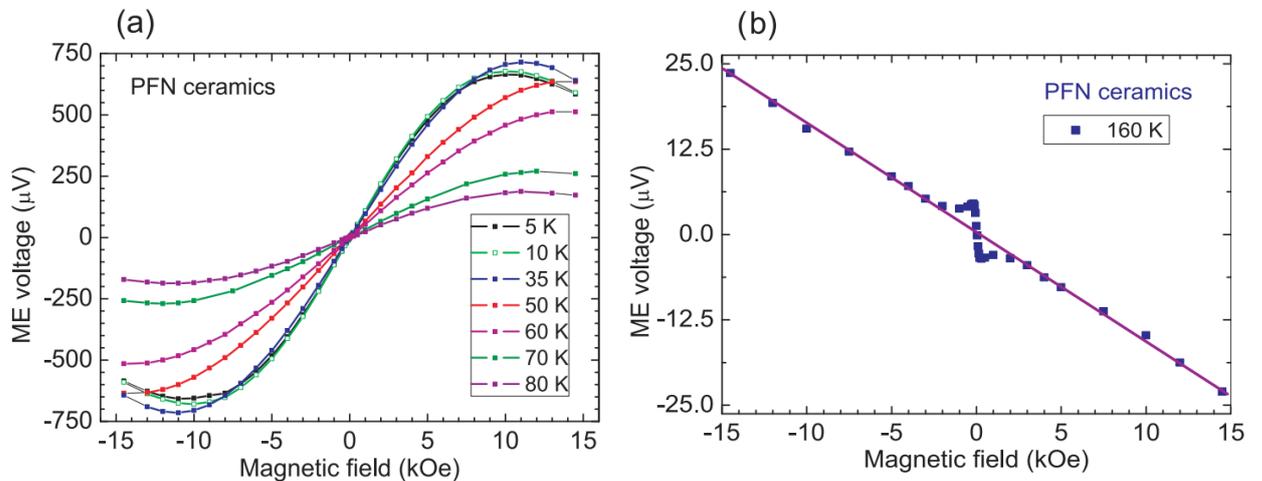


Рисунок 4.29 – Зависимость $U_{ME}(H_{dc})$ в антиферромагнитной (а) и парамагнитной (б) фазах для керамики PFN. Аномалия вблизи $H_{dc} = 0$ на панели (б), по-видимому, связана с наличием включений суперпарамагнитной фазы. Сплошные линии – расчет на основе уравнений (4.4) и (4.5). [A32].

Значение $\beta \approx 7.2 \times 10^{-19}$ с/А, оцененное по наклону зависимостей $I_{ME}(H)$ и $U_{ME}(H)$ с помощью формул (4.4) и (4.5) примерно на два порядка меньше значений, измеренных в монокристаллах PFN при $T = 4 \dots 50$ К [66, 71, 146].

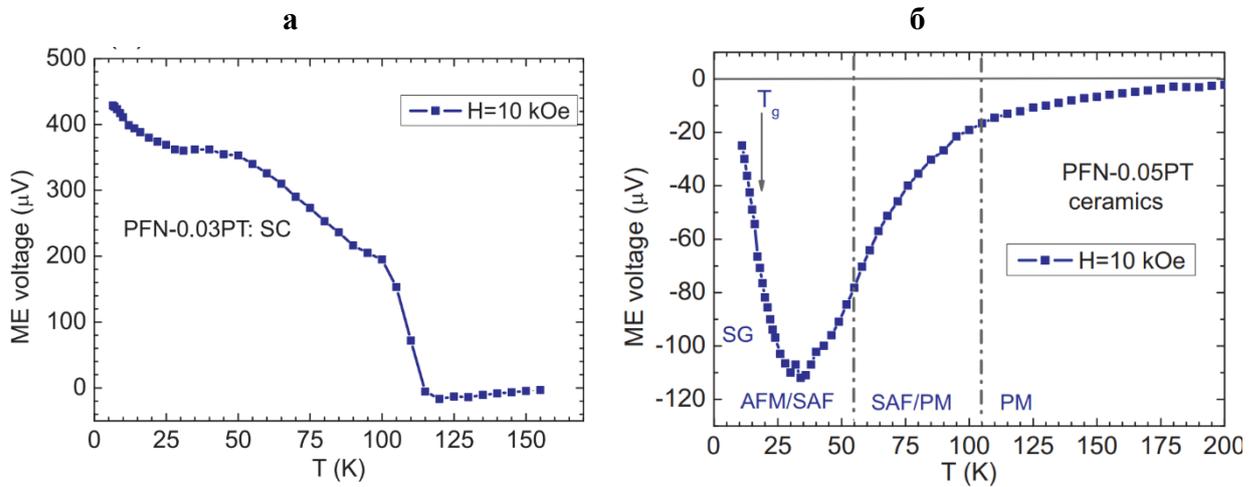


Рисунок 4.30 – Температурные зависимости напряжения магнитоэлектрического эффекта для монокристалла 0,97PFN-0,03 РТ ориентации (111) (а) и легированной Li керамики 0,95PFN-0,05 РТ (б). [A24]. Обозначения: SC-монокристалл; AFM-антиферромагнитная; FM-ферромагнитная; SAF - суперантиферромагнитная; SG- спинстекольная фазы.

На рисунках 4.29 и 4.30 представлены результаты исследований МЭ эффекта в кристаллах и керамике PFN и PFN-хРТ и магнитоэлектрического эффекта в области АФМ и СЭ-ПЭ фазового перехода. Эти результаты хорошо описываются в рамках теории фазовых переходов Ландау [A24, A32].

На рисунке 4.31 приведена фазовая x, T -диаграмма системы твердых растворов PFN-хРТ, построенная по данным измерения диэлектрической проницаемости и намагниченности [A46, A59].

ПМЭ эффект реализуется только в нецентросимметричной фазе, поэтому в ПЭ фазе он должен отсутствовать. Для проверки этого факта мы провели измерения ПМЭ коэффициента в области температур 300...450 К, соответствующих парамагнитной фазе (рисунки 4.32 и 4.33) в керамиках PFN и 0.91PFN-0,09РТ, легированных литием [A32].

Из рисунков 4.33 и 4.34 видно, что ПМЭ коэффициент β для керамики PFN не обращается в нуль при $T > T_N \approx 150$ К, а повышается до температуры ФП между параэлектрической и СЭ фазами, а затем быстро уменьшается до уровня шума. Интересно, что зависимость $\beta(T)$ хорошо коррелирует с зависимостями $\varepsilon(T)$ и $d_{31}(T)$.

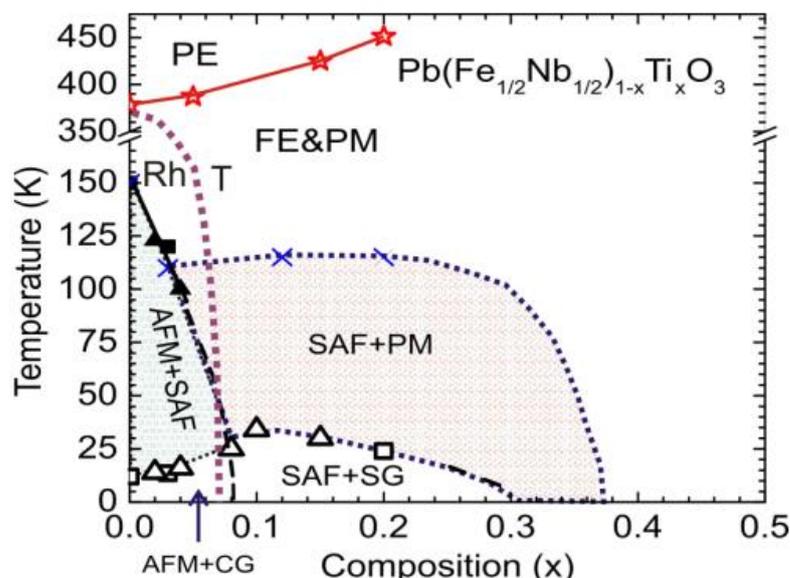


Рисунок 4.31 – Фазовая x, T -диаграмма системы твердых растворов $(1-x)$ PFN- x РТ, построенная по данным измерения диэлектрической проницаемости и намагниченности [А46, А59].

Добавление PbTiO_3 к PFN, для формирования твёрдых растворов PFN- x РТ, повышает температуру ПЭ-СЭ ФП и понижает температуру ФП из тетрагональной в ромбоэдрическую (или моноклинную) фазу [А2, А59], по сравнению с PFN (рисунок 4.31), в то время как магнитная восприимчивость [40, 149, А46] практически не изменяется.

Отметим, что полученные нами значения β , для керамики PFN при 300 К (рисунки 4.32 - 4.34), более чем на два порядка ниже, чем измеренные для кристаллов PFN при низких (5...20 К) температурах: $\beta_{333} \approx 1.0 \times 10^{-16}$ с/А - 1×10^{-17} с/А [146-148]. Это не удивительно, так как в случае керамики β представляет собой усреднённый тензор третьего ранга β_{ijk} . Кроме того,

значения β ниже T_N могут увеличиваться за счет взаимодействия между магнитным и СЭ параметрами порядка [A32].

Для феноменологического описания ПМЭ эффекта в работе [A32] рассмотрена квазиоднородная система в предположении, что неоднородные напряжения для неё усредняются, и учитывается только однородная часть, как это было предложено в работах [149 -151].

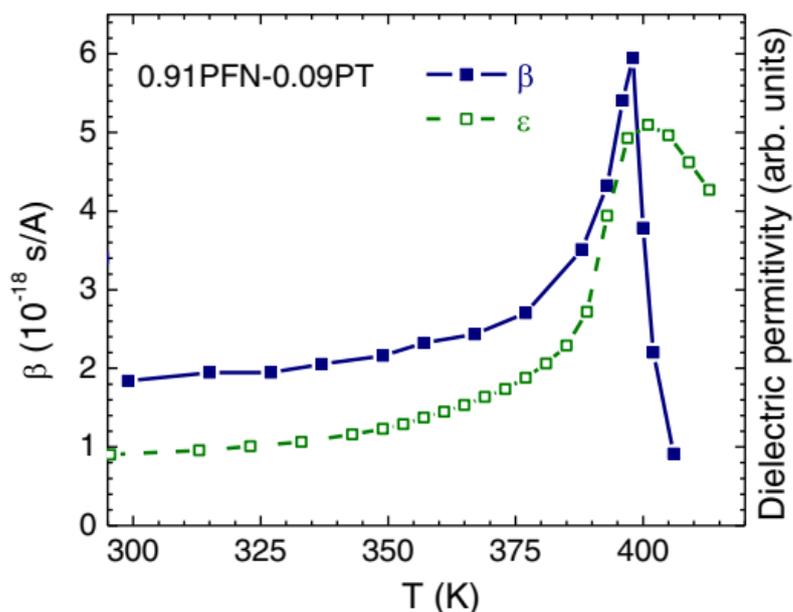


Рисунок 4.32 – Зависимости $\beta(T)$ - сплошная линия, и диэлектрической проницаемости -пунктир, для керамики 0.91PFN-0, 09PT. [A32].

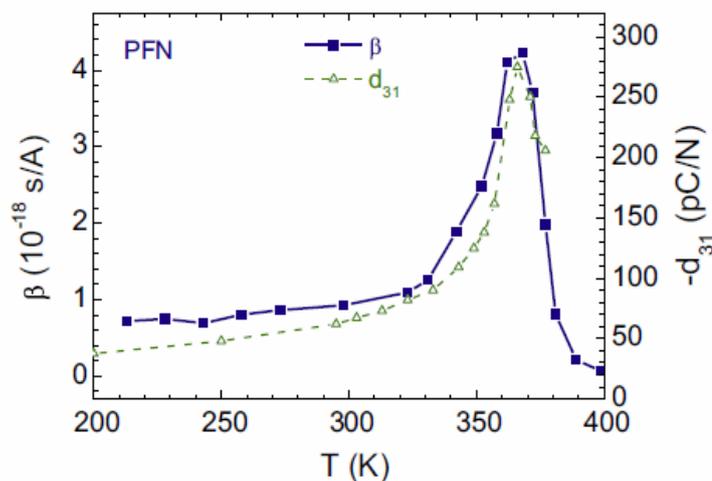


Рисунок 4.33 – Зависимости $\beta(T)$ - сплошная линия, и пьезомодуля d_{31} - пунктир, для керамики PFN [A32].

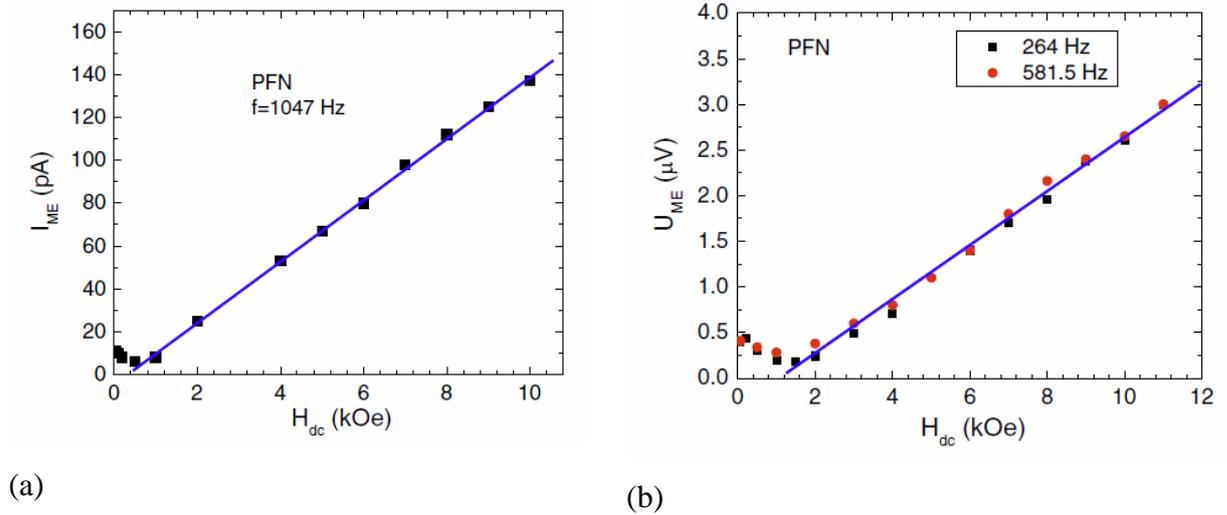


Рисунок 4.34 – (а) Зависимости МЭ тока (а) и МЭ напряжения (б) от H_{dc} при комнатной температуре для керамики PFN [A32].

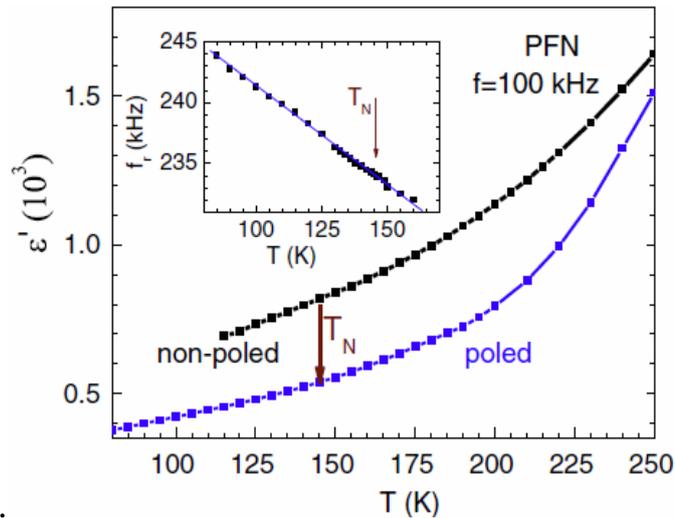


Рисунок 4.35 – Зависимость $\epsilon'(T)$, измеренная для поляризованной и неполяризованной керамики PFN. Вставка показывает температурную зависимость пьезорезонансной частоты f_r . Как ϵ' , так и f_r не имеют видимых изменений в области T_N [A32].

Константа биквадратичной связи, по-видимому, очень мала, так как мы не наблюдали заметных аномалий ϵ и пьезорезонансной частоты f_r вблизи T_N ни в керамике (рисунок 4.35), ни в кристаллах PFN. В то же время, например, в EuTiO_3 , эта константа, по-видимому, намного больше, так как ϵ скачком уменьшается примерно на 5% при охлаждении ниже T_N [154].

