На правах рукописи

ПАВЕЛКО Алексей Александрович

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

Специальность 1.3.8. Физика конденсированного состояния

Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора физико-математических наук

Ростов-на-Дону 2023

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

Научный консультант:	доктор физико-математических наук, профессор Резниченко Лариса Андреевна (Южный федеральный университет, НИИ физики, отдел интеллектуальных материалов и нанотехнологий, заведующий)	
	доктор физико-математических наук, профессор Коротков Леонид Николаевич	
Официальные оппоненты:	(Воронежский государственный технический университет, кафедра твердотельной электроники, профессор)	
	доктор физико-математических наук, профессор Коледов Виктор Викторович (Институт радиотехники и электроники имени В .А. Котельникова Российской академии наук, лаборатория магнитных явлений в микроэлектронике, ведущий научный сотрудник)	
	доктор физико-математических наук, профессор Захвалинский Василий Сергеевич (Белгородский государственный национальный исследовательский университет, научно-исследовательская лаборатория фотоники и материалов терагерцовой электроники, руководитель)	

Защита диссертации состоится 13 декабря 2023 года в 15:00 часов на заседании диссертационного совета ЮФУ801.01.06 по физико-математическим наукам (специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния и 1.3.20. Кристаллография, физика кристаллов) в здании Научно-исследовательского института физики Южного федерального университета по адресу: г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194, ауд. 411.

С диссертацией можно ознакомиться в Зональной научной библиотеке имени Ю. А. Жданова Южного федерального университета по адресу: Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 21Ж и на официальном сайте Южного федерального университета: https://hub.sfedu.ru/diss/show/1319048.

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

Автореферат разослан

____октября 2023 года

Ученый секретарь диссертационного совета ЮФУ801.01.06

при НИИ физики ЮФУ

Гегузина Галина Александровна

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

В последнее десятилетие наблюдается новая волна интереса К фундаментальным исследованиям СЭР [3-5], что связано как с развитием методов экспериментального и теоретического анализа [6-9], установлением новых рекордных значений макроскопических свойств [10, 11], так и с новыми перспективами практического применения СЭР в качестве электрокалорических охлаждающих элементов, В устройствах накопления энергии, В магнитоэлектрических композитных интерфейсах и др. [12-21]. Особый интерес вызывает свойственное исследователей подобным материалам усиление пьезооткликов, что оказывается [21] особенно важным, например, при создании бессвинцовых сегнетопьезоэлектрических материалов и устройств на их основе.

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

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

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

Для достижения цели необходимо решить следующие задачи:

✓ изготовить экспериментальные образцы выбранных перовскитовых соединений и твердых растворов с варьируемым концентрационным шагом, осуществляя постадийную оптимизацию регламентов их синтеза и спекания, используя базовые компоненты, проявляющие различный характер СЭ поведения;

✓ осуществить программно-аппаратную реализацию методов исследования и обработки экспериментальных данных, в том числе, позволяющих выделить вклад локальных пьезоактивных кластеров и установить особенности эволюции полярных состояний в различных СЭ материалах;

 \checkmark провести комплексные исследования кристаллической структуры, зеренного строения, электрофизических (электрических, диэлектрических, пьезоэлектрических и пироэлектрических) свойств, релаксационных явлений и пьезоэлектрической индуцированной активности В указанных объектах (10...1000) K, частот исследования В широких интервалах температур измерительного (10⁰...10⁷) Гц и напряжённостей постоянного смещающего электрического поля в области слабых (до 40В/см) и сильных (до 30 кВ/см) полей;

✓ при исследовании диэлектрических свойств объектов осуществить комплексную оценку параметров размытия СЭ фазового перехода (ФП) на основе известных подходов и авторской методики;

✓ установить закономерности индуцирования пьезорезонансных откликов, особенности переключения поляризации и их связь с формированием метастабильных полярных состояний, в том числе, в областях субкоэрцитивных электрических полей; построить обобщенные x,T,E-диаграммы, выделить области, характеризующиеся различными релаксационными и резонансными откликами в модельных СЭР;

✓ установить корреляционные связи «химический состав – фазовый состав – макроскопические свойства – перспективы применения» в изученных сегнетоэлектрически активных средах;

✓ разработать новые высокоэффективные пьезоэлектрически активные материалы с целевыми параметрами, пригодные для практических применений в различных отраслях техники.

Объекты исследования:

✓ PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O₃: чистый (PFN) и модифицированный Li₂CO₃ (PFNL) в количестве (1...3) масс. % сверх стехиометрии;

✓ (1-*x*)PbZrO₃-*x*PbTiO₃ (PZT), где $0 \le x \le 0.36$ и $\Delta x = 0.01$;

✓ (1-*x*)PbNb_{2/3}Mg_{1/3}O₃-*x*PbTiO₃ (PMN-PT), где 0 ≤ *x* ≤ 0.50 и $\Delta x = 0.01$,

✓ (1-*x*)BiFeO₃-*x*AFeO₃, где A = Lu, Yb, Tm, Er, Ho, Dy, Tb, La или Nd; где 0 ≤ *x* ≤ 0.20 и $\Delta x = 0.05$,

✓ 0.98(*x*PbTiO₃-*y*PbZrO₃-*z*PbNb_{2/3}Mg_{1/3}O₃)-0.02PbGeO₃ (PMN-PZT): I paspes: 0.37 ≤ *x* ≤ 0.57, *y* = 1-*x*-*z*, *z* = 0.05 μ Δ*x* = 0.005...0.01; II paspes: 0.30 ≤ *x* ≤ 0.55, *y* = 1-*x*-*z*, *z* = 0.10 μ Δ*x* = 0.01; III paspes: 0.11 ≤ *x* ≤ 0.50, *y* = 0.05, *z* = 1-*x*-*y* μ Δ*x* = 0.01; IV paspes: 0.11 ≤ *x* ≤ 0.50, *y* = 0.10, *z* = 1-*x*-*y* μ Δ*x* = 0.01 *u* V paspes: 0.23 ≤ *x* ≤ 0.52, *y* = *z* = (1-*x*)/2 μ Δ*x* = 0.01.

Научная новизна: впервые

осуществлена программно-аппаратная реализация метода резонансной пьезоэлектрической импеданс-спектроскопии, в том числе, в условиях циклического воздействия постоянных электрических субкоэрцитивных полей, с помощью которого проведены исследования динамики локальных полярных пьезоактивных областей в керамических образцах модельной системы PMN-PT и ряда других сегнетоэлектрически активных сред в широких интервалах температур и концентраций компонентов, применяя протоколы «охлаждение в поле», «нагрев в поле» и «охлаждение в поле – нагрев без поля».

выявлены особенности переключения поляризации в керамике PMN-PT по данным измерений пьезорезонансного отклика в диапазоне значений смещающего электрического поля (E) ±40 В/мм при различных температурах (T).

✓ уточнена фазовая *E*,*T*-диаграмма (ФД) керамики PMN в области субкритических электрических полей, при этом установлена граница, разделяющая области существования различных полярных состояний, отличающихся различным характером проявления пьезоэлектрического отклика.