5. Влияние электрического поля на диэлектрические свойства и диэлектрическую управляемость тройных оксидов $PbB'_mB''_{1-m}O_3$

На рисунке 5.1, а представлены зависимости $\varepsilon'(T)$ кристалла СЭ-релаксора PMN-0,13РТ ориентации (001), измеренные в режиме ФН при различных значениях напряженности смещающего поля E . Как видно из рисунка, электрическое поле сильно влияет не только на температуру $T_{m\varepsilon}$, но и на высоту максимума $\varepsilon'(T)$. В связи с этим нами была исследована [A55- A57] такая важная для практики величина, как диэлектрическая управляемость [127, 128].

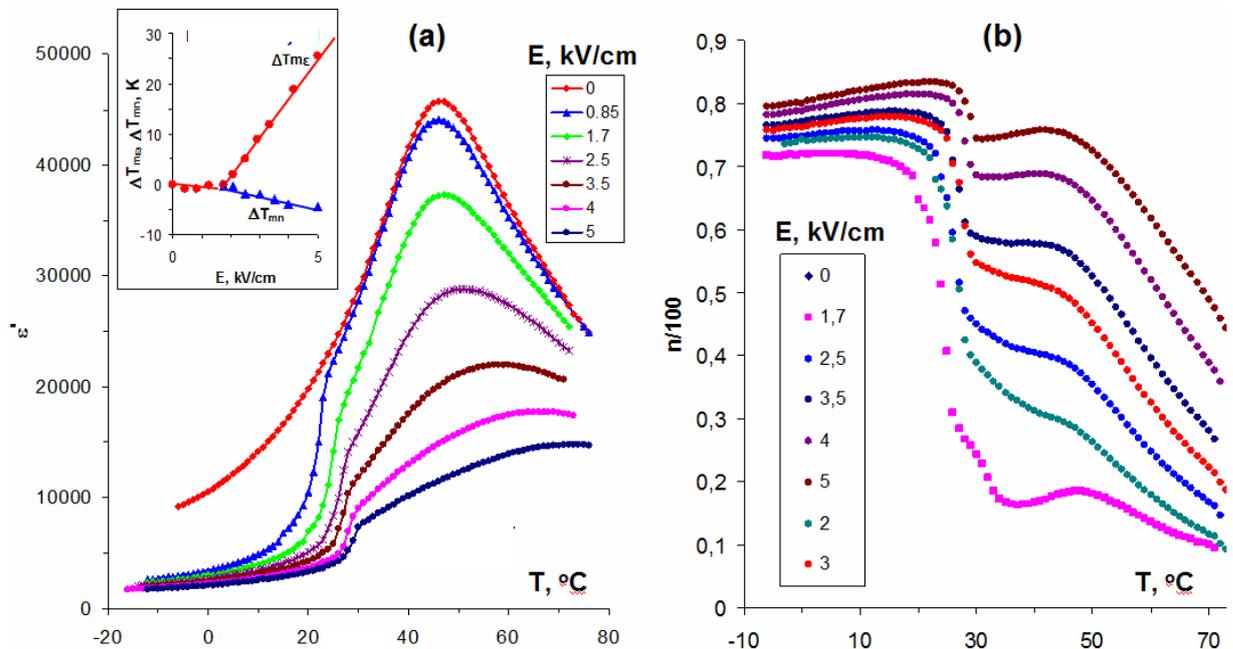


Рисунок 5.1 – Зависимости $\varepsilon'(T)$ (а) и $n(T)$ (б) кристалла СЭ-релаксора PMN-0,13РТ ориентации (001), измеренные в режиме ФН при различных значениях напряженности смещающего поля E .

На вставке панели (а) показаны полевые зависимости $\Delta T_{m\varepsilon} = T_{m\varepsilon}(E) - T_{m\varepsilon}(E=0)$ и $\Delta T_{mn} = T_{mn}(E) - T_{mn}(E=0)$. [A55].

Величина управляемости характеризуется коэффициентом $n = \frac{\varepsilon(E=0) - \varepsilon(E)}{\varepsilon(E=0)}$. Для релаксорных составов зависимость $n(T)$ имеет два максимума (рисунок 5.1, b).

Один максимум $n(T)$, более высокий, при $T < T_{m\varepsilon}$, соответствует индуцированию СЭ фазы, а второй - более низкий, расположен при $T > T_{m\varepsilon}$. С ростом напряженности поля E величина второго максимума $n(T)$ растет намного больше, чем у первого. Для практических применений интерес представляет именно второй максимум, поскольку величина первого меняется при многократном воздействии поля. К тому же диэлектрические потери при $T > T_{m\varepsilon}$, как правило, ниже, чем при $T < T_{m\varepsilon}$. На вставке панели (а) (см. рисунок 5.1) показаны зависимости температур максимумов $\varepsilon'(T)$ и $n(T)$ в зависимости от поля.

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 [A56] температурный максимум.

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 $E \neq 0$.

На рисунке 5.2 показаны полевые зависимости T_{mn} и $T_{m\varepsilon}$ керамики $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ с размытым фазовым переходом, которая широко применяется в качестве материала для устройств, использующих диэлектрическую управляемость.

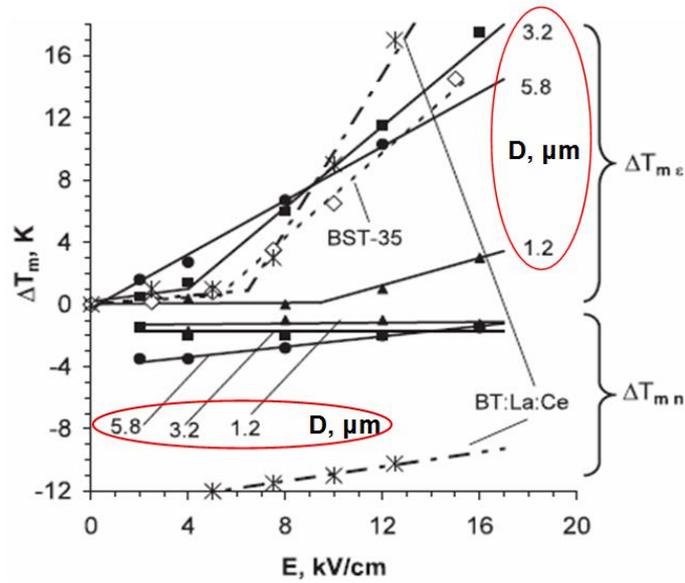


Рисунок 5.2. – Полевые зависимости $\Delta T_{m\varepsilon} = T_{m\varepsilon}(E) - T_{m\varepsilon}(E=0)$ и $\Delta T_{mn} = T_{mn}(E) - T_{mn}(E=0)$ для керамик СЭ с размытым фазовым переходом $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ со средним размером зерен 1.2; 3.2 и 5.8 мкм [А56]. Для сравнения показаны аналогичные зависимости для керамики $\text{Ba}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{TiO}_3$ и BaTiO_3 с добавками La и Ce, построенные по литературным данным

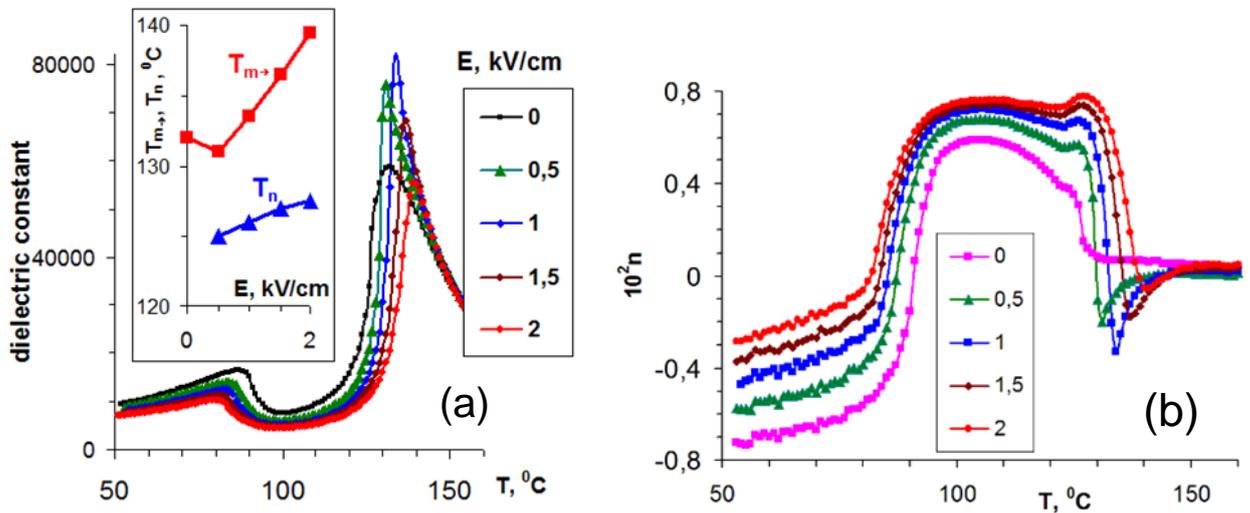


Рисунок 5.3. – Температурно-полевые зависимости $\varepsilon'(T)$ и диэлектрической управляемости n кристалла PMN-0,35PT ориентации (001): зависимости $\varepsilon'(T)$, измеренные на частоте 1 кГц при различных значениях E . На вставке показаны полевые зависимости $T_{m\varepsilon}$ и T_{mn} (a); зависимости $n(T)$ (b).

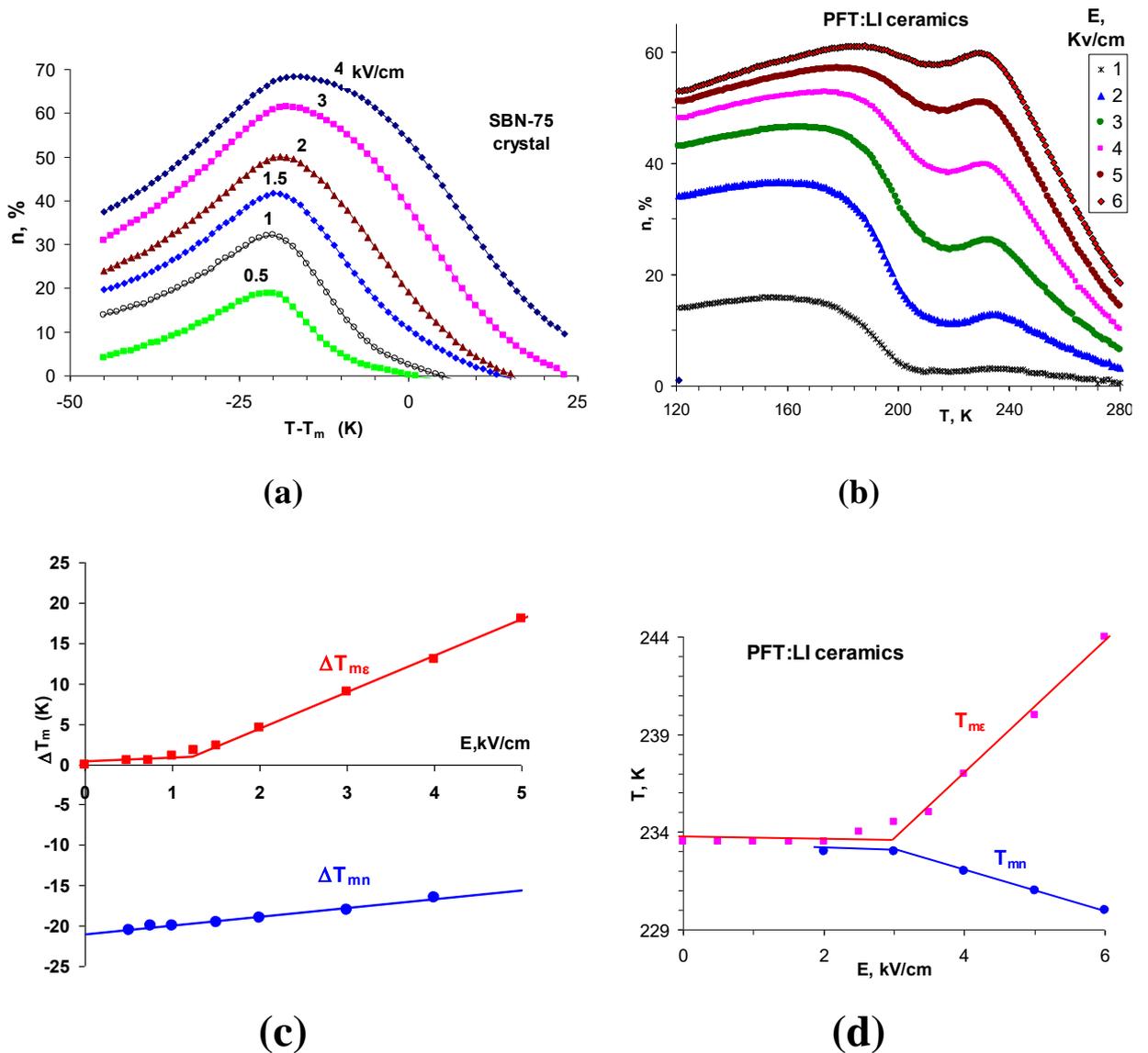


Рисунок 5.4. – Температурно-полевые зависимости диэлектрической управляемости n и $\Delta T_{m\epsilon} = T_{m\epsilon}(E) - T_{m\epsilon}(E=0)$ для кристалла релаксора $Ba_{0.25}Sr_{0.75}Nb_2O_6$ (SBN-75) со структурой тетрагональной калиево-вольфрамовой бронзы (a, c) по [A55] и релаксорной керамики PFT:Li, спеченной при 1150 °C из смеси оксидов (b, d) по [A39].

Наши последующие исследования [A39, A55, A57], а также литературные данные [127 - 131] подтвердили сделанные заключения о характере полевых зависимостей T_{mn} и $T_{m\epsilon}$ керамики $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ с размытым фазовым переходом, которая широко применяется в качестве материала для устройств, использующих диэлектрическую управляемость (см. рисунок 5.2).

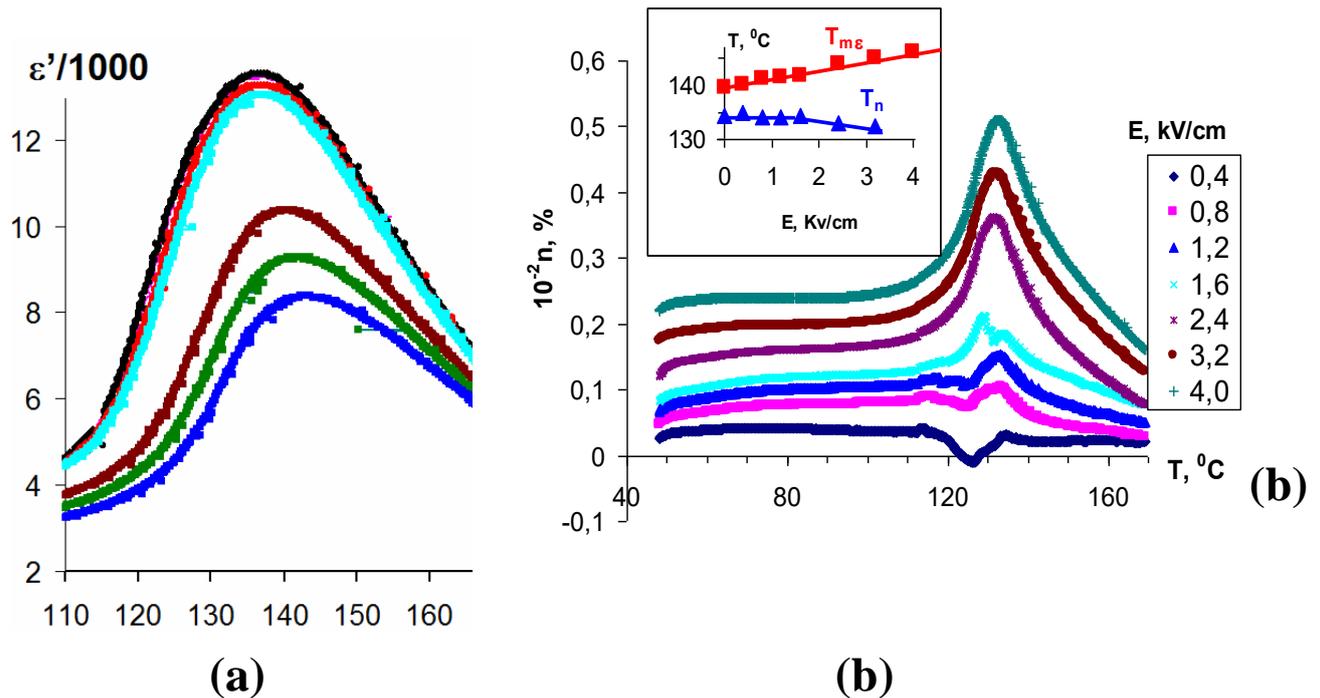


Рисунок 5.5. – Температурно-полевые зависимости $\epsilon'(T)$, диэлектрической управляемости n , $T_{m\epsilon}$ и T_{mn} керамики состава $\text{PMN-0.325PT}+3\%\text{BaTiO}_3$: зависимости $\epsilon'(T)$, измеренные на частоте 1 кГц при различных значениях E : 0; 0,4; 0,8; 1,2; 1,6; 2,4; 3,2 и 4,0. кВ/см (а)

и зависимости $n(T)$

На вставке показаны полевые зависимости $T_{m\epsilon}$ и T_{mn} (б).

Анализ данных, представленных на рисунках 5.1 -5.5, для нескольких релаксоров и сегнетоэлектриков с размытым фазовым переходом, а также литературных данных [127-131], позволил сформулировать **пятое** научное положение, выносимое на защиту.

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 $T_{m\epsilon}(E)$.

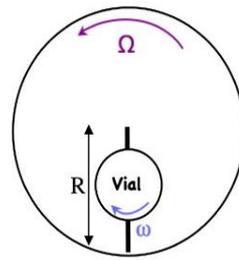
6 Влияние композиционного упорядочения на диэлектрические и магнитные свойства тройных оксидов $PbB'_mB''_{1-m}O_3$

Эта глава посвящена исследованию влияния композиционного упорядочения на физические свойства керамики сложных перовскитов. Здесь 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, А7, А10, А37, А85], мы использовали сравнительно новый последний метод. Ранее было установлено, что механоактивация стимулирует разупорядочение керамики PST [5]. Новизной данной работы является также то, что благодаря сотрудничеству с институтом механохимии СО РАН, использовалась не обычная, а высокоэнергетическая механоактивация.

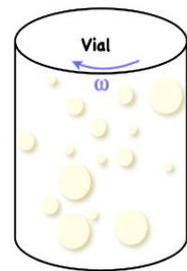
Наши эксперименты показали, что использование для механосинтеза высокоэнергетической планетарно-центробежной мельницы-активатора АГО-2, имеющей скорость вращения диска 890 об/мин и барабанов 1390 об/мин (рисунок 6.1), позволяет сократить время, необходимое для синтеза всех исследованных соединений до 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].

В качестве примера на рисунке 6.2, а показаны рентгенограммы РФТ непосредственно после синтеза (в течение 15 мин). Видно, что образовалась практически чистая структура перовскита. Небольшое повышение фона перед наиболее интенсивной линией (110) может быть связано с наличием непрореагировавших компонентов, а уширение линий – с малым размером частиц порошка, который составляет 10–20 нм, как по данным

просвечивающей электронной микроскопии (см. рисунок 6.2, б), так и по оценке среднего размера областей когерентного рассеяния. Последующий отжиг при более высокой температуре приводит к сужению линий и исчезновению напыла (см. рисунок 6.2, а). Средний размер областей когерентного рассеяния при этом увеличивается до 40–50 нм (см. рисунок 6.2, в).



$\Omega = 890$ об/мин



$\omega = 1390$ об/мин



Рисунок 6.1 – Высокэнергетическая планетарная мельница AGO-2

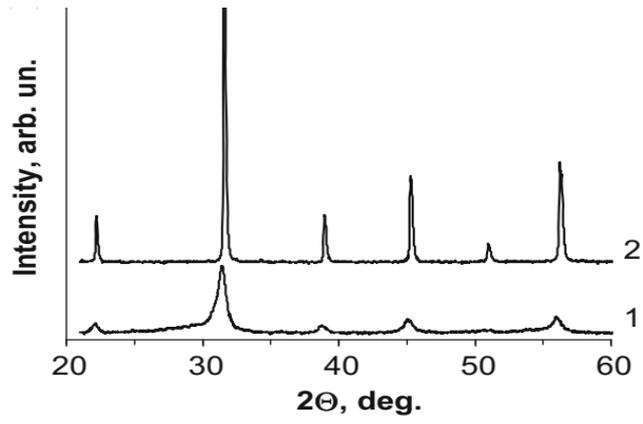
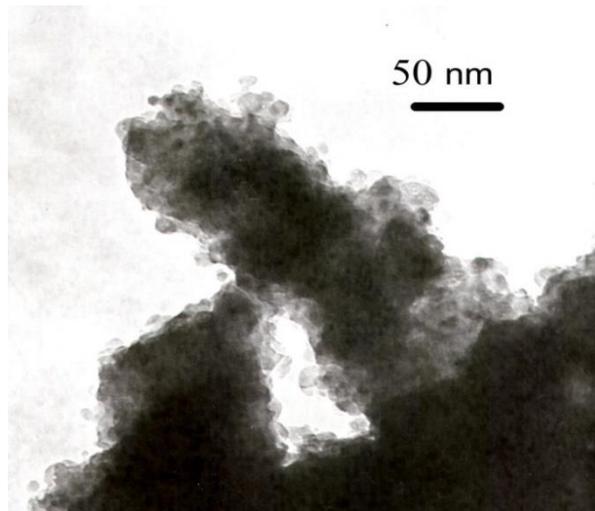
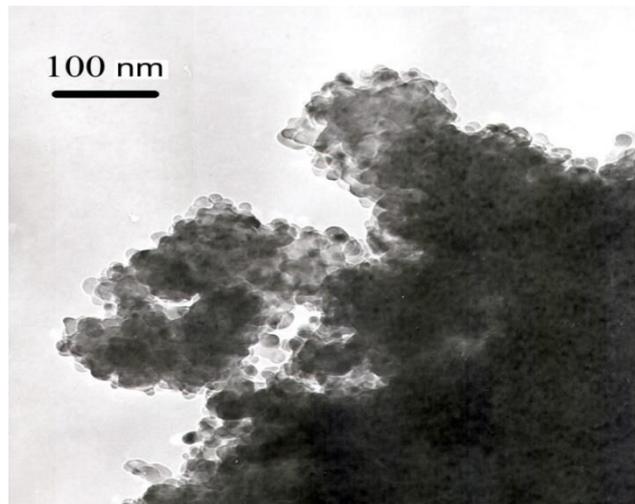
**(a)****(б)****(в)**

Рисунок 6.2 – Рентгенограммы PFT сразу после механоактивации (1) и последующего отжига при 1000°C в течение 2 часов (2) **(a)** и фотографии ТЕМ сразу после механоактивации **(б)** и последующего отжига при 1000°C в течении 2 часов **(в)**. [A14].

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 размытым максимумом зависимости $\varepsilon'(T)$.

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 6.3). Следует отметить, что активация велась в стальных барабанах, стальными шарами.

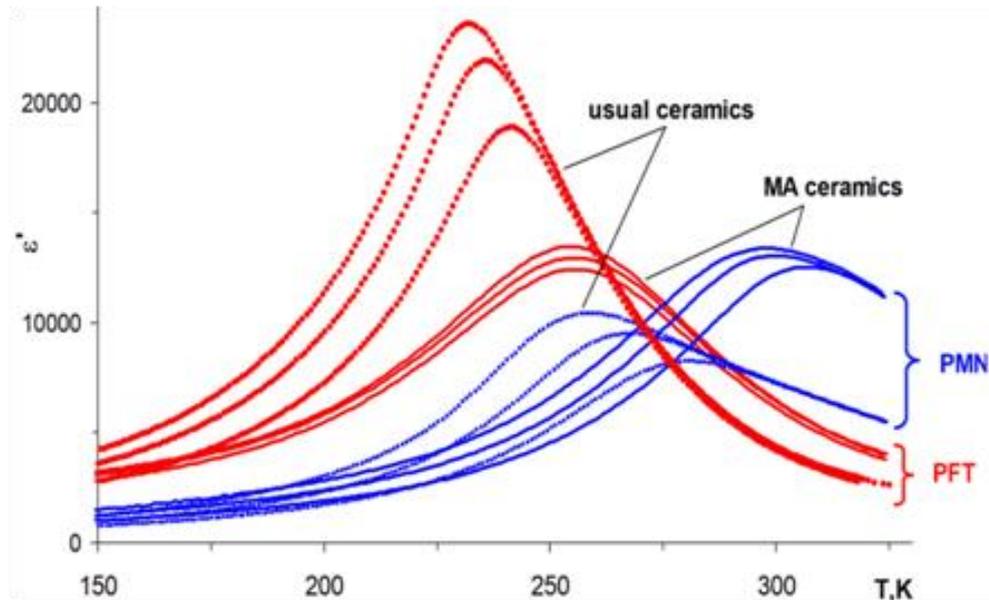


Рисунок 6.3 – Зависимости $\varepsilon'(T)$, измеренные на частотах 10^2 , 10^4 и 10^6 Гц для керамики PFT и PMN, спеченных из порошков, полученных обычным твердофазным методом (точки) и механоактивацией смеси исходных оксидов (сплошные линии) по [A21].

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, определенным рентгеноспектральным анализом.

Для проверки такого влияния было проведено сравнение $T_{m\varepsilon}$ и величин их частотного сдвига для твердых растворов PMN-PFN (рисунок 6.4). 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 обычной.

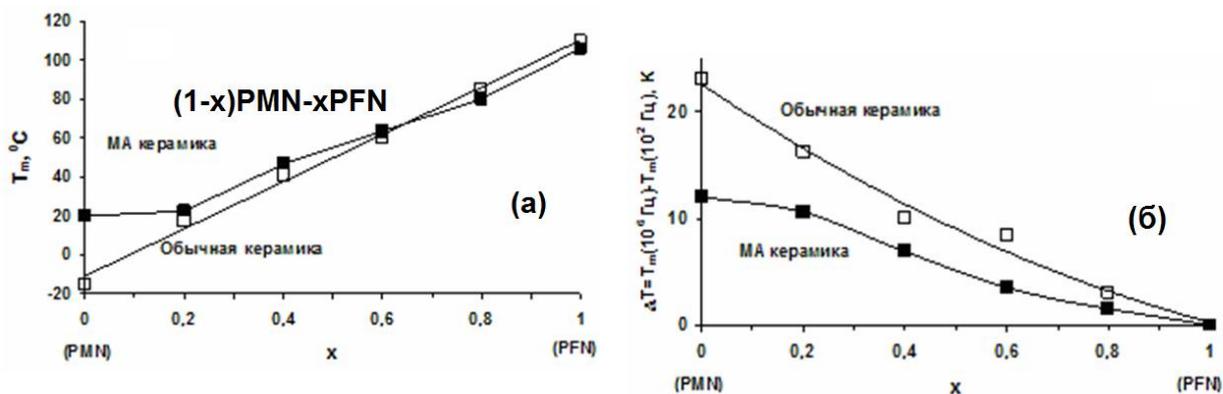


Рисунок 6.4 – Концентрационные зависимости величины (а) и частотного сдвига (б) $T_{m\varepsilon}$ керамики твердых растворов системы $(1-x)\text{PMN}-x\text{PFN}$, спеченных из порошков, полученных обычным твердофазным методом (белые символы) и механоактивацией смеси исходных оксидов (черные символы). По данным работы [A8].

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 керамики 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, A36]. Известно, что T_M очень сильно зависит от числа ближайших магнитных соседей ионов Fe, то есть, от степени локального упорядочения Fe и Nb.

Установлено, что как у PFN, так и у PFT температура перехода в АФМ фазу сильно зависит от температуры обжига образцов (рисунок 6.5). 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 700...800 °С практически перестает изменяться.

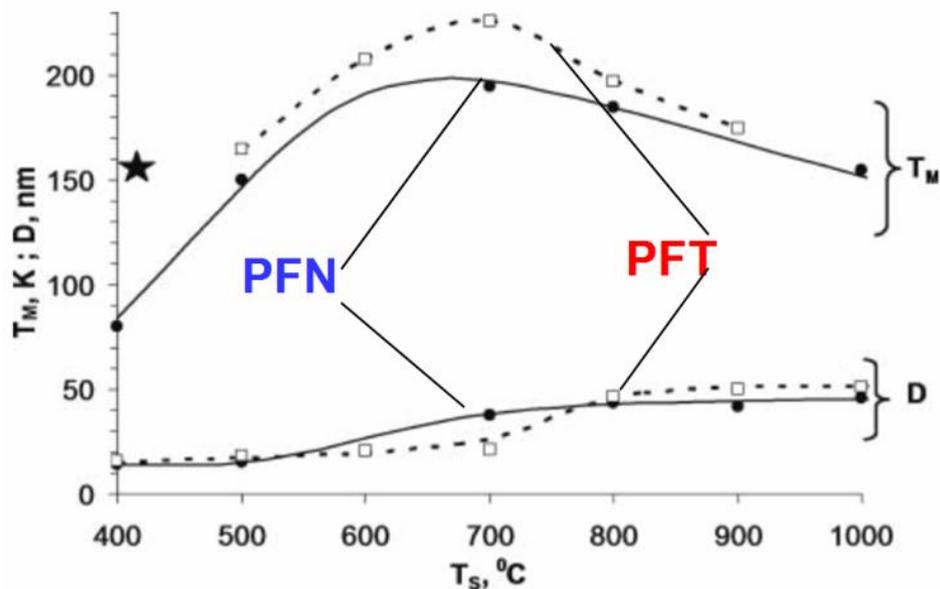


Рисунок 6.5 – Зависимости температуры магнитного фазового перехода T_M и среднего размера D блоков когерентного рентгеновского рассеяния от температуры спекания T_S для МА керамик PFN (сплошные линии) и PFT (штриховые линии) [А36]. Звездочкой отмечено значение T_M для монокристаллов PFN и PFT.

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 °С, 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 сегнетоэлектрики или антисегнетоэлектрики 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 [8].

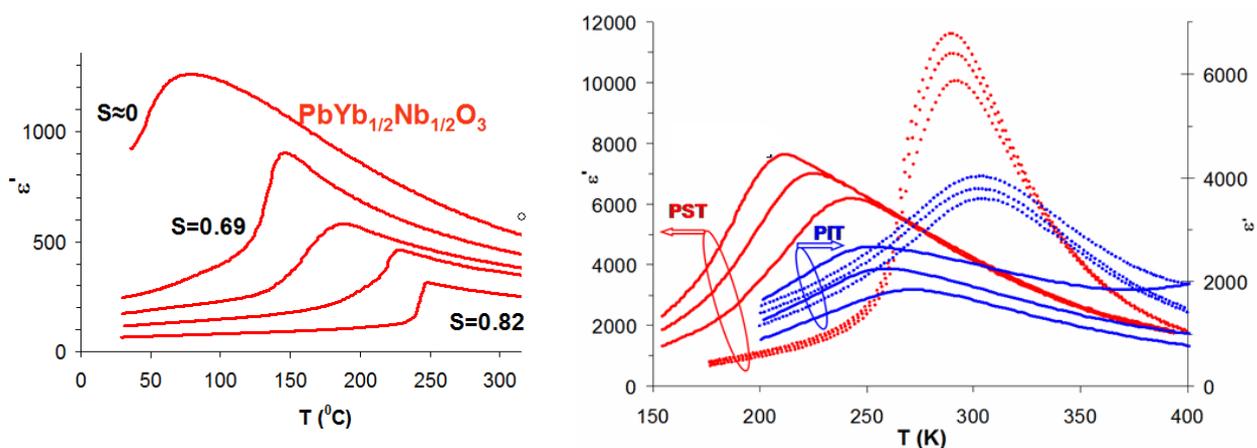


Рисунок 6.6 – Зависимости $\epsilon'(T)$ для МА керамик $\text{PbYb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ (PYN), $\text{PbIn}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ (PIT) и $\text{PbSc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ (PST), измеренные на частотах 1 МГц (PYN), и 10^2 , 10^4 , 10^6 Гц (PIT и PST). [A7, A10, A17].

Кроме того, мы исследовали влияние высокоэнергетической механоактивации на свойства 1:1 сложных перовскитов, в которых реализуется дальний порядок в расположении катионов B [A7, A10, A17, A20]. В $\text{PbYb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$, $\text{PbIn}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$, $\text{PbSc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$, $\text{PbIn}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ удалось изменением условий механоактивации в очень широких пределах изменять T_{mc} (рисунок 6.6).

Отдельно следует упомянуть, что с помощью высокоэнергетической механоактивации впервые удалось получить перовскитную керамику

индотанталата свинца без использования экзотических технологических методов, например, сверхбыстрого лазерного нагрева.