✓ подтверждено наличие релаксороподобных свойств (смещения максимумов в область высоких температур при повышении частоты измерительного сигнала, соответствующего закону Фогеля–Фулчера) в ряде СЭ материалов (PFN, PFNL; 0.55PMN-0.45PT), благодаря разработанному программному подходу к определению температур максимумов диэлектрической проницаемости,

 установлено существование в керамике PFN и PFNL пьезоэлектрически активных кластеров, присутствие которых значительно увеличивает температуру, при которой происходит полная деполяризация образца.

✓ построены концентрационные фазовые диаграммы (при комнатной температуре) двух разрезов многокомпонентной системы керамических TP 0.98(*x*PbTiO₃- *y*PbZrO₃- *z*PbNb_{2/3}Mg_{1/3}O₃) – 0.02PbGeO₃, на которых локализованы области, отличающиеся фазовым составом.

✓ по результатам детальных высокотемпературных измерений частоты пьезоэлектрического резонанса радиальной моды колебаний поляризованных образцов (f_r), подкрепленных рентгеноструктурными исследованиями, уточнены границы фазовых состояний (ФС) и областей их сосуществования (ОСФС), а также и линия $R3c \rightarrow R3m$ ФП в керамических образцах ТР ромбоэдрической области системы Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O₃ при 0.07 < $x \le 0.36$: В интервале 0.08 ≤ $x \le 0.12$ по экспериментально обнаруженным высокотемпературным аномалиям зависимостей $f_r(T)$ на фазовой x,T-диаграмме системы установлена линия, соответствующая, переходу из двухфазной (ромбическая + ромбоэдрическая) в однофазную ромбоэдрическую область.

Практическая значимость полученных результатов: разработаны

✓ многослойный пироэлектрический чувствительный элемент на основе сегнетоэлектрика-релаксора PMN-PT, отличающийся повышенным соотношением сигнал/шум;

✓ сегнетопьезокерамический материал на основе титаната свинца, содержащий в составе свинец, ниобий, барий, магний, никель и цинк, для использования в низкочастотных приемных устройствах;

✓ сегнетопьезокерамический материал на основе ниобатов натрия-калия, который целесообразно использовать в среднечастотных радиоэлектронных устройствах, работающих в режиме приема, в том числе в трансдукторах ультразвуковых передатчиков.

✓ сегнетопьезокерамический материал на основе оксидов свинца, титана, ниобия, магния, германия, циркония, перспективный для использования в электромеханических преобразователях;

✓ программное обеспечение для автоматического измерения и расчета пьезоэлектрических параметров пьезоэлектрических материалов, в том числе, при одновременном воздействии на них постоянного напряжения, в широком диапазоне температур с помощью RLC-метров Agilent 4285A, Agilent E4980A, импеданс-метра Wayne Kerr 6500B, измерителя больших сопротивлений Agilent 4339B, термоконтроллера PTC10;

✓ программное обеспечение для автоматического измерения и расчета электрического сопротивления, тока удельной электропроводности, а также для измерения и расчета квазистатических петель диэлектрического гистерезиса СЭ материалов в зависимости от постоянного напряжения, времени и база данных пьезоэлектрических параметров керамических TP системы PbTiO₃-PbZrO₃-PbNb_{2/3}Mg_{1/3}O₃-PbGeO₃, которая содержит структурированную информацию о различных пьезоэлектрических свойствах поляризованных образцов TP системы, содержит информацию о системе TP, составах, образцах, их свойствах, в том числе об их изменениях при воздействия внешних факторов, а также обеспечивает хранение и обработку всей информации. Разработанные материалы были представлены на нескольких международных и межрегиональных выставках научно-технической продукции.

✓ программа для автоматического измерения и расчета параметров диссипации электромагнитных волн СВЧ-диапазона в разрабатываемых СЭ керамических материалах при комнатной температуре; ✓ программное обеспечение для исследования магнитодиэлектрического эффекта мультиферроидных материалов при помощи сверхпроводящей магнитной системы CryoFreeMagn5T и LCR-метра Agilent E4980A;

✓ программное обеспечение для расчета различных параметров размытия максимума диэлектрической проницаемости СЭ материалов, измеряемого с помощью RLC-метра Agilent E4980A;

Основные научные положения, выносимые на защиту

1. Ha фазовой *Е*,*Т*-диаграмме керамики магнониобата свинца, $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ в полях *E*, значительно ниже поля индуцирования сегнетоэлектрической фазы, существует граница, разделяющая два смешанных полярных состояния типа неэргодический релаксор – дипольное стекло, что означает существование пороговых значений температур и напряженностей электрического поля, выше которых формируется индуцированный пьезоотклик, связанный с коллективным упорядочением полярных областей.

2. Экспериментальными исследованиями частоты пьезоэлектрического резонанса радиальной моды колебаний поляризованных керамических образцов системы PbZr_{1-x}Ti_xO₃ установлено, что на фазовой *x*,*T*-диаграмме системы в интервалах концентраций $0.08 \le x \le 0.12$ и температур *T* = (473...523) К существует граница между областью сосуществования ромбической и ромбоэдрической фаз в кластеризованном состоянии и однофазной ромбоэдрической областью.

3. Термостатирование при температурах $T \ge 720$ К в течение 120 минут образцов сегнетокерамики системы PbZr_{1-x}Ti_xO₃ с содержанием PbTiO₃ от 2 до 5 мол. % необратимо увеличивает температуры фазового перехода сегнетоэлектрик \leftrightarrow антисегнетоэлектрик, что связано с кластеризацией их структуры, в том числе, за счет уменьшения количества кластеров со структурой типа PbTiO₃, когерентно вкрапленных в матричную фазу, возникающих при приготовлении образцов.

4. В полученной по обычной керамической технологии керамике феррониобата свинца, PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O₃, в том числе, модифицированной карбонатом лития, по данным прецизионных исследований методами

диэлектрической спектроскопии резонансной пьезоэлектрической И установлены импеданс-спектроскопии черты релаксорного состояния: фиксируется частотный сдвиг температуры максимума диэлектрической соотношением Фогеля проницаемости, описываемый Фулчера И наблюдается пьезоэлектрическая активность значительно выше перехода в параэлектрическое состояние.

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

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

Надежность и достоверность полученных результатов обусловлена использованием комплекса взаимодополняющих экспериментальных методов и модельных подходов; обеспечением согласия результатов, полученных апробированных различными методами; применением методик исследований экспериментальных И метрологически аттестованной прецизионной технологической и измерительной аппаратуры; проведением исследований на большом числе образцов каждого состава с хорошей свойств; воспроизводимостью использованием компьютерных методов обработки экспериментальных данных, в том числе, при моделировании релаксационных и пьезорезонансных процессов; апробацией моделей на большом числе объектов исследования.