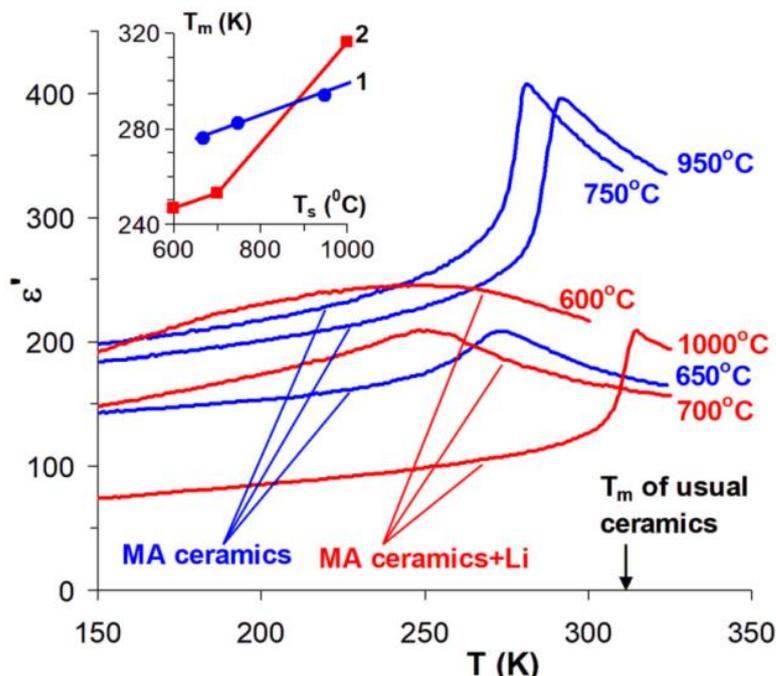


Рисунок 6.7 – Зависимости $\varepsilon''(T)$ для спеченных при различных температурах МА керамики Pb_2MgWO_6 (PMgW) без добавок (синие кривые) и легированных Li (красные кривые), измеренные на частоте 1 МГц. Стрелкой отмечена температура $T_{m\varepsilon}$ максимума $\varepsilon''(T)$ для керамики $\text{PbMg}_{1/2}\text{W}_{1/2}\text{O}_3$, полученной обычным твердофазным методом [A10]. На вставке показана зависимость $T_{m\varepsilon}$ от температуры спекания T_s для МА керамики PMgW без добавок (1) и легированных Li (2).

Интересные данные получены для МА керамики магновольфрамата свинца Pb_2MgWO_6 (PMgW) [A10]. Ранее $T_{m\varepsilon}$ этого перовскита технологическими методами изменять не удавалось. С помощью высокоэнергетической механоактивации удастся (рисунок 6.7) в очень широких пределах изменять и температуру, и степень размытия максимума $\varepsilon''(T)$. При этом образцы с размытым максимумом $\varepsilon''(T)$ проявляют релаксороподобные свойства.

Возможными причинами столь сильной зависимости свойств PMgW от температуры обжига могут быть изменение размеров кристаллитов керамики,

и загрязнение порошков железом при высокоэнергетической, приводящее к образованию твердого раствора $(1-x)\text{Pb}_2\text{MgWO}_6$ - $x\text{Pb}_3\text{Fe}_2\text{WO}_9$ (PMgW -xPFW).

Наши предварительные исследования показали, что у образцов PMgW, спеченных при 600–700 °С 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 $T = 800 \dots 1000$ °С кристаллиты более однородны и имеют размер от 1.5–2 мкм до 3–5 мкм (рисунок 6.8).

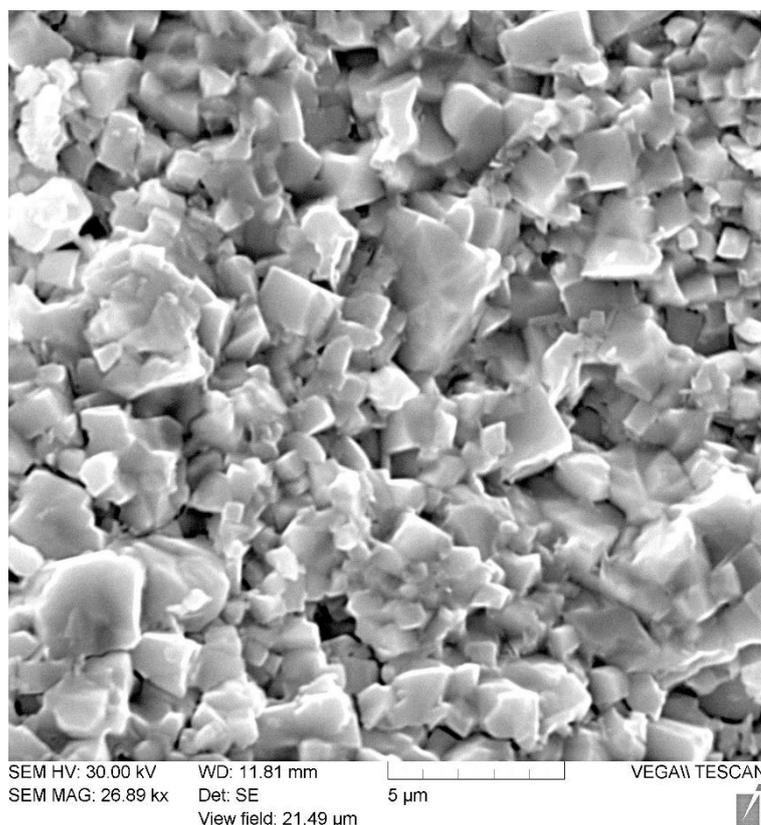


Рисунок 6.8 – Фрагменты микроструктуры скола МА керамики Pb_2MgWO_6 , спеченной при 800 °С.

Наиболее плотные образцы PMgW -xPFW (относительная плотность $\approx 95\%$ от теоретической) получены у составов с $x=0$ и $x=0,2$. Фрагменты микроструктуры этих образцов показаны на рисунках 6.8 и 6.9. Для PMgW микроструктура скола данного образца представлена на рисунке 6.8. Отсутствуют видимые поры и расслоения. Микроструктура однородная по всей поверхности скола. Основная форма кристаллитов – кубическая.

Для составов $\text{PMgW} - x\text{PFW}$ микроструктура поверхности образцов представлена на рисунке 6.9.

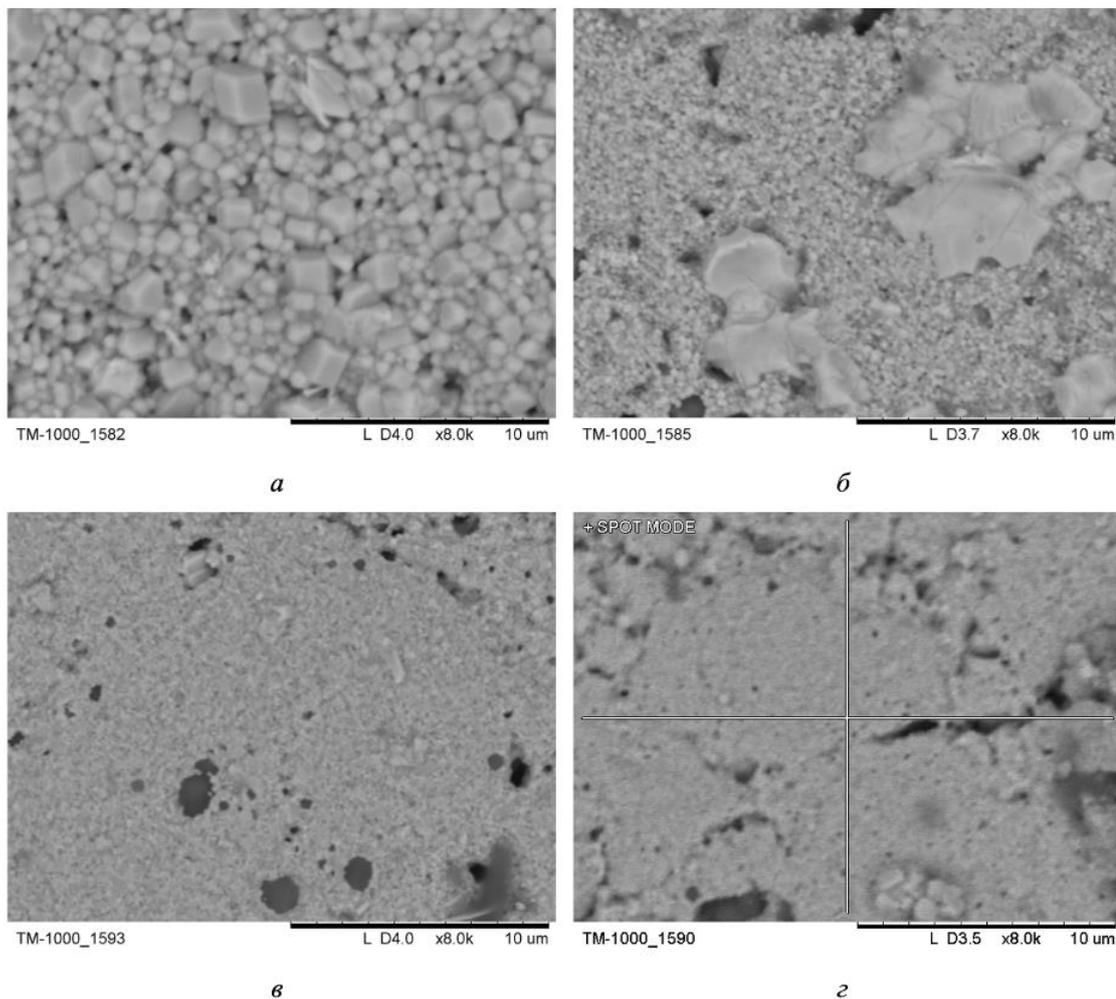


Рисунок 6.9 – Фрагменты микроструктуры поверхности образцов МА керамики $\text{PMgW} - x\text{PFW}$, спеченной при $800\text{ }^{\circ}\text{C}$:
 $x=0.2$ (а); $x=0.4$ (б); $x=0.6$ (в); $x=0.8$ (г).

Как видно из снимков, на поверхности образцов образуется зеренная структура, присутствуют поры. На стадии синтеза керамики введение Li_2CO_3 приводит к изменению характера спекания материала от твердофазного к спеканию с участием жидкой фазы. Встраивание катионов Li^+ в кристаллическую структуру и их частичная локализация в междоузлиях и межкристаллитных прослойках приводит к изменению параметров ячейки и

усилению кристаллохимического беспорядка, и как следствие, к снижению температуры обжига при синтезе [108, 161].

С увеличением значения x плотность образцов, спеченных при 800 °С, снижается, что связано с протеканием твердофазных реакций, а именно, с формированием фаз с различными структурами и различными параметрами решетки, потерями свинца вследствие повышения давления его паров в процессе спекания. Элементный рентгеноспектральный анализ образца с $x = 0.4$, спеченного при 800 °С, показал, что на мелкозернистой области формируется твердый раствор PMgW-xPbFW и кристаллы пластинчатой формы состава Pb_2O_3 .

Следует отметить, что в классических сегнетоэлектриках (BaTiO_3) и релаксорах (PMN) уменьшение размера зерен от нескольких мкм до ≈ 0.1 мкм приводит к понижению $T_{m\epsilon}$ не более чем на 40 К [20, 21]. Даже небольшие добавки PFW к PMgW приводят к значительному уменьшению интенсивности сверхструктурных линий на рентгенограммах (рисунки 6.10 - 6.12).

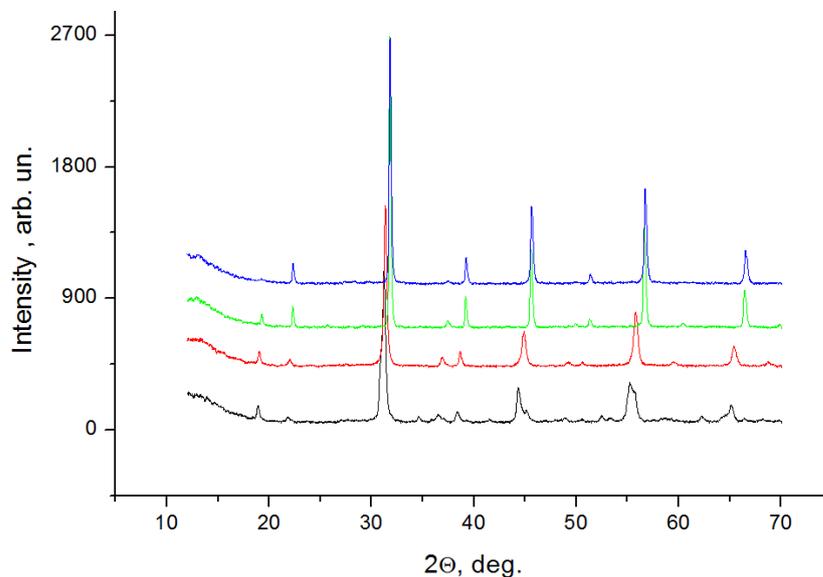


Рисунок 6.10 – Рентгенограммы образцов МА керамики PMgW-xPbFW ($x=0,2; 0,4; 0,6; 0,8$; x растет от нижней кривой к верхней).

Однако степень композиционного упорядочения МА керамики PMgW-xPbFW , по рентгеноструктурным данным, от температуры обжига практически не зависит (рисунок 6.11). Таким образом, основной причиной уменьшения T_{mc} МА керамики PMgW , по-видимому, является не встраивание ионов Fe в решетку и образование твердого раствора PMgW-xPbFW , а влияние высокоэнергетической механоактивации на корреляционную длину ближнего упорядочения.

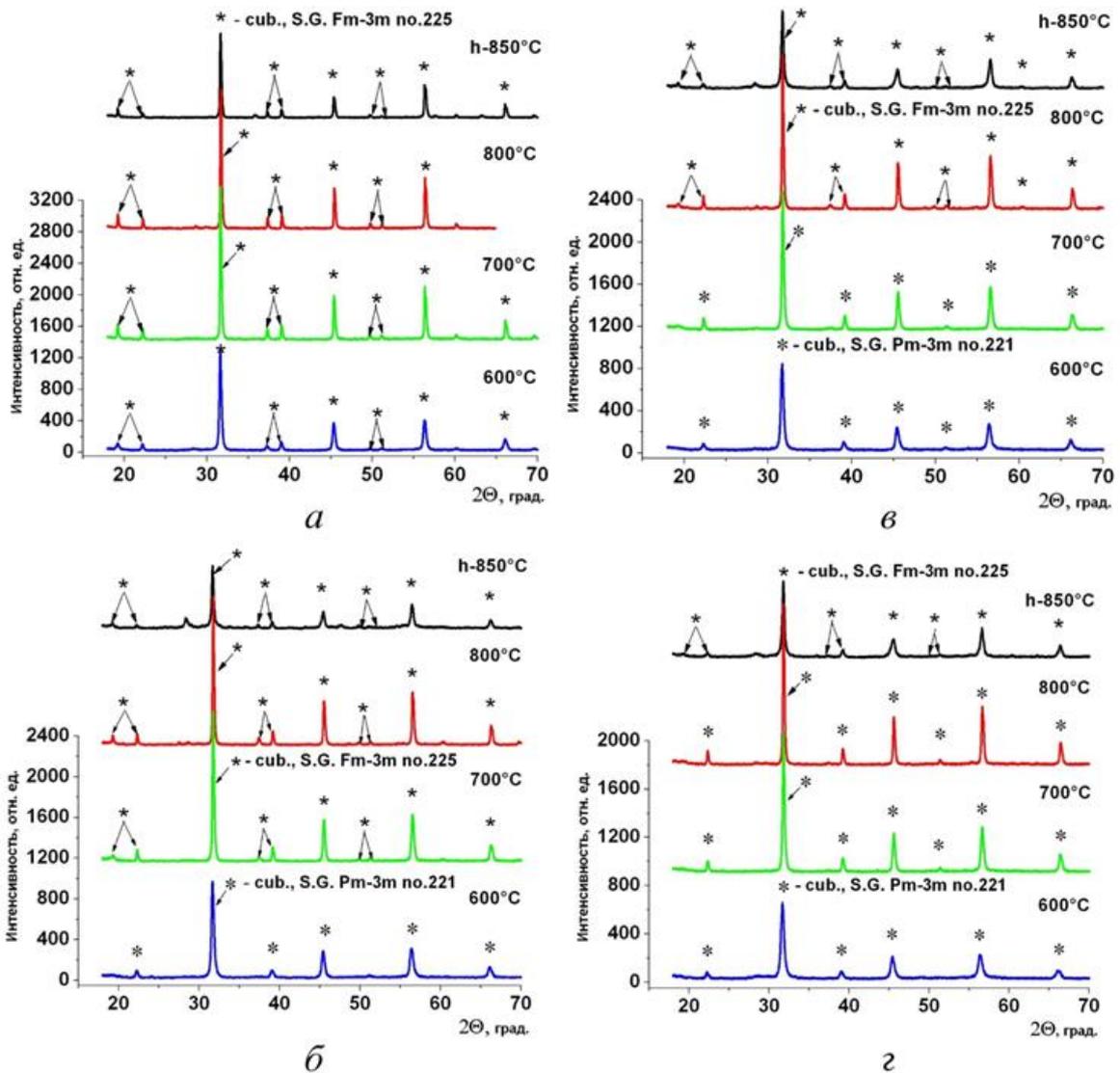


Рисунок 6.11 – Рентгенограммы спеченных при температурах 600-850°C в течение 2ч. образцов легированной Li МА керамики PMgW-xPbFW с различными значениями x : $x=0.2$ (*a*); $x=0.4$ (*б*); $x=0.6$ (*в*); $x=0.8$ (*г*).

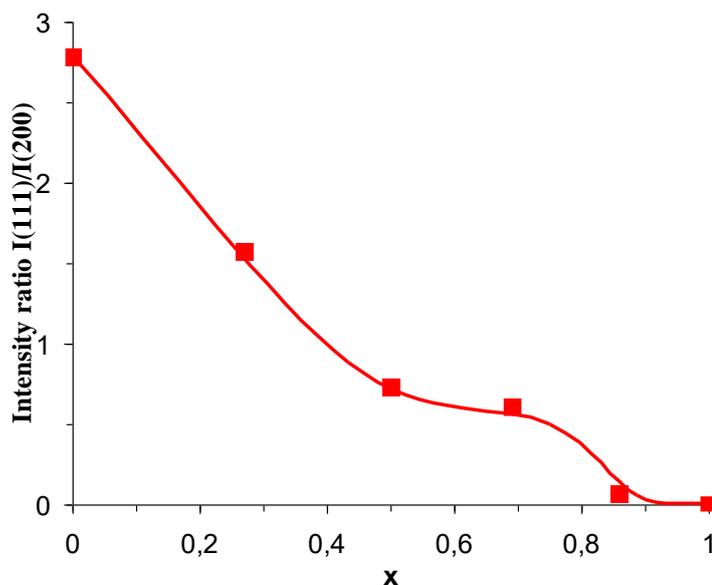


Рисунок 6.12. – Концентрационная зависимость отношения интенсивностей сверхструктурной линии (111) и основной линии (200), пропорционального степени композиционного упорядочения катионов Mg, Fe и W, на рентгенограммах легированных Li МА керамик твердых растворов $(1-x)\text{PbMg}_{1/2}\text{W}_{1/2}\text{O}_3-x\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$, спеченных при 850°C в течение 2 часов.

На рисунке 6.13 приведены зависимости $\varepsilon'(T)$ образцов легированной Li МА керамики твердого раствора $\text{PMgW}-0,4\text{PbFW}$, спеченных при двух температурах в течение 2 часов. Видно, что высота максимума $\varepsilon'(T)$ образца, спеченного при 600°C значительно ниже, чем у образца, спеченного при 800°C . Это, по-видимому, связано с наличием примесной фазы Pb_2O_3 , с меньшим средним размером зерен и меньшей плотностью образца, спеченного при 600°C . В то же время значения $T_{m\varepsilon}$ обоих образцов близки, что позволяет сделать вывод об определяющей роли примесей и дефектов в уменьшении высоты максимума $\varepsilon'(T)$.

На рисунке 6.14 показаны зависимости $\varepsilon'(T)$ образцов легированной Li МА керамики твердого раствора $\text{PMgW}-x\text{PbFW}$ с различным x , спеченных при 800°C в течение 2 часов. Построенная по данным рисунка 6.14 концентрационная зависимость температуры $T_{m\varepsilon}$ максимума $\varepsilon'(T)$ МА

керамики отличается от аналогичной зависимости керамик, полученных обычным методом [138], хотя и близка к ней (рисунок 6.15).

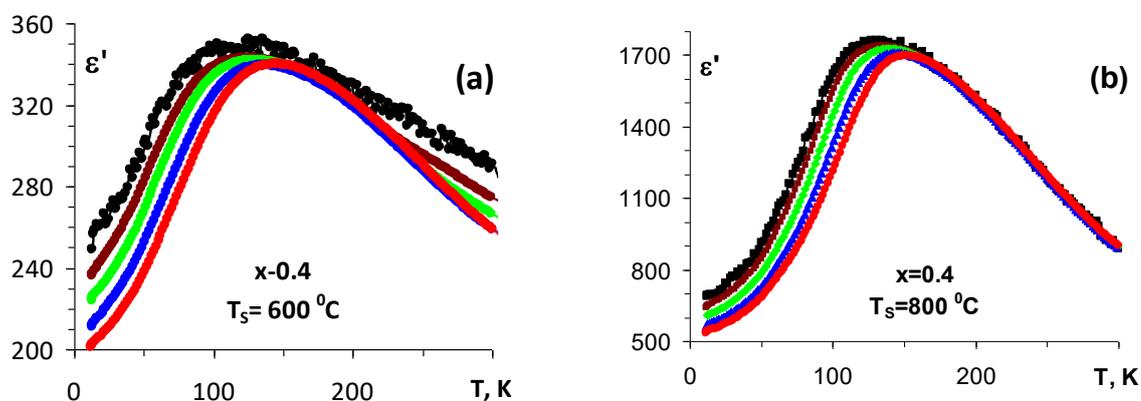


Рисунок 6.13. – Зависимости $\varepsilon'(T)$ на частотах $f=10^2 \dots 10^6$ Гц образцов легированной Li MA керамики твердого раствора PMgW-0,4PbFW , спеченных при двух температурах в течение 2 часов.

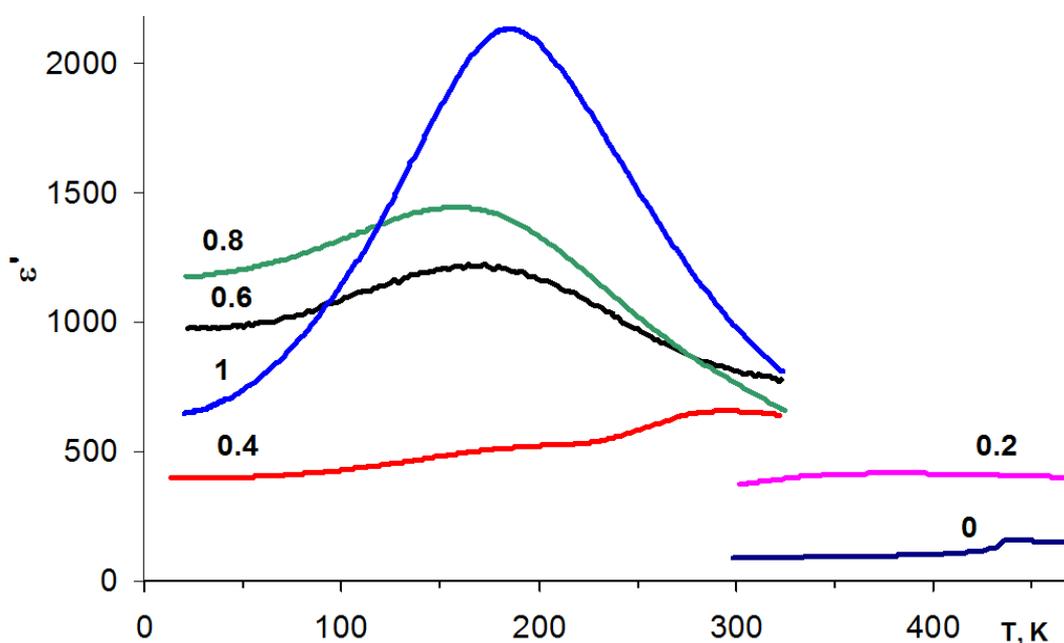


Рисунок 6.14 – Зависимости $\varepsilon'(T)$ на 1 МГц образцов легированной Li MA керамики различных составов твердого раствора PMgW-xPbFW , спеченных при $800 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 часов. Цифры у кривых – значения x .

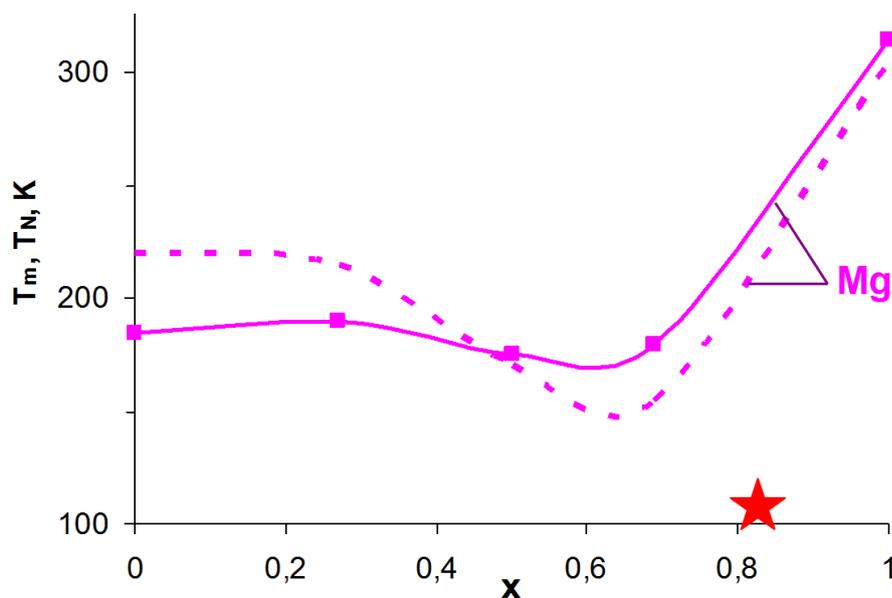


Рисунок 6.15 – Концентрационная зависимость температуры T_m максимума $\varepsilon'(T)$, измеренной на частоте 1 МГц, образцов легированной литием МА керамики различных составов твердого раствора $(1-x)\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3 - x\text{PbMg}_{1/2}\text{W}_{1/2}\text{O}_3$, спеченных при 800 °С в течение 2 часов (сплошная линия).

Пунктиром показана соответствующая зависимость для керамик, полученных обычным методом, по данным работы [138]. Звездочкой отмечена средняя температура T_N АФМ фазового перехода по данным мессбауэровской спектроскопии.

Пунктиром (см. рисунок 6.15) показана соответствующая зависимость для керамик, полученных обычным методом, построенная по данным работы [138]. Звездочкой отмечена средняя температура T_N АФМ фазового перехода по данным мессбауэровской спектроскопии (рисунок 6.16).

Твердые растворы $\text{PMgW}-x\text{PbFW}$ были первыми материалами у которых было достигнуто сочетание СЭ и ферримагнитных, а не антиферромагнитных, как у большинства мультиферроиков, свойств [12]. Для определения температуры антиферромагнитного фазового перехода, обычно называемой температурой Нееля (T_N) в твердых растворах $\text{Pb}_2\text{MWO}_6 - \text{Pb}_3\text{Fe}_2\text{WO}_9$ мы использовали тот факт, что ниже T_N парамагнитный

мессбауэровский спектр испытывает зеемановское расщепление и трансформируется из дублета в секстет, что сопровождается резким уменьшением интенсивности парамагнитного спектра I_m . Таким образом, резкий спад зависимости $I_m(T)$ соответствует T_N . По ширине скачка $I_m(T)$ можно оценить размытие и среднюю температуру перехода.

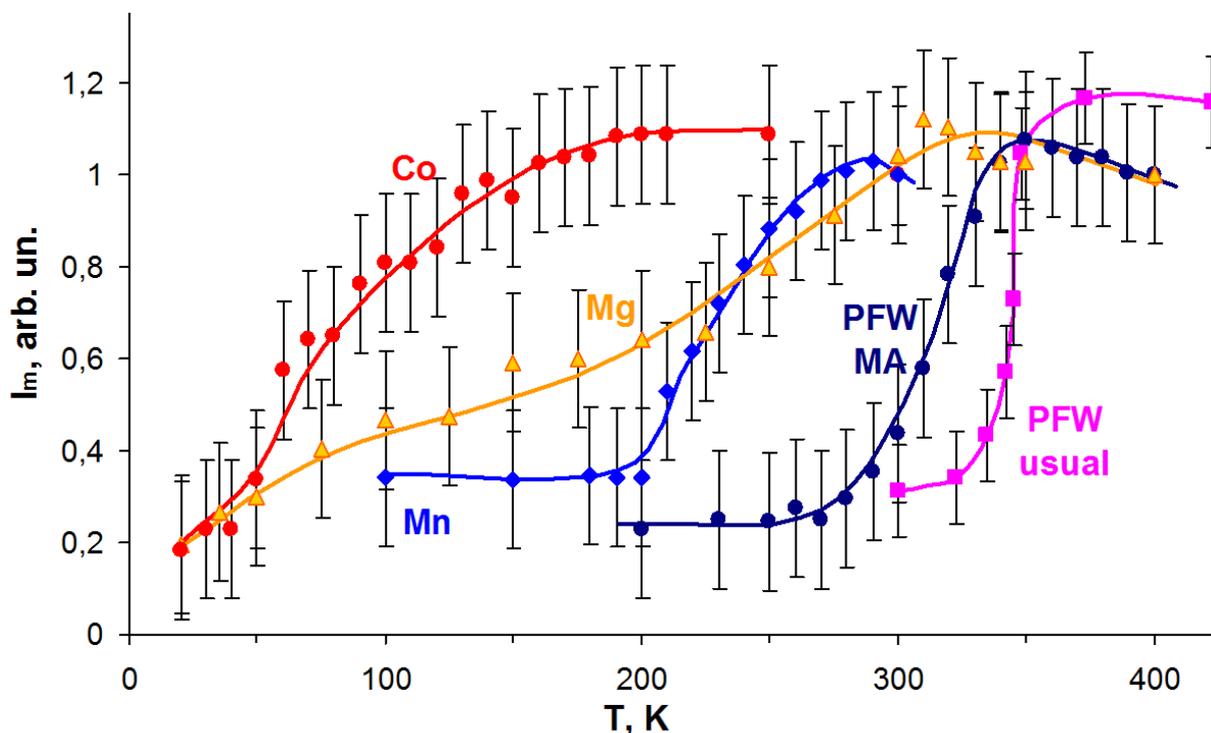


Рисунок 6.16 – Температурные зависимости интенсивности парамагнитных линий мессбауэровских спектров, приведенных к их значениям при максимальной температуре измерений для образцов обогащенной изотопом ^{57}Fe керамики $\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$, полученной обычным синтезом и не обогащенной МА керамики $\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ и составов твердых растворов $0,83\text{PbM}_{1/2}\text{W}_{1/2}\text{O}_3 - 0,27\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ (M- Co, Mn или Mg).

На рисунке 6.16 представлены зависимости $I_m(T)$ для нескольких составов твердых растворов необогащенных механоактивированных керамик $0,83\text{PbM}_{1/2}\text{W}_{1/2}\text{O}_3 - 0,27\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ (M- Co, Mn, Mg). Довольно большая ошибка измерений связана с высокой поглощающей способностью γ -квантов ядрами ионов Pb и W. Для сравнения приведены зависимости $I_m(T)$ для образцов обогащенной изотопом Fe-57 керамики $\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$, полученной

обычным синтезом. Видно, что зависимости для механоактивированных керамик более размыты, причем степень размытия зависит от вида катиона М. Сравнение данных для образцов $\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ без добавок, полученных двумя методами, показывает, что с помощью механоактивации можно изменять температуру магнитного фазового перехода.

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

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

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований сформулированы следующие 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-мультиферроика 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 $PbB'_mB''_{1-m}O_3$, 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 $PbFe_{1/2}Sb_{1/2}O_3$ по результатам исследования его диэлектрических и магнитных свойств.

8. Установлено, что температура T_{mc} и степень размытия максимума диэлектрической проницаемости $\varepsilon'(T)$ керамики $PbMg_{1/2}W_{1/2}O_3$, 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 $\varepsilon'(T)$ проявляют релаксороподобное поведение, хотя интенсивность сверхструктурных линий на рентгенограммах свидетельствует о высокой степени дальнего композиционного порядка в этих образцах.