Апробация основных результатов проходила на V-XVI науч.-техн. конф. «Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения», Москва, МИРЭА, 2007-2018; VI, VII и VIII Междунар. науч.-техн. школах-конф. «Молодые ученые - науке, технологиям и профессиональному образованию в микроэлектронике» (2008-2010»), Москва, МИРЭА, 2008-2010; IV-VII, XVI Ежегод. молод. конф. «Юг России: вызовы времени, открытия, перспективы», ЮНЦ РАН. Ростов-на-Дону, 2008 - 2011, 2020; Междунар. молодеж. симп. «Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов. Моделирование эко-систем (Анализ современного состояния и перспективы развития)». Ростов-на-Дону, 2012–2022; XI–XVI Междунар. междисципл. симп. «Порядок, беспорядок и свойства оксидов», Ростов-на-Дону, 2007-2012; Х- XVI Междунар. междисцип. симп. «Упорядочения в металлах сплавах». Ростов-на-Дону, 2007 - 2012; Междунар. конф. «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах», Махачкала, 2007, 2009 и 2010; Междунар. сем. "Магнитные фазовые переходы", Махачкала, 2015; Междунар. конф. «Физика диэлектриков», Санкт-Петербург, 2008, 2011 и 2014; XVIII, XIX, XXII и XXI Всерос. конф. «Физика сегнетоэлектриков», Санкт-Петербург, 2008, 2011, 2014, 2017; VI Междунар. сем. по физике сегнетоэластиков, Воронеж, 2009; XXV Междунар. конф. «Релаксационные явления в твердых телах», Воронеж, 2022; 45-48 Школе ПИЯФ РАН по физике конденсированного состояния, Санкт-Перебург, 2011-2014; Intern. Symp. on "Physics and Mechanics of New Materials and Underwater Applications", 2014. Khon Kaen, Thailand, 2014; Intern. Conf. on "Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications" (PHENMA), 2015–2022; Intern. Conf. "Piezoresponce Force Microscopy and Nanoscale Phenomena in Polar Materials", Intern. Youth Conf. (PFM-2014) combined with "Functional Imaging of Nanomaterials", Ekaterinburg, 2014; Междунар. конф. "Механические свойства современных конструкционных материалов. Научные чтения им. чл.-корр. РАН И.А. Одинга", Москва, 2014; V Междунар. конф. с элементами науч. школы для молодежи "Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества", Москва (Суздаль), 2014; XV Всеросс. школе – сем. по проблемам физики конденсированного состояния вещества, Екатеринбург. 2014; Междунар. научно-практ. конф. «Открытые физические чтения», Луганск, 2015–2021 и других конференциях.

Публикаций автора по теме диссертации - 337, в том числе 7 глав в зарубежных монографиях, индексируемых в БД Scopus; 34 статьи в рецензируемых журналах, индексируемых в БД Web of Science и Scopus; 18 статей в журналах, входящих в БД Russian Science Citation Index (RSCI) на платформе Web of Science; 20 статей, индексируемых в БД РИНЦ; 4 патента на изобретения, 14 свидетельств о государственной регистрации программ для ЭВМ и баз данных; остальные публикации – статьи и тезисы в сборниках трудов или тезисов конференций различного уровня.

Личный вклад автора состоит в том, что он определил цель и задачи, перспективные объекты, подобрал оптимальные технологические регламенты их изготовления в виде керамики, разработал и реализовал программно-аппаратные

диэлектрической резонансной пьезоэлектрической методы И импедансиспользованием спектроскопии, с которых измерил диэлектрические, свойства. пьезоэлектрические, пироэлектрические И сегнето-эластических индуцированную пьезоактивность объектов в широком интервале внешних воздействий, подготовил алгоритмы компьютерной обработки экспериментальных данных, обобщил и описал все полученные результаты и сформулировал научные положения и выводы. Совместно с научным консультантом выбрано направление исследований и сформулирована цель работы, проведено обсуждение, обобщение и интерпретация полученных в диссертации основных данных. Исследуемые керамические образцы изготовлены совместно с Разумовской О. Н., Сорокун Т. Н., Тельновой Л. С. и Глазуновой Е. В. Рентгенографические исследования образцов производились совместно с Шилкиной Л. А. Микроструктура керамики изучалась совместно с Алешиным В. А., Назаренко А. В. и Нагаенко А. В. Диэлектрические свойства в области криогенных температур исследованы совместно с Кубриным С. П., а пироэлектрические свойства объектов - совместно с Захаровым Ю. Н. и Лутохиным А. Г.

Автор выражает глубокую признательность за плодотворное сотрудничество, консультации и обсуждение многих вопросов, затронутых в работе, на разных этапах её выполнения Сахненко В. П., Турику А. В., Раевскому И. П., Вербенко И. А., Таланову М. В., Андрюшину К. П., Павленко А. В., Юрасову Ю. И., Тер-Оганесяну Н. В., Тополову В. Ю., Рыбянцу А. Н., Юрасову Ю. И. и Власенко В. Г.

Объем и структура работы: Работа состоит из введения, 7 разделов, заключения, списка цитируемой литературы из 321 наименования, 2 приложений, включая 167 рисунков и 15 таблиц. В приложении А приведен список публикаций автора, а в приложении Б - Перечень сокращений и обозначений.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

Первый раздел – литературный обзор известных данных об исследуемых и родственных объектах. Дана классификация известных сегнетоэлектриков с точки зрения дисперсионного поведения их диэлектрической проницаемости. Приведены

известные данные о материалах на основе твердых растворов (TP) систем PMN-PT, PZT и других многокомпонентных сред. Описаны известные методы исследования релаксационных и пьезоэлектрических явлений в подобных объектах, в том числе, обусловленных наличием локального упорядочения, полярных кластеров и нанодоменов различной природы. Описаны известные мультиферроики с различной природой магнитоэлектрического взаимодействия. Рассматриваются достоинства и недостатки феррита висмута и феррониобата свинца как перспективных основ для высокотемпературных магнитоэлектрических материалов. В конце аналитического литературного обзора формулируются цели и задачи исследования, описанного в последующих разделах.

Второй раздел – методический, в котором подробно описываются методы изготовления и исследования образцов твердых растворов выбранных объектов и их химические формулы. Далее следует следующие подразделы.

Методы получения. Образцы ТР системы (1-х)PbZrO₃-хPbTiO₃ получены по обычной керамической технологии, в котором спекание керамики проводится без приложения давления. Образцы синтезированы в две стадии с промежуточным помолом и гранулированием порошков, с режимами: температура первого обжига Оптимальная температура спекания, T_{cn} , подобрана экспериментально в интервале температур T = 1473...1533К. Наибольшей плотности заготовок отвечает режим спекания $T_{cn} = 1493...1513$ К при $\tau_{cn} = 3$ часа, в зависимости от состава.

Образцы ТР системы (1-*x*)PbNb_{2/3}Mg_{1/3}O₃-*x*PbTiO₃ готовились с элементами колумбитного метода. В качестве исходных компонентов использовали предварительно синтезированный ниобат магния MgNb₂O₆ и оксиды свинца и титана. Соединение MgNb₂O₆ синтезировано при $T_1 = 1273$ K, $\tau_1 = 4$ часа; $T_2 = 1323$ K, $\tau_2 = 4$ часа. При этом использовали пентаоксид ниобия Nb₂O₅ квалификации "Нбо-Пт". Для синтеза ТР применяли PbO – "ос.ч" и TiO₂ – "ос.ч". Синтез ТР производился в одну стадию при $T_1 = 1273$ K, $\tau_1 = 8$ часов, а T_{cn} ТР варьировались от 1200 до 1513 K, в зависимости от состава.

Образцы TP системы $0.98(xPbTiO_3 - yPbZrO_3 - zPbNb_{2/3}Mg_{1/3}O_3) - 0.02PbGeO_3$ с $0.37 \le x \le 0.57$ получены по обычной керамической технологии: твердофазный двухстадийный синтез с последующим спеканием. В ряде случаев использовались элементы колумбитной технологии и была увеличена кратность обжигов.

Состав BiFeO₃ синтезировали методом твердофазных реакций из оксидов Bi₂O₃, Fe₂O₃ обжигом в две стадии с промежуточным помолом при температурах $T_1 = T_2 = 1033$ К и временах выдержки $\tau_1 = \tau_2 = 10$ часов. В качестве модификаторов

были выбраны редкоземельные элементы (РЗЭ): Тb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb или Lu. Твердые растворы составов Bi_{1-x} A_x FeO₃, где A =ряд различных РЗЭ, с x = 0.05, 0.10, 0.15 и 0.20 также синтезированы из оксидов Bi₂O₃, Fe₂O₃, La₂O₃, Nd₂O₃ высокой степени чистоты (чда или осч) при $T_1 = 1073$ K, $\tau_1 = 10$ час.; $T_2 = 1073...1093$ K, $\tau_2 = 5$ часов, в зависимости от состава: с повышением содержания РЗЭ температура второго обжига повышается на ≈ 10 град. на каждые 5 мол.% РЗЭ, и лимитируется появлением следов жидкой фазы.

Синтез первой партии образцов PFN осуществляли методом твердофазных реакций из оксидов PbO, Fe₂O₃ и Nb₂O₅ высокой степени чистоты (чда) обжигом в две стадии, с промежуточным помолом, при температурах $T_1 = T_2 = 1123$ К и временах выдержки $\tau_1 = \tau_2 = 4$ часов. Режим спекания керамических заготовок составил $T_{cn} = 1373$ К в течение 2 часов.

Во второй партии образцов к основному составу PFN на стадии приготовления шихты добавляли Li₂CO₃ в количестве 1 масс. % сверх стехиометрии (PFNL). Синтез осуществляли методом твердофазных реакций из оксидов PbO, Fe₂O₃, Nb₂O₅ и Li₂CO₃ (LCO) высокой степени чистоты (чда) обжигом в две стадии, с промежуточным помолом, при температурах $T_1 = T_2$ = 1123 К и временах выдержки $\tau_1 = \tau_2 = 4$ часов. Спекания керамических заготовок осуществляли при 1333 К в течение 2.5 часов, из которых в дальнейшем изготавливались измерительные образцы диаметром 10 мм и толщиной 1 мм.

Методы исследования образцов. Рентгенографические исследования проводили методом порошковой дифракции с использованием дифрактометров ДРОН-3 и АДП на отфильтрованном Со $K\alpha$, Си $K\alpha$ -излучении; схема фокусировки по Брэггу - Брентано. Исследовались объемные и измельченные керамические образцы, что позволило исключить влияние поверхностных эффектов, напряжений и текстур, возникающих в процессе получения керамики. Расчет структурных параметров производили по стандартным методикам [22]. Рентгеновскую плотность ($\rho_{\text{рентг.}}$) находили по формуле: $\rho_{\text{рентг.}} = 1.66 \cdot M/V$, где M- вес формульной единицы в граммах, V – объем перовскитной ячейки в Å. Погрешности измерений структурных параметров имеют следующие величины: линейных $\Delta a = \Delta b = \Delta c = \pm (0.002...0.004)$ Å; угловых $\Delta = 0.05^{\circ}$; объема $\Delta V = \pm 0.05$ Å³ ($\Delta V/V^*100\% = 0.07\%$).

Определение измеренной, $\rho_{\rm изм.,}$ плотности образцов осуществляли методом гидростатического взвешивания в октане. Исследование поликристаллического (зёренного) строения сегнетоматериалов проводили в отраженном свете на оптическом микроскопе Leica DMI5000M. Для проявления зёренной структуры

термическое травление. Для использовали химическое аттестации И электрофизических свойств исследуемых TP проведены измерения ИХ диэлектрических, пьезоэлектрических и упругих параметров при комнатной температуре в соответствии с ОСТ 11 0444-87.

Измерения комплексной диэлектрической проницаемости в температурном диапазоне от 10 до 320 К проводили на специальном стенде, созданном в НИИ физики ЮФУ под руководством Сарычева Д. А., в ходе непрерывного охлаждения или нагрева со скоростью 2...3 К в минуту. В состав стенда входили: прецизионный анализатор импеданса Wayne Kerr 6500В, позволяющий проводить измерения емкости и тангенса угла диэлектрических потерь с высокой точностью в частотном диапазоне от 20 Гц до 5 МГц; гелиевый рефрижераторный криостат замкнутого типа CCS-150, производства Cryogenics; температурный контроллер LakeShore 331, позволяющий фиксировать заданную температуру с точностью $\pm 0,01$ К. При измерении образцы находились в вакуумной камере криостата, вакуум создавался турбомолекулярным насосом Вос Edwadrs. Исследовались неполяризованные образцы.

В интервале температур (300...973)K диэлектрические спектры исследовались на лабораторном стенде в ходе непрерывного охлаждения или нагрева со скоростью 2...3 К/мин с использованием измерителей иммитанса Е7-20, Agilent E4980A и Wayne Kerr 6500B в частотном диапазоне 20Гц - 2МГц. В некоторых случаях, для уточнения полученных данных в более широком интервале частот (от 10⁻⁴Гц до 2·10⁷ Гц) использовался универсальный измерительный мост Novocontrol ALPHA High-Resolution Dielectric Analyzer, оборудованный системами Novocontrol QUATRO cryosystem для низкотемпературных измерений И Novocontrol-HT temperature control system для высокотемпературных измерений.