9. Обнаружено, что в кристалле $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ 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 $\varepsilon'(T)$ от напряженности постоянного электрического поля E имеет критический характер. Величина

критического поля для диэлектрического отклика соответствует минимуму или перегибу полевой зависимости температуры $T_{m\varepsilon}$ максимума $\varepsilon'(T)$ 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 $x_0 \approx 10\text{...}15$ 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 $T_{m\varepsilon}$ 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 $\text{PbIn}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ со структурой перовскита, защищенные патентами РФ на изобретения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Физика сегнетоэлектрических явлений / Г.А. Смоленский, В.А. Боков, В.А. Исупов [и др.]. - Ленинград: Изд-во «Наука», 1985. – 396 с.
2. Zhang, S. High performance ferroelectric relaxor-PbTiO₃ single crystals: status and perspective / S. Zhang, F. Li // Journal of Applied Physics. – 2012. – V.111. – №3. – Art.№ 031301 (50p.).
3. Веневцев, Ю.Н. Сегнетомагнетики / Ю.Н.Веневцев, В.В. Гагулин, В.Н.Любимов. - Москва: «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 // Materials Science and Engineering: B.– 2003. –V. 99. – P. 63 - 69.
6. Бикяшев, Э.А. Синтез, фазовые состояния и электрострикция керамики на основе магнониобата свинца: специальность 02.00.04 «физическая химия» : диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук / Бикяшев Энварь Александрович ; Ростовский государственный университет. - Ростов-на-Дону. – 1999. - Библиография с. 251–261. - Текст : непосредственный.
7. Setter N. The role of B-site cation disorder in diffuse phase transition behavior of perovskite ferroelectrics / N. Setter, L. E. Cross // Journal of Applied Physics. – 1980. – V. 51. –P. 4356–4360.
8. Randall C.A. Nanostructural-property relations in complex lead perovskites / C.A. Randall, A.S. Bhalla // Japanese Journal of Applied Physics. – 1990. – V. 29. – P. 327–333.
9. Giant piezoelectricity of Sm-doped Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ single crystals /F. Li, M. J. Cabral, B. Xu, Z. Cheng, E. C. Dickey, J. M.Lebeau, J. Wang,

J. Luo, S. B. Taylor, W. Hackenberger, L. Bellaiche, Z. Xu, L.-Q. Chen, T. R. Shrout, S. Zhang // *Science*. – 2019. – V. 364. – P. 264–268.

10. Otoničar, M. Electrocalorics hit the top / M. Otoničar, B. Dkhil // *Nature Materials*. – 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 // *Journal of Advanced Ceramics*. – 2021. – V. 10. – P. 675–703.

12. Dielectric and magnetic properties, and electronic structure of multiferroic perovskite $\text{PbFe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ and incipient ferroelectric pyrochlore $\text{Pb}_2\text{Fe}_{0.34}\text{Ta}_{1.84}\text{O}_{7.11}$ single crystals and ceramics / A. Kania, S. Miga, E. Talik, I. Gruszka, M. Szubka, M. Savinov, J. Prokleska, S. Kamba // *Journal of the European Ceramic Society*. – 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 // *Physical Review Letters*. – 2010. – V. 105. – Art.№ 257202 (4 p.).

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 // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2002. – V. 14. – P. 249–258.

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

16. Variable range-hopping conductivity in high-k $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ ceramics / S. Ke, P. Lin, H. Fan, H. Huang, X. Zeng // *Journal of Applied Physics*. – 2013. – V. 114. – Art.№ 104106 (7 p.).

17. Kutnjak, Z. The giant electromechanical response in ferroelectric relaxors as a critical phenomenon / Z. Kutnjak, J. Petzelt, R. Blinc // *Nature*. – 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 // *Physical Review B*. – 2010. – V. 76. – Art.№ 104102 (8 p.).

19. Rapid and direct synthesis of complex perovskite oxides through a highly energetic planetary milling / G.-J. Lee, E.-K. Park, S.-A Yang, J.-J. Park, S.-D. Bu, M.-K. Lee // *Scientific Reports*. –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 // *Journal of the European Ceramic Society*. –2006. –V. 26. –P. 2889–2898.
21. Size effects in a relaxor: further insights into PMN / R. Grigalaitis, M. Ivanov, J. Macutkevicius, J. Banys, J. Carreaud, J. M. Kiat, V. V. Laguta, B. Zalar // *Journal of Physics: Condensed Matter*. –2014. –V. 26. –Art. № 272201 (8 p).
22. Новые сегнетоэлектрики сложного состава $Pb_2Fe^{3+}NbO_6$ и Pb_2YbNbO_6 / Г.А. Смоленский, А.И. Аграновская, С.Н. Попов, В.А. Исупов // *Журнал технической физики*. –1958. –Т. 28. –№10. –С. 2152–2153.
23. Смоленский, Г.А. Новые сегнетоэлектрики сложного состава Pb_2MgWO_6 , $Pb_3Fe_2WO_9$, Pb_2FeTaO_6 . / Г.А. Смоленский, А.И. Аграновская, В.А. Исупов // *Физика твердого тела*. –1959. –Т.1. –№6. –С.990–992.
24. Compositional ordering and phase transitions in $PbYb_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ / A.A.Bokov, V.Yu.Shonov, I.P.Rayevsky, E.S. Gagarina, M.F. Kupriyanov // *Journal of Physics: Condensed Matter*. –1993. –V.5. –P. 5491–5504.
25. Bokov, A.A. Recent advances in compositionally orderable ferroelectrics / A.A. Bokov, I.P. Rayevsky // *Ferroelectrics*. –1993. –V.144. –№ 1–2. –P.147–156.
26. Setter, N. The role of *B* - site cation disorder in diffuse phase transition behavior of perovskite oxides. / N. Setter, L. E. Cross // *Journal of Applied Physics*. –1980. – V. 51. – P. 4356–4363.
27. Stenger, C. G. F. Order–disorder reactions in the ferroelectric perovskites $Pb(Sc_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ and $Pb(Sc_{0.5}Ta_{0.5})O_3$. I. Kinetics of the ordering process. / C. G. F. Stenger, A. J. Burggraaf. // *Physica Status Solidi (a)*. –1980. –V. 61. – P. 275–285.

28. B-site disordering in $\text{PbSc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ by mechanical activation / X. S. Gao, J. M. Xue, J. Wang, T. Yu, Z. X. Shen // *Applied Physics Letters*. –2003. –V. 82. –P.26–30.
29. Gilleo, M. A. Superexchange interaction in ferromagnetic garnets and spinels which contain randomly incomplete linkages. / M.A. Gilleo // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 1960. – V. 13. – P. 33–39.
30. Khomskii, D.I. Multiferroics: Different ways to combine magnetism and ferroelectricity / D.I. Khomskii // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. –2006. –V. 306. –P. 1–8.
31. Fiebig, M. Revival of the magnetoelectric effect / M. Fiebig // *Journal of Physics D: Applied Physics*. –2005. –V. 38. –P. R123–R152.
32. Symmetries and multiferroic properties of novel room-temperature magnetoelectrics: Lead iron tantalate – lead zirconate titanate (PFT/PZT) / D.A. Sanchez, N. Ortega, Ashok Kumar, R. Roque-Malherbe, R. Polanco, J. F. Scott, Ram S. Katiyar // *AIP Advances*. –2011. –V. 1. –Art.№042169 (14 p.).
33. Room-temperature single phase multiferroic magnetoelectrics: $\text{Pb}(\text{Fe},\text{M})_x(\text{Zr},\text{Ti})_{(1-x)}\text{O}_3$ [M=Ta, Nb] / D.A. Sanchez, N. Ortega, A. Kumar, G.Sreenivasulu, R.S.Katiyar, J.F.Scott, D.M.Evans, M. Arredondo-Arechavala, A.Schilling, J.M.Gregg // *Journal of Applied Physics*. –2013. –V.113. –Art.№ 074105 (7 p.).
34. Смоленский, Г.А. Сегнетомагнетики / Г.А. Смоленский, И.Е. Чупис // *Успехи физических наук*. –1982. –Т.137. –С. 415–448.
35. Диэлектрическая релаксация в смешанном кристалле ADP–KDP в окрестности перехода в стеклоподобную фазу / С.А. Гриднев, Л.Н. Коротков, Л.А. Шувалов, Р.М. Федосюк // *Известия Академии наук СССР. Серия физическая*. –1991. –Т. 55.–№ 3. –С. 619–621.
36. Gridnev, S.A. Proton glass state in KDP–ADP mixed crystals / S.A. Gridnev, L.N. Korotkov, L.A.Shuvalov // *Ferroelectrics*. –1995. –V. 167. –P. 99–108.

37. Low-Temperature Magnetic Behavior of Perovskite Compounds $\text{PbFe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ and $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ / A. Falqui, N. Lampis, A. Geddo-Lehmann, G. Pinna // *The Journal of Physical Chemistry B*. –2005. –V.109. –P. 22967–22970.
38. Multiferroic ceramics $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ doped by Li / D. Bochenek, P. Kruk, R. Skulski, P. Wawrzala // *Journal of Electroceramics*. –2011. –V. 26. –P. 8–11.
39. Bochenek, D. Influence of admixtures on the properties of biferroic $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ ceramic / D. Bochenek, Z. Surowiak // *Physica Status Solidi (a)*. –2009. –V. 206. –P. 2857–2865.
40. Kassarian, M.P. Reduction of Losses in Lead-Iron Niobate Dielectric Ceramics / M.P. Kassarian, R.E. Newnham, J.V. Bibbers // *American Ceramic Society Bulletin*. –1985. –V. 64. –P. 1108–1111.
41. Fang, B. Charge Compensation Mechanism Decreases Dielectric Loss in Manganese-Doped $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ Ceramics / B. Fang, Y. Shan, H. Imoto // *Japanese Journal of Applied Physics*. –2004. –V. 43. –P. 2568.
42. Wójcik, K. Electrical Properties of Lead Iron Niobate PFN / K. Wójcik, K. Zieleniec, M. Milata // *Ferroelectrics*. –2003. –V. 289. –P. 107–120.
43. Raevski, I. P. Growth and Study of $\text{PbFe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ Single Crystals / I. P. Raevski, V. V. Eremkin, V. G. Smotrakov, M. A. Malitskaya, S. A. Bogatina, L. A. Shilkina. // *Crystallogr. Rep.* 2002. - V. 47. №6. - P. 1007-1011.
44. Антиферромагнитные свойства некоторых перовскитов / Г.А. Смоленский, В.М. Юдин, Е.С. Шер, Ю.Е. Столыпин // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. – 1962. – Т.43. – Вып.9. – С.877–880.
45. Nomura, S. Dielectric and magnetic properties of $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$ / S. Nomura, H. Takabayashi, T. Nakagawa // *Japanese Journal of Applied Physics*. –1968. –V.7. – P.600–604.
46. Микроэлектронографическое и рентгенографическое исследования атомных смещений в сегнетомагнетике $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ / Г.Л. Платонов, Л.А. Дробышев, Ю.Я. Томашпольский, Ю.Н. Веневцев // *Кристаллография*. – 1969. – Т.14. – №5. – С.800-803.

47. Ehses, K.H. Die Hochtemperaturphasen umwandlung en von $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ / K.H. Ehses, H. Schmid // Zeitschrift für Kristallographie. –1983.– V.162. –P.64–66.
48. Brunskill, I. H. The characterization of hightemperature solution-grown crystals of $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ / I.H. Brunskill, H. Schmid, P. Tissot // Ferroelectrics. –1981. –V.37. –P.547–550.
49. Phase transitions in disordered lead iron niobate: X-ray and synchrotron radiation diffraction experiments / W. Bonny, M. Bonin, Ph. Sciau, K.J. Schenk, G. Chapuis // Solid State Communication.– 1997.– V.102.– P.347–352.
50. Lampis, N. Rietveld refinements of the paraelectric and ferroelectric structures of $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ / N.Lampis, P.Sciau, A. Geddo Lehmann // Journal of Physics: Condensed Matter.– 1999.–V.11.– P. 3489–3500.
51. Mabud, S.A. X-ray and Neutron Diffraction Studies of Lead Iron Niobate Ceramics and Single Crystals / S.A.Mabud // PhaseTransitions.– 1984.– V.4.– P. 183-200.
52. Pavlenko, A.V. Invar effect in $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ ceramics / A.V. Pavlenko, L.A. Shilkina, L.A. Reznichenko // Crystallography Reports.– 2012.– V.57.– P.118–123.
53. Evidence for monoclinic crystals tructure and negative thermal expansion below magnetic transition temperature in $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ / S.P. Singh, D. Pandey, S. Yoon, S. Baik, N. Shin. // Applied Physics Letters.– 2007. –V.90. –Art.№ 242915 (3 p.).
54. Investigation of the structure of the relaxor ferroelectric $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ by neutron powder diffraction / A. Ivanov, R. Tellgren, H. Rundlof, N.W. Thomas, S.S. Ananta // Journal of Physics: Condensed Matter. –2000. –V.12. –P.2393–2400.
55. Дидковская, О. С. Структура и диэлектрические свойства твердых растворов в системе PbTiO_3 - $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ / О. С. Дидковская, В. В. Климов, Ю.Н. Веневцев // Известия Академии Наук СССР. Неорганические материалы.– 1967. – Т.3. – С. 1243-1248.

56. Sai Sunder, V.V.S.S.S. Thermal expansion studies in the lead iron niobate - lead titanate system /V.V.S.S.S. Sai Sunder, A.M. Umarji. // *Materials Research Bulletin*. –1995. –V.30. –P.427–434.
57. Ferroic transitions in the multiferroic $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ system and its phase diagram/ S. P.Singh, S.M. Yusuf, S. Yoon, S. Baik, N. Shin, D. Pandey // *Acta Materialia*.– 2010.– V.58. – P.5381–5392.
58. Synthesis and Crystal Structure of the Ordered Perovskite $\text{Pb}_2\text{FeSbO}_6$ / S.V. Misjul, M.S. Molokeev, N.M. Olekhovich, A.V. Pushkarev, Y.V. Radyush, I.P. Raevski, I.N. Safonov // *Journal of Siberian Federal University. Mathematics & Physics*. –2013. –V.6. –P.227–236.
59. Preparation and characterization of $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ relaxor ferroelectric /W.Z. Zhu, A. Kholkin, P.Q. Mantas, J.L. Baptista // *Journal of the European Ceramic Society*. –2000. –V. 20. –P. 2029–2034.
60. Ananta, S. Relationships between Sintering Conditions, Microstructure and Dielectric Properties of Lead Iron Niobate / S. Ananta, N.W. Thomas // *Journal of the European Ceramic Society*.–1999.–V.19.–P.1873-1881.
61. Phase transitions and ferroelectric properties of lead ferroniobate / I.P. Raevski, S.T. Kirillov, M.A. Malitskaya, V.P. Filippenko, S.M. Zaitsev, L.G. Kolomin // *Inorganic Materials*. –1988. –V.24. –P. 217–220.
62. Kania, A. X-Ray Photoelectron Spectroscopy, Magnetic and Dielectric Studies of $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ Single Crystals / A. Kania, E. Talik, M.Kruczek // *Ferroelectrics*.–2009. –V.391. –P. 114–121.
63. Samara, G.A. The relaxational properties of compositionally disordered ABO_3 perovskites / G.A. Samara // *Journal of Physics: Condensed Matter*.– 2003.– V.15.– P.R367–R411.
64. Гриднев, С.А. Введение в физику неупорядоченных полярных диэлектриков: учебное пособие / С.А. Гриднев, Л.Н. Коротков.– Воронеж: Воронеж. гос. техн. ун-т, 2003.– 199 с.
65. Cross, L.E. Relaxor ferroelectrics: / L.E. Cross // *Ferroelectrics*. –1987. –V.76. – P.241–267.