Температурные зависимости пиротока в динамическом $i_{\text{дин}}(T)$ и квазистатическом $i_{\text{ст.}}(T)$ режимах измерения, синхронно регистрировались для каждого образца. Регистрацию $i_{\text{дин.}}(T)$ проводили на частоте 6,5 Гц синусоидальной модуляцией потока ИК-излучения. Методика исследования также включала в себя термоциклирование образцов по схеме: нагрев от $T_{\text{комн.}}$ до $T_1 \rightarrow$ стабилизация T_1 во времени $t_1 \rightarrow$ охлаждение до $T_2 < T_1 \rightarrow$ стабилизация T_2 в течение t_2 . Каждый последующий цикл сопровождался повышением T_1 до значений, не разрушающих поляризованное состояние. Регистрация информации, её обработка и управление программатором-регулятором температуры выполняли с помощью персонального

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

Актуальной проблемой при исследовании сегнетоэлектриков-релаксоров и материалов на их основе является оптимизация экспериментальных методов, позволяющих с высокой чувствительностью исследовать отклик полярных областей и оценивать их вклад в формирование макроскопических свойств объектов, чему и посвящена, во многом, этот описываемый раздел. В нем представлено описание авторской экспериментальной методики – резонансной пьезоэлектрической импеданс-спектроскопии (РПИС), которая позволяет исследовать динамику и эволюцию полярных областей в сегнетоэлектриках-релаксорах и родственных материалах. В рамках разработанной методики к неполяризованным образцам прикладывается постоянное электрическое напряжение величиной до 40 В/мм, после чего измеряется адмиттанс объекта $Y^* = G + iB$ в диапазоне частот поля малой амплитуды (0,4 В), близких к переменного электрического характеристическим частотам его механического резонанса. В результате на указанных зависимостях детектируются резонансные пики, положение и параметры которых изменяются при изменении температуры и/или постоянного электрического напряжения.

Параллельно дисперсию комплексной диэлектрической измеряли проницаемости $\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon''$ в диапазоне частот f = 100 Гц...1МГц в условиях непрерывного нагрева или охлаждения образца при фиксированном значении электрического напряжения в общепринятых термодинамических режимах: нагрев в поле после охлаждения без поля («field heating» – FH), охлаждение в поле («field cooling» – FC) и нагрев без поля после охлаждения в поле («zero field heating after field cooling» – ZFHaFC). Измерительный комплекс включает азотный криостат, высокотемпературную печь, термоконтроллеры Cryotel TC-77 (Криотэл, Россия) и PTC10 (Stanford Research Systems, США), LCR-метр Agilent 4980A или анализатора импеданса Keysight E4990A, а также персональный компьютер. Измерение, запись данных и расчет параметров осуществляется автоматически с помощью специально разработанного программного обеспечения. Методика вычисления параметров пьезоэлектрических резонанса аналогична методике расчета параметров макроскопически поляризованных объектов.

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

Для рассмотрения резонансных процессов применялась электрическая аналогия, благодаря которой можно представить сегнетоэлектрик в виде электрической схемы, где R, C и L – активное электрическое сопротивление, динамические емкость и индуктивность, соответственно (рисунок 1, вставка). Параметр C_0 предполагается комплексным, что позволяет учесть процессы частотной дисперсии и релаксации, которые в СЭР имеют важное значение.



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

$$Y^{*}(\omega) = 1/\left(R + j\left(\omega L - \frac{1}{\omega C}\right)\right) + j\omega C_{0}^{*}, \qquad (1)$$

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

$$Y^{*}(\omega) = \left[R - j\left(\frac{\omega_{r}}{\omega} - \frac{\omega}{\omega_{r}}\right)\right] / \left[R^{2} + \left(\frac{\omega_{r}}{\omega} - \frac{\omega}{\omega_{r}}\right)^{2}\right] + j\omega(C_{0}' - jC_{0}'')$$
$$Y^{*}(\omega) = \omega C_{0}'' + 1 / \left[R\left(1 + \left(\frac{\omega_{r}}{\omega} - \frac{\omega}{\omega_{r}}\right)^{2}\frac{1}{R^{2}}\right)\right] + 1$$

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

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

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

$$B(f) = C'_0 f - \frac{G_a Q_M^2 \left(\frac{f_r}{f} - \frac{f}{f_r}\right)}{1 + Q_M^2 \left(\frac{f_r}{f} - \frac{f}{f_r}\right)^2},$$
(3)

Здесь $G_a = 1/R$ – амплитуда резонанса, $Q_M = \omega_r L/R = \omega_r / \Delta \omega$ – электромеханическая добротность ($\Delta \omega$ – ширина резонансного пика на его полувысоте), C'₀, C''₀ – действительная и мнимая части комплексной емкости C₀*, $f_r = \omega_r / 2\pi$. Методика вычисления параметров резонанса аналогична методике расчета пьезоэлектрических параметров макроскопически поляризованных объектов [A30, A64] и заключается в аппроксимации (рисунок 1) экспериментальных резонансных кривых выражениями (2, 3). Для выполнения аппроксимации использовалась подключаемая библиотека алгоритмов ALGLIB [23].

Пьезоэлектрическая активность оценивается из площади под резонансной кривой (*A*), рассчитываемой по следующей формуле [24].

$$A = \frac{\pi}{2} \frac{G_a \omega_r}{Q_M^2} \tag{4}$$

Таким образом, можно приближенно вычислить [A18] значение $|d_{31}|$ с относительной погрешностью не более ±1,5 %, используя выражение:

$$d_{31}^{2} \approx 1.17 \frac{1-\sigma}{2} \frac{h}{\pi r^{2}} S_{11}^{E} \frac{2A}{\pi \omega_{r}^{2}}.$$
 (5)

где S_{11}^E — упругая податливость, σ — коэффициент Пуассона, h — высота диска.

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

Далее представлены экспериментальные данные, измеренные в различных режимах до их математической обработки. Индуцированные резонансные пики проявляются в эксперименте крайне слабо (вставки на рисунке 2), в связи с чем для их выделения из общей зависимости G(f) необходимо произвести вычет базовой линии, коэффициентом наклона которой является параметр С^{"0}, в результате чего резонансная кривая принимает вид, пригодный для аппроксимации выражением (2).



Рисунок 2 – Зависимости действительной части комплексной проводимости от частоты измерительного сигнала, полученные для керамики PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃ при температурах 165 и 207 К в режимах FH, FC и ZFHaFC в поле *E* = 10 В/мм. На вставке представлены исходные данные без вычета базовых линий (сплошные).



Рисунок 3 – Зависимости действительной части комплексной проводимости керамики $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ от частоты *f*, полученные при различных температурах в режиме FH при *E* = 40 B/мм.

Температурная эволюция резонансных пиков, полученных в режиме FH в диапазоне T=110...400 К в поле E = 40 В/мм (рисунок 3) показывает, что, несмотря на то, что формирование полярных областей в PMN происходит при значительно более высоких температурах ($T_{\rm d} \approx 630$ К [25]), регистрация резонансного отклика при температуре 400 К происходила на пределе чувствительности прибора.

Результаты расчетов резонансных кривых, полученных в различных термодинамических режимах для случая с E = 40 В/мм (рисунки 4, 5), а также зависимости $\varepsilon'(T)$ и $\varepsilon''(T)$, иллюстрирующие характерный для релаксоров процесс диэлектрической релаксации проанализированы нами с помощью эмпирического закона Фогеля - Фулчера [26]:

$$\omega = \omega_0 \exp\left(\frac{E_a}{k(T - T_{VF})}\right),\tag{6}$$

где E_a – средняя высота потенциального барьера, T – абсолютная температура, k – постоянная Больцмана, ω_0 – предэкспоненциальный фактор и $T_{\rm VF}$ – температура «замерзания» процесса релаксации. Расчет проводился для обеих зависимостей, значения параметров оказались идентичными: $E_a \approx 0,1$ эВ, $\omega_0 \approx 10^{16}$ рад/с, $T_{\rm VF} \approx 207$ K, но несколько отклонились от известных [26]. Однако, следует отметить, что в литературе наблюдается существенное расхождение в оценке данных параметров.



Рисунок 4 – Зависимости ε' , ε'' , C_r' , $Q_{M^{-1}}$, $A^{1/2}$, G_a , f_r от температуры, полученные для керамики PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃ в режиме FC (слева) и ZFH (справа) при E = 40B/мм. На вставке представлена зависимость логарифма частоты от температуры максимумов $\varepsilon''(T, f)$, сплошная линия соответствует расчету по формуле (6) и иллюстрирует выполнение закона Фогеля - Фулчера.

Все представленные здесь зависимости не обладают какими-либо особенностями в области $T_{\rm VF}$. Тем не менее, здесь можно выделить несколько характерных температур: $T_1 = 267$ К – температура максимума зависимости $A^{1/2}(T)$; $T_2 = 250$ К – температура минимума и максимума зависимостей $f_r(T)$ и $Q_M(T)$, соответственно; $T_3 = 290$ К – температура максимума зависимости $G_a(T)$. Обращают на себя внимание описанные ниже особенности.



Рисунок 5 – Зависимости ε' и $A^{1/2}$ от температуры, полученные для керамики PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃ в режимах FH, FC и ZFHaFC при E = 40 В/мм. Заштрихованная область соответствует области релаксации ε' в диапазоне частот 100Гц – 1МГц.

Рисунок 6 – Фазовая *E-T* диаграмма керамики PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃, построенная для области субкритических значений *E*: 1 –температура появления пьезоотклика в режиме FH, 2 – температура полной деполяризации, 3 – область подавления пьезоотклика, 4 – температура начала деполяризации, 5 – температура Фогеля -Фулчера, 6 – температура минимума зависимости fr(*T*)

В результате проведенных исследований на известной *E-T* ФД магнониобата свинца была установлена граница (рисунок 6), отделяющая область существования полностью «замороженных» полярных состояний от области, в которой возможно индуцирование резонансного отклика за счет пьезоэлектрического взаимодействия между электрической и упругой подсистемами. Следует отметить, что данная граница находится в области температур, много меньших температур замерзания, определяемых при анализе параллельно исследуемой диэлектрической релаксации, используя эмпирический закон Фогеля - Фулчера, что говорит о недостаточности последнего для описания эволюции полярных состояний в СЭР. Эти факты позволили доказывают первое научное положение, выносимое на защиту.

При исследовании диэлектрической релаксации в образцах системы (1-*x*)PMN-*x*PT был реализован программный подход к определению температур максимумов диэлектрической проницаемости, который заключался в сглаживании

экспериментальных кривых окрестности соответствующих В температур максимумов с помощью интерполяции кубическим эрмитовым сплайном с использованием библиотеки алгоритмов ALGLIB. Ширина температурного диапазона определялась по минимуму среднеквадратичной ошибки интерполяции. Качество интерполирования обеспечивалось большим количеством экспериментальных точек, фиксируемых за счет плавности и низкой скорости изменения температуры.



Рисунок 7 – Зависимости температуры Фогеля - Фулчера, T_{VF} (а), энергии активации, E_a , и $\Delta T = T_{\varepsilon'(1M\Gamma \mu)} - T_{\varepsilon'(20\Gamma \mu)}$ (б) от концентрации титаната свинца x

Такой подход позволил установить, что при концентрации x=0.45, соответствующей тетрагональной области ФД системы, сохраняется релаксация, характер которой соответствует закону Фогеля - Фулчера, что значительно общеизвестный концентрационный интервал расширяет существования релаксорных свойств в системе PMN-PT. Установлено, что при увеличении концентрации титаната свинца в системе происходит линейный рост температуры Фогеля - Фулчера одновременно с уменьшением энергии активации, которая стремится к насыщению при x = 0.30 (рисунок 7). Это является следствием уменьшения кристаллохимического беспорядка в В-позициях структуры PMN-PT, в результате чего по мере роста концентрации титаната свинца происходит уменьшение среднего размера полярных областей, увеличение расстояния между соседними областями и, соответственно, ослабление случайных электрических полей, энергии которых недостаточно становится для конкуренции с сегнетоэлектрической доменной структурой.

Четвертый раздел посвящен исследованию фаз, фазовых состояний, пьезодиэлектрических и пироэлектрических свойств TP системы PbZr_{1-x}Ti_xO₃ в интервале концентраций $0 \le x \le 0.36$ и уточнению границ ФС TP в ромбоэдрической области и линии фазового $R3c \rightarrow R3m$ перехода на основании детальных, то есть с малым концентрационным шагом при высоких температурах T = 300...973 К исследований [A29] структурных характеристик и частоты пьезоэлектрического резонанса радиальной моды колебаний поляризованных керамических образцов (f_r). Фазовая *x*-T-диаграмма системы включает следующие основные фазы: сегнетоэлектрические – ромбоэдрическую, Rh, и тетрагональную, T, и антисегнетоэлектрическое вблизи PbZrO₃ – ромбическую R и T в окрестности перехода в параэлектрическое (ПЭ) состояние.



Рисунок 8 – Зависимости от температуры (в режиме нагрева) частот пьезоэлектрического резонанса радиальной моды колебаний поляризованных образцов, f_r , TP системы Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O₃ с x = 0.08 (1), 0.09 (2), 0.10 (3), 0.11 (4), 0.12 (5).

Полученные зависимости $f_r(T)$ ТР системы (рисунок 8) показывают, что $f_r(T)$ ТР с 0.08 $\leq x \leq$ 0.12 имеют аномалии в интервале T = 353...423 К (область I) и в интервале T = 493...523 К (область II). Зависимости $f_r(T)$ остальных ТР имеют только одну аномалию в низкотемпературной области, соответствующей переходу $R3c \rightarrow R3m$. По мере увеличения температуры все исследованные ТР демонстрируют схожий характер поведения $f_r(T)$: монотонное уменьшение f_r , и рост f_r в области аномалии. При увеличении концентрации титана характер изменения $f_r(T)$ в области $R3c \rightarrow R3m$ перехода различен для ТР с x = 0.05...0.20 и x = 0.20...0.36. В первом интервале $f_r(T)$ испытывают более резкие изменения, во втором – с ростом x наблюдается постепенное сглаживание, уширение и плато на зависимостях $f_r(T)$.