66. Cross, L.E. Relaxor ferroelectrics: An overview/ L.E. Cross // *Ferroelectrics*. –1994. –V.151.– P.305-320.
67. Ye, Z.-G. Relaxor ferroelectric complex perovskites: structure, properties and phase transitions / Z.-G. Ye // *Key Engineering Materials*.– 1998.– V.155-156.– P.81–122.
68. Лайнс, М. Сегнетоэлектрические и родственные им материалы / М. Лайнс, А. Гласс.– Москва: Мир, 1981.– 736с.
69. Завадский, Э. А. Метастабильные состояния в сегнетоэлектриках / Э. А. Завадский, В.М. Ищук.– Киев: Наукова думка, 1987. – 256 с.
70. Исупов, В.А. Физические явления в сегнетоэлектрических сложных перовскитах / В. А. Исупов // *Известия Академии Наук СССР. Серия физическая*. –1983. –Т.47.–№3.–С.559–585.
71. Исупов, В.А. Природа физических явлений в релаксорах/ В.А.Исупов // *Физика твердого тела*.– 2003. –Т.45.–№6. –С.1056–1060.
72. Glinchuk, M.D. Random field theory based model for ferroelectric relaxors / M.D. Glinchuk, R.A. Farhi // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 1996. –V.8.– P.6985–6996.
73. Pirc, R. Spherical random-bond–random-field model of relaxor ferroelectrics / R. Pirc, R. Blinc // *Physical Review B*.–1999. –V.60.–№19. – P.13470–13478.
74. Vugmeister, B.E. Dynamics of interacting clusters and dielectric response in relaxor ferroelectrics / B.E. Vugmeister, H. Rabitz// *Physical Review B*.–1998. –V.57.–P.7581–7585.
75. Vugmeister, B. E. Kinetics of electric-field-induced ferroelectric phase transitions in relaxor ferroelectrics / B.E. Vugmeister, H. Rabitz // *Physical Review*. –2001. –V.65B.–Art.№ 024111(4 pp).
76. Dilute ferroelectric in random electric field: phase transitions in $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ crystals / S.M. Emelyanov, F.I. Savenko, Yu.A. Trusov, V.I. Torgashev, P.N. Timonin. // *Phase Transitions*. –1993. –V.45.–P.251–270.

77. Colla, E.V. Dielectric properties of $(1-x)$ PMN- x PT single crystals for various electrical and thermal histories / E.V. Colla, N.K. Yushin, D. Viehland // Journal of Applied Physics. –1998. –V.83. –№6. –P. 3298 – 3304.
78. Смоленский, Г.А. Фазовые переходы в некоторых твердых растворах, обладающих сегнетоэлектрическими свойствами / Г.А. Смоленский, В.А. Исупов // Доклады Академии наук СССР.–1954.–Т.9.–№ 1.–С.653–654.
79. Смоленский, Г.А. Сегнетоэлектрические свойства твердых растворов станната–титаната бария / Г.А. Смоленский, В. А.Исупов // Журнал технической физики.–1954. –Т. 24.–№ 8. –С.1375–1386.
80. Смоленский, Г.А. Сегнетоэлектрические свойства твердых растворов цирконата бария в титанате бария / Г.А. Смоленский, Н.П. Тарутин, Н.П. Трудцин // Журнал технической физики.–1954. –Т. 24.–Вып. 9.–С.1584–1593.
81. Сегнетоэлектрики с размытым фазовым переходом / Г.А. Смоленский, В. А. Исупов, А. И. Аграновская, С. Н. Попов // Физика твердого тела.–1960. –Т. 2.–Вып.11.– С.2906–2918.
82. Ye, Z.-G. Optical, dielectric and polarization studies of the electric field – induced phase transition in $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3} \text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ [PMN] / Z.-G. Ye, H. Schmid // Ferroelectrics. –1993. –V.145.–P.83–108.
83. Исупов, В. А. К вопросу о причинах размытия фазового перехода и релаксационного характера диэлектрической поляризации в некоторых сегнетоэлектриках./В.А. Исупов// Физ. тв. тела.-1963.-Т.5. -С.187-193.
84. Исупов, В. А. Явления при постепенном размытии сегнетоэлектрического фазового перехода /В. А. Исупов // Физ. тв. тела. - 1992. - Т. 34. - С. 2025–2030.
85. Особенности размытия сегнетоэлектрического фазового перехода в твердых растворах ферровольфрамата-титаната свинца / И. П. Пронин, Т. Аязбаев, Н. В. Зайцева, Т. А. Шаплыгина, В. А. Исупов // Журнал технической физики. - 1997. - Т.67. - С.140-142.

86. Боков, А.А. Вклад пространственных неоднородностей композиционного порядка в размытие сегнетоэлектрического фазового перехода в кристаллах $\text{Pb}(\text{In}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ / А. А. Боков, М. А. Малицкая, И. П. Раевский, В. Ю. Шонов // Физ. тв. тела, -1990.- Т.32, № 8.- С.2488-2490.
87. Sommer, R. Polar metastability and an electric-field-induced phase transition in the disordered perovskite $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ / R. Sommer, N. K. Yushin, J. J. Van der Klink // Phys. Rev. B. – 1993. – V. 48. – P. 13230-13237.
88. Bokov, A.A. Giant Electrostriction and Stretched Exponential Electromechanical Relaxation in $0.65\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ – 0.35PbTiO_3 Crystals / A.A. Bokov, Z.-G. Ye // Journal of Applied Physics. –2002. –V.91. –P. 6656–6661.
89. Burns, G. Ferroelectrics with a glassy polarization phase / G. Burns, F. H. Dacol // Ferroelectrics. – 1990. – V. 104. –P. 25–35.
90. Broadband Dielectric Spectroscopy of 0.2PMN-0.4PSN-0.4PZN Relaxors Ceramics / J. Banys, J. Macutkevicius, A. Brilingas, J. Grigas, K. Bormanis, A. Sternberg // Materials Science. –2005. –V. 11.–P.3–8.
91. Glass, A. M. Investigation of the electrical properties of $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$ with special reference to pyroelectric detection / A. M. Glass // J. Appl. Phys. –1969. –V.40.–P.4699–4713.
92. Кузьминов, Ю.С. Сегнетоэлектрические кристаллы для управления лазерным излучением. /Ю.С. Кузьминов //М.: Наука. -1982.–400 с.
93. Ravez, J. Some solid state chemistry aspects of lead-free relaxor ferroelectrics / J. Ravez, A. Simon // Journal of Solid State Chemistry. –2001. – V.162. – P.260–265.
94. Shvartsman V. V. Lead-free relaxor ferroelectrics / V. V.Shvartsman, D. C. Lupascu, D. J. Green // Journal of the American Ceramic Society. –2012. – V.95. –P.1–26.
95. Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications, Third Edition / J.R. Macdonald, W.B. Johnson, I.D. Raistrick [et al.]; Editor(s): E. Barsoukov, J. R. Macdonald .– New York: John Wiley & Sons, 2018.– 560 p.– ISBN 978-1-119-33318-3

96. Glassy polarization behavior of relaxor ferroelectrics / D. Viehland, J. F. Li, S.J. Jang, L.E. Cross // *Physical Review B*. –1991. –V.46. –P.8013–8017.
97. Uchino, K. Critical exponents of the dielectric constants in diffused-phase-transition crystals / Uchino K., Nomura S. // *Ferroelectrics*. – 1982. –V. 44. – P. 55–61.
98. Bokov, A. A. Quasi-ferroelectric state in $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ relaxor: dielectric spectroscopy evidence / A. A. Bokov, M. Maglione, Z.-G. Ye. // *Journal of Physics: Condensed Matter*. –2007. –V. 19. – Art.№ 092001 (10 p.).
99. Bokov, A. A. Dielectric relaxation in relaxor ferroelectrics / A. A. Bokov, Z.-G. Ye. // *J. Adv. Dielectrics*. –2012.–V.2. –Art.№ 1241010 (24 p.).
100. Lei, C. Ferroelectric to relaxor crossover and dielectric phase diagram in the BaTiO_3 – BaSnO_3 system / C. Lei, A. A. Bokov, Z.-G. Ye. // *Journal of Applied Physics*. –2007. –V.101. –Art.№ 084105 (9 p.).
101. Spontaneous Phase Transition from Relaxor to Macrodomain Ferroelectric State in Single-Crystal $\text{PbSc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ – $\text{BaSc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ Solid Solutions / I. P. Raevski, V. V. Eremkin, V. G. Smotrakov, E. S. Gagarina, M. A. Malitskaya // *Phys. Solid State*. –2000. –V. 42. –P. 161–164.
102. Bormanis, K. Dielectric properties at phase transitions in $\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ and $\text{PbIn}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ subject to thermal treatment / K. Bormanis, M. Dambekalne, E. Gerdes // *Ferroelectrics*. – 1992. –V. 131. –P. 201-205.
103. Martirena, H. T. Grain-size effects on properties of some ferroelectric ceramics / H. T. Martirena, J. C. Burfoot // *Journal of Physics C: Solid State Physics*. –1974. –V. 7. – P. 3182–3192.
104. Santos, A. Phenomenological description of the diffuse phase transition in ferroelectrics / I.A. Santos, J.A. Eiras // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2001. –V.13. –P.11733–11740.
105. Local polar configurations in lead magnesium niobate relaxors / D. Viehland, S. J. Jang, L. E. Cross, M. Wuttig // *Journal of Applied Physics*. –1991. – V.69. –P. 414–419.
106. Effect of Li_2CO_3 modification on formation of ferroelectric properties

of $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ ceramic targets and thin films prepared by RF cathode sputtering / A.A. Pavelko, A.V. Pavlenko, M.A. Bunin, L.A. Shilkina, I.A. Verbenko // *Journal of Alloys and Compounds*. –2020. –V. 836. –Art.№ 155371 (9 p.).

107. Electric properties in the range of ferroelectric phase transitions in $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ crystals and ceramics / I.P. Rayevsky, A.A. Bokov, A.S. Bogatin, S.M. Emelyanov, M.A. Malitskaya, O.I. Prokopalo // *Ferroelectrics*. –1992. –V. 126. –P. 191–196.

108. Effect of Lithium Carbonate on the Ferroelectric Properties of Lead Ferroniobate Ceramics / N.A. Boldyrev, A.V. Pavlenko, L.A. Reznichenko, I. A. Verbenko, G. M. Konstantinov, L.A. Shilkina // *Inorganic Materials*. –2016. –V. 52. –P. 76–82.

109. Dielectric abnormalities of complex perovskite ceramics over broad temperature and frequency range / Z. Wang, X. M. Chen, L. Ni, and X. Q. Liu // *Applied Physics Letters*. –2007. –V. 90. –Art.№ 022904 (3 p.).

110. Glinchuk, M. D. Relaxor ferroelectrics: from Cross superparaelectric model to random field theory / M. D. Glinchuk // *British Ceramic Transactions*. –2004. –P. 103. –P. 76–82.

111. Bast, U. The influence of the Ti-rich secondary phase $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ on the reduction behavior of undoped barium titanate ceramics / U. Bast, G. Tomandl, L. Hanke // *Silicates Industriels*. –1984. –V. 9. –P. 191–195.

112. Geddo-Lehmann, A. Ferroelastic symmetry changes in the perovskite $\text{PbFe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ / A. Geddo-Lehmann, P. Sciau // *Journal of Physics: Condensed Matter*. –1999. –V. 11. –P. 1235–1245.

113. Magnetic and magnetoelectric properties of nickel ferrite - lead iron niobate relaxor composites / P. Guzdek, M. Sikora, L. Gora, C. Z. Kapusta // *Journal of the European Ceramic Society*. –2012. –V. 32. –P. 2007–2011.

114. Sinclair, D. C. $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: One-step internal barrier layer capacitor / D. C. Sinclair, T. B. Adams; F. D. Morrison, A. R. West // *Applied Physics Letters*. –2002. –V. 80. –P. 2153–2155.

115. Ye, Z.-G. Relaxor ferroelectric $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$: Properties and

present understanding / Z.-G. Ye // *Ferroelectrics*. –V.184. –P. 193–208.

116. Vugmeister, B. E. Kinetics of electric-field-induced ferroelectric phase transitions in relaxor ferroelectrics / B.E. Vugmeister, H. Rabitz // *Physical Review B*. –2001. –V.65. –Art.№ 024111 (4 p.).

117. Барьяхтар, В. Г. Эффекты неоднородной стрикции в образцах конечных размеров / В. Г. Барьяхтар, И. М. Витебский, Д. А. Яблонский // *Физика твердого тела*. –1985. – Т. 27. – С. 1452–1459.

118. Villain, J. Nonequilibrium "Critical" Exponents in the Random-Field Ising Model / J. Villain // *Physical Review Letters*. –1984. –V. 52. –P.1543–1546.

119. Glassy freezing in relaxor ferroelectric lead magnesium niobate / A. Levstik, Z. Kutnjak, C. Filipic, R. Pirc // *Physical Review B*. –1998.–V. 57. –P. 11204–11204.

120. Field induced kinetic ferroelectric phase transition in lead magnoniobate / E. V. Colla, E. Yu. Koroleva, N. M. Okuneva, S. B. Vakhrushev // *Ferroelectrics*. –1996. –V.184. –P. 209 – 215.

121. Long-time relaxation of the dielectric response in leadmagnoniobate / E.V. Colla, E.Yu. Koroleva, N.M. Okuneva, S.B.Vakhrushev // *Physical Review Letters*.–1995. –V.4. –P. 1681–1684.

122. Tagantsev, A.K. Mechanism of polarization response in the ergodic phase of a relaxor ferroelectric. / A.K. Tagantsev, A.E. Glazunov // *Physical Review B*. –1998.–V. 57.–№ 1.–P. 18–21.

123. Dilute ferroelectric in random electric field: phase transitions in $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ crystals. / S.M. Emelyanov, F.I.Savenko, Yu. A.Trusov, V.I.Torgashev, P.N.Timonin. // *PhaseTransitions*. –1993. –V.45.–P.251–270.

124. Структурные превращения в монокристаллах $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_3$ в электрическом поле. / И.Н. Захарченко, О.А. Бунина, П.Н. Тимонин, В.П. Сахненко // *Кристаллография*.–2000.–Т.45.–№6.–С.1043–1049.

125. Direct observation of the formation of polar nanoregions in $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ using neutron pair distribution function analysis / I.-K. Jeong, T. W.

Darling, J. K. Lee, Th. Proffen, R. H. Heffner, J. S. Park, K. S. Hong, W. Dmowski, and T. Egami // *Physical Review Letters*. –2005. –V. 94. –Art.№ 147602 (4p.).

126. Pirc, R. Nonlinear dielectric response of relaxor ferroelectrics / R. Pirc, R. Blinc, Z. Kutnjak // *Physical Review B*. –2002. –V. 65. –Art.№ 214101 (7 p.).

127. Ferroelectric Materials for Microwave Tunable Applications / A.K. Tagantsev, V.O. Sherman, K.F. Astafiev, J. Venkatesh, N. Setter // *Journal of Electroceramics*. –2003. –V. 11. –P. 5–66.

128. Ferroelectric-dielectric tunable composites / V. O. Sherman, A.K. Tagantsev, N. Setter, D. Iddles, T. Price // *Journal of Applied Physics*. –2006. –V. 99. –Art.№ 074104 (10 p.).

129. Ke, S. Giant low frequency dielectric tunability in high-k $\text{Ba}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ ceramics at room temperature / S. Ke, H. Huang // *Journal of Applied Physics*. –2010. –V. 108. –Art.№ 064104 (6 pp.).

130. Maiti, T. Electric field dependent dielectric properties and high tunability of $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ relaxor ferroelectrics / T. Maiti, R. Guo, A. S. Bhalla // *Applied Physics Letters*. –2006. –V. 89. –Art.№ 122909 (3 p.).

131. Talanov, M. V. Dielectric tunability of relaxor-based ceramics / M. V. Talanov // *Ferroelectrics*. –2022. –V. 590. –P. 81–88.

132. К вопросу о сосуществовании сегнетоэлектрического и ферромагнитного состояний / Г.А. Смоленский, В.А. Исупов, Н.Н. Крайник, А.И. Аграновская // *Известия Академии Наук СССР. Серия физическая*. –1961. –Т. 25. –С. 1333–1339.

133. Uchino, K. Dielectric and magnetic properties in the solid solution system $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Co}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$ / K.Uchino, S.Nomura // *Ferroelectrics*. – 1977. –V.17. –P. 505–510.

134. Авторское свидетельство СССР № 1584203, МПК В02С 17/08 (1990.01) Планетарная мельница № 4264434/33: заявл. 18.06.87 : опубл. 15.11.1994 / Аввакумов Е. Г., Поткин А. Р., Березняк В. М.; заявитель: Институт химии твердого тела и переработки минерального сырья СО АН СССР .– бс.– ил.– Текст: непосредственный

135. Rapid and direct synthesis of complex perovskite oxides through a highly energetic planetary milling / G.-J. Lee, E.-K. Park, S.-A. Yang, J.-Ju. Park, S.-D. Bu, M.-K. Lee // *Scientific Reports*. –2017. –V. 7.–Art. 46241 (11p.).

136. Mechanochemical Synthesis of Lead Magnesium Niobate Ceramics in Iron Media / Z. Branković, G. Branković, V. Vukotić, R. Tararam, J. A. Varela // *Metallurgical and Materials Transactions A*. –2008. –V. 39. –P. 875–879.