На концентрационных зависимостях температур минимума, T_{L1} , T_{H1} , максимума, T_{L2} , T_{H2} , их средних значений, \overline{T}_L , \overline{T}_H , соответствующих низко- и высокотемпературным аномалиям зависимостей $f_r(T)$, а также величин $\Delta T_L = T_{L2} - T_{L1}$,

 $\Delta T_{\rm H} = T_{\rm H2} - T_{\rm H1}$ и $\Delta f_{\rm fL}$, $\Delta f_{\rm fH}$, характеризующих, соответственно, протяженность по температуре ротационных переходов, и изменение $f_{\rm r}$ в области аномалий в каждом конкретном TP (рисунок 9) видно, что в интервале $x = 0.05...0.14 T_{\rm L1}, T_{\rm L2}, \overline{T}_{\rm L}$, увеличиваются практически линейно и симбатно, достигая максимумов при x = 0.16, а в интервале x = 0.16...0.36 с ростом x уменьшаются ступенчато с замедлением как вблизи границ перехода от одного ФС к другому, так и внутри ФС. Эти результаты и являются доказательством второго научного положения, выносимого на защиту.



Рисунок 10 – Температурные зависимости $\varepsilon(T)$ при нагреве – 1 и охлаждении – 2; $i_{st.}(T)$ – 3, $i_{dyn.}(T)$ – 4 при нагреве; $i_{st.}(T)$ – 5, $i_{dyn.}(T)$ – 6 при охлаждении до отжига – а, после отжига – б. T_{1mh} , T_{1mc} – температуры АСЭ \leftrightarrow СЭФП при нагреве и охлаждении, T_{2mh} , T_{2mc} – температуры СЭФП в парафазу и обратно при нагревании и охлаждении по данным $\varepsilon(T)$ для образцов с x = 0,02.

Сочетание указанных различных типов несовершенств, формирующихся как в процессе образования объектов и усложнения их химического состава, так и во время предшествующих ФП, порождает сложное распределение упругих и электрических

сил, в поле которых и происходит $R3c \rightarrow R3m$ переход в ТР с x > 0.14. Это сказывается на скорости распространения звуковой волны, степени ее рассеяния и является определяющим фактором в формировании наблюдаемых зависимостей, поскольку скорость звука $V_1^E \sim f_r$.

Далее в разделе приведены результаты исследования влияния длительных, более 1 часа, термических воздействий (термостатирования) при $T \ge 720$ К на температуру ФП из антисегнетоэлектрического (АЭС) в СЭ состояние в керамических TP системы PbZr_{1-x}Ti_xO₃ с содержанием PbTiO₃ от 0.02 до 0.05 [A40].

На типичных для поляризованных образцов РZT с x=0.02 температурных зависимостях $\varepsilon(T)$, $i_{st.}(T)$ и $i_{dyn.}(T)$ в циклах "нагрев-охлаждение" кривые 1 и 2 (рисунок 10, а) иллюстрируют поведение $\varepsilon(T)$ при нагреве (*heat.*) и охлаждении (*cool.*), кривая $3 - i_{dyn.}(T)$ и $4 - i_{st.}(T)$ при нагреве, кривые 5 и 6 – соответственно, те же зависимости при охлаждении в относительных единицах (*rel. un.*). Аномальные изменения $\varepsilon(T)$, $i_{st.}(T)$ и $i_{dyn.}(T)$ выделены пунктирными линиями на температурной шкале. Здесь T_{1mh} , T_{1mc} температуры АСЭ \leftrightarrow СЭ ФП при нагреве и – охлаждении, а T_{2mh} , T_{2mc} – температуры ФП в ПЭ состояние и обратно в сегнетофазу, соответственно, по данным $\varepsilon(T)$.

Совместное рассмотрение выше описанных зависимостей и аналогичных зависимостей (рисунок 10, б) для повторно поляризованных после отжига образцов РZT с x=0.02 позволяет отметить их общие основные особенности и различия. При нагревании $\varepsilon(T)$ испытывает ступенчатый подъем в области T_{1mh} , который сопровождается появлением максимумов $i_{st.}(T)$ и $i_{dyn.}(T)$, что свидетельствует о возникновении в образце остаточной поляризованности.

Дальнейший нагрев до температуры Кюри (T_{2mh}) демонстрирует пик $\varepsilon(T)$ и максимумы $i_{st.}(T)$ и $i_{dyn.}(T)$, которые спадают до нуля при $T > T_{2mh}$, указывая на исчезновение остаточной сегнетоэлектрической поляризованности. При внутреннего под действием поля смещения, остаточная охлаждении, поляризованность вновь индуцируется и исчезает при переходе через T_{1mc} в антисегнетоэлектрическое состояние.

Основным отличием рисунка 10а и рисунка 10б является увеличение T_{1mc} на 10 градусов после 2-часового отжига при 720 К для повторно поляризованных образцов. Дальнейшие опыты проведения закалки при температурах до 920 К приводят к дополнительному увеличению T_{1mc} на 2...4 К, регистрируемому на

зависимостях $\varepsilon(T)$. Для керамики с x = 0.03; 0.04 и 0.05 результаты аналогичных исследований для керамики приведены на рисунке 11.



Рисунок 11 –Зависимости T_{2mh} (кривая 1), T_{1mh} (кривая 2 и T_{1mc} (кривая 3) от концентрации x PbTiO₃ в системе до отжига и T_{1mc} (кривая 4) – после отжига.

Кривая 4 зависимости T_{1mc} (см. рисунок 11) характеризует увеличение температурного интервала существования антисегнетоэлектрической фазы в образцах этих керамик после отжига. Изменения положения T_{1mc} на температурной шкале в результате отжига увеличиваются с повышением концентрации *x*. Следует отметить, что многократное (более 10 циклов) термоциклирование от $T_{\text{комн.}}$ до T_{2mh} +50 градусов не изменяет на температурной шкале положения T_{1mc} , соответствующей образцам до и после отжига.



Рисунок 12 – Зависимости ε/ε0 и *tgδ* TP Pb(Zr0,96Ti0,04)О3 от температуры и времени. На вставках показана эволюция РПИС-спектров (а); РПИС-спектры, полученные при *T* = 370 К (б)

Согласно [29] в РZT на основе структурных исследований методом упругого рассеяния нейтронов, дериватографического анализа и измерений температурной зависимости удельной электропроводности образцов, основными стимуляторами АСЭ \leftrightarrow СЭ ФП являются полярные кластеры, образованные ячейками со структурой типа PbTiO₃ и статически распределенные в матрице PbZrO₃, а не случайные

дефекты. Эта гипотеза подтверждается экспериментально с использованием метода РПИС.

Пьезорезонансный отклик наблюдался как при нагреве, так и при охлаждении образцов, и характеризовался одиночными резонансными пиками с формированием небольших сателлитных пиков малой амплитуды. При охлаждении в области СЭ-АСЭ ФП в узком диапазоне температур (369...371 К) спектры усложнялись, распадаясь на множество ярко выраженных пиков, амплитуда и положение на шкале частот которых менялось по мере уменьшения температуры. Для измерения спектров с высоким частотным разрешением было применено термостатирование: при температуре 570 К (параэлектрическая фаза) к образцу прикладывалось электрическое поле E = 40 В/мм, далее образец охлаждался до температуры 370 К со скоростью 0.6 К/мин, при которой выдерживался в течение 2 часов. Параллельно происходили измерения $\varepsilon/\varepsilon_0$, $tg\delta$ и РПИС-спектров (рисунок 12).