137. Yasuda, N. Dielectric properties of perovskite lead indium niobate and tantalate prepared by fast firing technique / N. Yasuda, H. Inagaki, S. Imamura // *Japanese Journal of Applied Physics*. –1992. –V. 31. –P. L574–L575.

138. Антисегнетоэлектрические и сегнетоэлектрические свойства некоторых твердых растворов, содержащих Pb_2MgWO_6 / Г.А. Смоленский, В. А. Исупов, Н.Н. Крайник, А. И. Аграновская // *Физика твердого тела*. – 1960. –Т. 2. –С. 70–72.

139. Малышкина, О.В. Пространственное распределение поляризации и пироэлектрический эффект в сегнетоактивных материалах: специальность 01.04.07: «Физика конденсированного состояния»: автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора физико-математических наук / Малышкина, Ольга Витальевна; Тверской государственный университет.– Тверь, 2009.– 32с.– Библиогр.: с.27-32.– Место защиты: Воронежский государственный университет.– Текст: непосредственный.

140. Development of ferroelectric order in relaxor $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.15$) / Z. G. Ye, Y. Bing, J. Gao, A. A. Bokov, P. Stephens, B. Noheda, G. Shirane // *Physical Review B*. –2003. –V.67.–Art.№ 104104(9p.).

141. Noheda, B. Phase diagram of the ferroelectric relaxor $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ / B. Noheda, D.E.Cox, G. Shirane // *Physical Review B*. – 2002. –V.66. –Art.№ 054104 (10p.).

142. An elastic and dielectric characterization of $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.50}\text{Nb}_{0.50})\text{O}_3$ multiferroic / J. A. Eiras, B. M. Fraygola, M. H. Lente, N. Frizon, D. Garsia // *Ferroelectrics*. –2009. –V. 380. –№1–2. –P. 69–72.

143. Nature of magnetoelectric coupling in multiferroic $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$

ceramics / M.H. Lente, J.D.S. Guerra, G.K.S. deSouza, B.M. Frygola, C.F.V. Raigoza, D. Garcia, J.A. Eiras // *Physical Review B*. –2008. –V.78. –Art.№ 054109(6p.).

144. Spin-lattice coupling in multiferroic $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ thin films / W. Peng, N. Lemee, M. Karkut, B. Dkhil, V. Shvartsman, P. Borisov, W. Kleemann, J. Holc, M. Kosec, R. Blinc // *Applied Physics Letters*. –2009. – V. 94.–Art.№ 012509(7 p.).

145. Ferroic transitions in the multiferroic $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ system and its phase diagram / S.P. Singh, S.M. Yusuf, S. Yoon, S.Baik, N. Shin, D. Pandey // *Acta Materials*. –2010. –V.58. –P.5381–5392.

146. Magnetoelectric coupling in ferroelectromagnet $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ single crystals / Y. Yang, Y.-M. Liu, H. B. Huang, W.Q. Zou, P. Bao, Z.G. Liu // *Physical Review B*. –2004. –V.70. –Art.№ 132101 (4 p.).

147. Characterisation of some magnetic and magnetoelectric properties of ferroelectric $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ / B. Howes, M. Pelizzone, P. Fischer, C. Tabaresmunoz, J.-P. Rivera, H. Schmid // *Ferroelectrics*. –1984. –V. 54. –P. 317-320.

148. Watanabe, T. Magnetoelectric effect and low temperature transition of $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ single crystal / T. Watanabe, K. Kohn // *Phase Transitions*. –1989. – V.15. –P.57–68.

149. Pertsev, N.A. Effect of mechanical boundary conditions on phase diagrams of epitaxial ferroelectric thin films. / N.A. Pertsev, A.G. Zembilgotov, A.K. Tagantsev // *Physical Review Letters*. –1998. –V. 80. – P. 1988–1991.

150. Morozovska, A.N. Ferro-electricity enhancement in confined nanorods: direct variational method / A.N. Morozovska, E.A. Eliseev, M.D. Glinchuk // *Physical Review B*. – 2006. –V. 73. –Art.№ 214106(7p.).

151. Morozovska, A.N. Size effects and depolarization field influence on the phase diagrams of cylindrical ferroelectric nanoparticles / A.N. Morozovska, E.A. Eliseev, M.D. Glinchuk // *Physica B: Condensed Matter*. –2007. –V. 387. –P. 358–366.

152. Bokov, A. A. Diffuse phase transition in $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ -based solid solutions / A. A. Bokov, L. A. Shpak, I. P. Rayevsky // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*.—1993. —V. 54.—P. 495–498.

153. Pyatakov, A.P. Magnetolectric and multiferroic media. / A.P. Pyatakov, A.K. Zvezdin // *Physics-Uspekhi*. —2012. —V.55. —P. 557–581.

154. Glinchuk, M.D. Novel room temperature multiferroics on the base of singlephase nanostructured perovskites / M.D. Glinchuk, E. A. Eliseev, A. N. Morozovska // *Journal of Applied Physics*. —2014. —V.116. —Art.054101(10 p.).

155. Боков, В.А. Сегнетоэлектрики-антиферромагнетики. / В.А. Боков, И.Е.Мыльникова, Г.А.Смоленский // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*.—1962.—Т.42.—№.2.—С.643-646.

156. Gui, H. Dynamics of the freezing process in relaxor ferroelectrics/ H. Gui, B. Gu, X. Zhang // *Physical Review B*.—1995. —V. 53.—P.3135–3142.

157. Imry, Y. Random-field instability of the ordered state of continuous symmetry / Y. Imry, S. K. Ma // *Physical Review Letters*. —1975. —V. 35. —P.1399–1401.

158. Vikhnin, V. S. Ordering mechanism and dynamics of relaxor ferroelectrics / V.S. Vikhnin, R. Blinc, R. Pirc // *Ferroelectrics*. —2000. —V. 240. —P.1621–1628.

159. Effect of a bias field on the dielectric properties of $0.69\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - 0.31PbTiO_3 single crystals with different orientations. / X. Zhao, J. Wang, H.I. Chan, C.I. Choy, H. Luo // *Journal of Physics: Condensed Matter*. —2003. —V.15, —P. 6899–6908.

160. Triple-like hysteresis loop and microdomain-macrodomain transformation in the relaxor-based $0.76\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - 0.24PbTiO_3 single crystal/ X. Zhao, J. Wang, Z. Peng, H.I.W. Chan, C.I. Choy, H. Luo // *Materials Research Bulletin*.—2004. —V. 39.—P.223–230.

161. Giniewicz, J. R. Pyroelectric response and depolarization behavior of $(1-x)\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ - $(x)\text{PbTiO}_3$ materials / J.R. Giniewicz, A.S. Bhalla, L.E. Cross // *Ferroelectrics*. - 1991. - V. 118. - P. 157-164.

162. Сегнетоэлектрики-релаксоры как материалы для ИК фотоприемников / С.Е. Александров, Г.А. Гаврилов, А.А. Капралов, Е.П. Смирнова, Г.Ю. Сотникова, А.В. Сотников // ЖТФ. - 2004. - Т. 74. - С. 72-76.

163. Смирнова, Е. П. Пироэлектрические и упругие свойства в области фазового перехода в твердых растворах на основе магнониобата свинца и титаната бария / Е.П. Смирнова, А.В. Сотников // ФТТ. - 2006 - Т. 48. - С. 95-98.

164. Reversible pyroelectric response in $\text{Pb}_{0.955}\text{La}_{0.03}(\text{Zr}_{0.42}\text{Sn}_{0.40}\text{Ti}_{0.18})\text{O}_3$ ceramics near its phase transition / H. Zhang, X. Chen, F. Cao, G. Wang, X. Dong, Y. Gu, Y. Liu // Appl. Phys. Lett. - 2009. - V. 94. - Art. № 252902 (3p.).

165. Enhanced pyroelectric properties of $\text{Pb}_{0.3}\text{Ca}_{0.15}\text{Sr}_{0.55}\text{TiO}_3$ ceramic with first-order dominated phase transition under low bias field / L Han, S Guo, S Yan, F. Cao, W. Guo, C. Yao, G. Wang // Appl. Phys. Lett. - 2017. - V.110. - Art. № 102905 (3p.).

166. Ferroelectric and relaxor properties of $\text{Pb}(\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$: Influence of pressure and biasing electric field / E. L. Venturini, R. K. Grubbs, G. A. Samara, Y. Bing, Z-G. Ye // Phys. Rev. B. - 2006. - V. 74. - Art. № 064108 (9 p.).

167. Chu, F. Investigation of relaxors that transform spontaneously into ferroelectrics / F. Chu, I. M. Reaney, N. Setter // Ferroelectrics. - 1994. - V. 151. - P. 343-348.

168. Dutta, A. Structural and dielectric properties of $\text{A}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ [A= Ba, Sr, Ca] / A. Dutta, T. P. Sinha // Mater. Res. Bull. - 2011. - V. 46. - P. 518-524.

169. Effect of Sintering Atmosphere on Microstructure and Dielectric Properties of $\text{Sr}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ Ceramics / Z. Wang, C. Wang, Y. Wen, L. Zhang // Ferroelectrics/ - 2016. - V. 492. - P. 126-133.

170. Maglione, M. Dielectric and polarization experiments in high loss dielectrics: A word of caution / M. Maglione, M. A. Subramanian // Appl. Phys. Lett. 2008. - V. 93. - Art. № 032902 (3pp).

171. Dul'kin, E. Characteristic temperatures of $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ ferroelectrics crystals seen via acoustic emission / E. Dul'kin, A. Kania, M. Roth // *Materials Research Express*. 2014. - V. 1. - Art. № 016105 (7 p.).

172. Intermediate temperature scale $T^*_$ in lead-based relaxor systems / B. Dkhil, P. Gemeiner, A. Al-Barakaty, L. Bellaiche, E. Dul'kin, E. Mojaev, and M. Roth // *Phys. Rev. B*. 2009. - V.80. - Art. № 064103. (6p.).

173. Effect of chemically ordered regions on the acoustic behaviors in $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ studied by Brillouin scattering / J. H. Ko, T. H. Kim, S. Kojima, X. Long, A. A. Bokov, Z. G. Ye // *J. Appl. Phys.* 2010. - V. 107. - Art. № 054108. (4p.).

174. Toulouse, J. The three characteristic temperatures of relaxor dynamics and their meaning / J. Toulouse // *Ferroelectrics*. - 2008. - V. 369. - P. 203-213.

175. Butcher, J. Ferroelectricity in the system $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Ba}_x(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ / J. Butcher, N. W. Thomas // *J. Phys. Chem. Solids* – 1991. – V. 52. – P. 595–601.

Приложение А. Список публикаций автора
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. Olekhovich, 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. Olekhnovich, 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 $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3\text{-PbMO}_3$ (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 $\text{PbFe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ solid solution ceramics / I. P. Raevski, V. V. Titov, M. A. Malitskaya, E.V. Eremin, S. P. Kubrin, A.V. Blazhevich, H. Chen, C.-C. Chou, **S. I. Raevskaya**, I. N. Zakharchenko, D. A. Sarychev, S. I. Shevtsova. // 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. Olekhovich, 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 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ 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 NaNbO₃ 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, and I. 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 BaTiO₃ 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 PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O₃: 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 PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O₃ / 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 $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ Ceramics From the Morphotropic Phase Boundary Compositional Range / E.I. Sitalo, I.P. Raevski, A.G. Lutokhin, A.V. Blazhevich, S.P. Kubrin, **S.I. Raevskaya**, Yu.N. Zakharov, M.A. Malitskaya, V.V. Titov, I.N. Zakharchenko // IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control. – 2011. – 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 NaNbO_3 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. ^{93}Nb NMR and Fe^{3+} EPR study of local magnetic properties of magnetoelectric $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ / 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 $(1 - X)\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3\text{-xPbTiO}_3$ ferroelectric ceramics solid solutions on the PbTiO_3 content in a compositional range of $0 \leq x \leq 0.08$ / A. A. Pavelko, A.G. Lutokhin, **S. I. Raevskaya**, 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 $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ -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 $\text{Pb}_{1-x}\text{A}_x\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ (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 $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ - PbTiO_3 and $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ - PbTiO_3 solid solution ceramics / Y. N. Zakharov, **S. I. Raevskaya**, A. G.Lutokhin, V. V. Titov, I.P. Raevski, V. G. Smotrakov, V.V. Eremkin, A.S.Emelyanov, A. A.Pavelko // *Ferroelectrics*. – 2010. – Vol. 399, № 1. – P. 20-26. – Режим доступа: <https://doi.org/10.1080/00150193.2010.489850> (дата обращения 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, 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 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 $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ 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 $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ 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 $\text{NaNbO}_3\text{:Gd}$ 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. NaNbO₃-based relaxor/ I.P. Raevski, L.A. Reznitchenko, 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 Pb_{0.94}Ba_{0.06}Sc_{0.5}Nb_{0.5}O₃ 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).

A87. Chemical ordering and magnetic phase transitions in multiferroic BiFeO₃-AFe_{1/2}Sb_{1/2}O₃(A-Pb, Sr) solid solutions fabricated by a high-pressure synthesis/ **S. I. Raevskaya**, N. M. Olekhovich, A. V. Pushkarev, Y. V. Radyush, S. P. Kubrin, V. V. Titov, E. A. Artseva, I. P. Raevski, I. N. Zakharchenko, C-C.

Chou, M. A. Malitskaya // Journal of Advanced Dielectrics. – 2022. – Vol. 12, № 1. – Art. No2160011. – Режим доступа: <https://doi.org/10.1142/S2010135X21600110> (дата обращения 20.03.2023). Q3 (SJR)

A88. Studies of magnetic and ferroelectric phase transitions in BiFeO₃-NaNbO₃ solid solution ceramics/ I. P. Raevski, S. P. Kubrin, J.-L. Dellis, **S. I. Raevskaya**, D. A. Sarychev, V. G. Smotrakov, V. V. Eremkin, M. A. Sereckina // Ferroelectrics. – 2008. – Vol. 371, № 1. – P. 113-118. – Режим доступа: <https://doi.org/10.1080/00150190802397767> (дата обращения 20.03.2023). Q4 (SJR).

Патенты

A89. 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).

A90. Патент № 2736947 С1 Российская Федерация, МПК С01В 13/14. Способ получения монофазного PbIn_{1/2}Ta_{1/2}O₃ 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).

Приложение Б

ПЕРЕЧЕНЬ ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

СЭ - сегнетоэлектрик

ПЭ – параэлектрик

ТР – твердый раствор

ФП – фазовый переход

РСФП – размытый сегнетоэлектрический фазовый переход

ФППБ – фазовый переход порядок-беспорядок

МА – механоактивация

МЭ – магнитоэлектрический

ФМ - ферромагнитный

АФМ – антиферромагнитный

ЦТС (PZT) - цирконат - титанат свинца

PFN – феррониобат свинца $PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$

PFS – ферростибиат свинца $PbFe_{1/2}Sb_{1/2}O_3$

PFT – ферротанталат свинца $PbFe_{1/2}Ta_{1/2}O_3$

PFW – ферровольфрамат свинца $PbFe_{2/3}W_{1/3}O_3$

PMN – феррониобат свинца $PbMg_{2/3}Nb_{1/3}O_3$

PIN – индониобат свинца $PbIn_{1/2}Nb_{1/2}O_3$

PIT – индотанталат свинца $PbIn_{1/2}Ta_{1/2}O_3$

PSN – скандониобат свинца $PbSc_{1/2}Nb_{1/2}O_3$

PST – скандотанталат свинца $PbSc_{1/2}Ta_{1/2}O_3$

SBN – ниобат бария-стронция $Sr_{1-x}Ba_xNb_2O_6$

АСЭ – антисегнетоэлектрик

К – кубическая фаза

T_S - температура спекания

T_C – температура Кюри

T_N – температура Нееля

T_{VF} – температура Фогеля-Фулчера

E – напряженность электрического поля

H – напряженность магнитного поля

$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ – диэлектрическая проницаемость поляризованных образцов

ϵ' – действительная часть диэлектрической проницаемости

ϵ'' – мнимая часть диэлектрической проницаемости

χ' – действительная часть магнитной восприимчивости

χ'' – мнимая часть магнитной восприимчивости

K_p – коэффициент электромеханической связи планарной моды колебаний

d_{ij} – пьезомодуль

$\text{tg}\delta$ - тангенс угла диэлектрических потерь

S - параметр дальнего порядка

FN- нагрев под полем

FC-охлаждение под полем

FNaFC - нагрев под полем после охлаждения под полем