Результаты, полученные нами, демонстрируют присутствие в объеме образцов полярных пьезоэлектрически активных кластеров – конкурирующих доменных структур, при этом хорошо видно, что переход в АСЭ фазу происходит из состояния, характеризующегося одиночным резонансным пиком, соответствующим одному типу доменов.

Эти факты доказывают третье научное положение, выносимое на защиту.

Пятый раздел посвящен исследованию фазовых состояний и электрофизических свойств твердых растворов многокомпонентной системы PbTiO₃–PbZrO₃–PbNb_{2/3}Mg_{1/3}O₃–PbGeO₃. Построены концентрационные фазовые диаграммы при комнатной температуре двух разрезов многокомпонентной системы [A19,], на каждой из которых локализованы 15 областей, отличающихся фазовым составом. Установлено, что добавление к системе ЦТС 5 мол.% PMN незначительно увеличивает ширину МО и сдвигает её на 2.5 мол % в сторону PbZrO₃, введение 15 мол % PMN смещает МО на 6 мол % в сторону PbZrO₃ и увеличивает её ширину в полтора раза.

Показано, что сложная фазовая диаграмма коррелирует с немонотонными концентрационными зависимостями электрофизических характеристик ТР [A30, A54], абсолютные экстремумы которых находятся в области Рэ–Т перехода, а относительные соответствуют переходам между областями с разным фазовым наполнением. На температурных зависимостях основных пьезоэлектрических характеристик ($|d_{31}|$, K_p) ТР многокомпонентной системы 0,98(*x*PbTiO₃–*y*PbZrO₃–*z*PbNb_{2/3}Mg_{1/3}O₃) – 0,02PbGeO₃ (рисунок 13), было обнаружено, что их максимальные

значения соответствуют МО системы. Установлено, что абсолютный максимум пьезоэлектрической активности ТР системы достигается при x = 0,36 в интервале T = 410...490 К.



Рисунок 13 – Температурные зависимости пьезомодулей |*d*₃₁| (а) и коэффициентов электромеханической связи планарной моды колебаний *K*_p (б) образцов ТР многокомпонентной системы с различной концентрацией титаната свинца *x*.

Наибольший интерес вызвали ТР с с x = 0,41, обладающие максимальным $|d_{31}|$ при комнатной температуре, а в интервале T = 300...510 К проявляющие повышенную температурную стабильность пьезоотклика с коэффициентом $\Delta/d_{31}/$, не превышающим 5 % во всем указанном температурном интервале, что было использовано в дальнейшем при разработке материала для электромеханических преобразователей, стабильно работающих в широком диапазоне температур.

В шестом разделе представлены результаты исследования релаксационных явлений в сегнетомагнетиках на основе феррита висмута и феррониобата свинца [A11, A16, A32, A33, A34]. Из исследования диэлектрических, пьезоэлектрических и поляризационных свойств керамики феррониобата свинца, в том числе, модифицированной на стадии синтеза карбонатом лития, в интервале температур 300...620 К обнаружен ряд особенностей формирования указанных свойств в окрестности температуры Кюри: релаксация диэлектрической проницаемости, наличие пьезоэлектрической активности значительно выше перехода в ПЭ состояние. Причины наблюдаемых явлений анализируются в свете влияния различных факторов: кристаллохимического беспорядка, наличия ионов переменной валентности, формирования нескольких механизмов проводимости. На рисунке 14 приведены зависимости $\varepsilon'/\varepsilon_0$ и $\varepsilon''/\varepsilon_0$ керамики PFN и PFNL от температуры и частоты измерительного сигнала (f). Как известно, несмотря на присущий PFN кристаллохимический беспорядок, это соединение не проявляет ярко

выраженных релаксорных свойств, в частности релаксации диэлектрической проницаемости, что является предметом долгих научных дискуссий. В частности, отмечается [30], что подобное поведение может быть связано с отсутствием локального упорядочения ионов Fe³⁺ и Nb⁵⁺.

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

Как было указано в работе [31], при нестехиометрическом введении малых концентраций карбоната лития возможны несколько путей его внедрения в структуру материала. Во-первых, большая его часть, скорее всего, при синтезе участвует в образовании жидких фаз и локализуется при рекристаллизационном спекании в межкристаллитных прослойках. Это приводит к стабилизации электрических свойств (рисунок 14, d и е).

В силу малости ионов Li⁺ (0.68 Å) также можно предположить их частичное встраивание в вакантные (за счет летучести Pb) А-позиции кристаллической перовскитной решетки, сопровождающееся возникновением кислородных вакансий по схеме $Pb_{1-x}Li_x(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_{3-x/2x}\Box_{x/2}$ (\Box – кислородная вакансия). Такой механизм внедрения лития при нестехиометрическом введении должен выражаться в умеренном снижении температуры ФП.

Третий механизм предполагает внедрение ионов лития в В-положения с возникновением кислородных вакансий ПО схеме $Pb^{2+}(Fe_{1/2}Nb_{1/2})^{4+} Li^{1+} O_{3-3x/2} \Box_{3x/2}.$ Это, вероятно, может изменить условия, препятствующие формированию полярных областей и, как следствие, может повлиять на формирование релаксорных свойств объекта за счет усиления кристаллохимического беспорядка в системе. Первые два упомянутых механизма хорошо проявляют себя в эксперименте. Как видно из рисунка 14 при добавлении LCO значительно снижается дисперсия, практически полностью подавляется высокотемпературная релаксация, стабилизируются диэлектрические потери. Также хорошо видно, что температур ФП снижается на ~4 К, что свидетельствует о частичном встраивании Li в А-позицию кристаллической решетки.

Для рассмотрения вопроса реализации третьего механизма (заполнения литием вакансий в В-позиции) нами также были использованы данные диэлектрической спектроскопии, при этом применялся описанный ранее подход к

определению температур максимумов диэлектрической проницаемости (сглаживание экспериментальных кривых, их последующее интерполирование).



Рисунок 14 – Зависимости є'/є и є''/є от температуры в режиме охлаждения для керамики PFN (a, b) и PFN1L (d, e), соответственно. На вставках показаны соответствующие зависимости, измеренные на частоте 1 кГц в режиме нагрев (заполненные маркеры) – охлаждение (пустые маркеры).

Зависимости логарифма частоты ω от температуры максимумов зависимостей $\varepsilon'/\varepsilon_0(T, \omega)$ для керамики PFN (c) и PFN1L (f), соответственно. Сплошные линии иллюстрируют выполнение закона Фогеля - Фулчера (VF), пунктирные – закона Аррениуса (Arr). На вставках показаны аналогичные зависимости для максимумов $\varepsilon''/\varepsilon_0(T, \omega)$. Заполненные маркеры соответствуют данным, полученным в режиме охлаждения, заполненные – режиму нагрева.

Такой подход позволил зафиксировать смещения максимумов зависимостей $\varepsilon'/\varepsilon_0(T)$ и $\varepsilon''/\varepsilon_0(T)$ как в случае PFN, так и в случае PFNL, иллюстрацией которым являются рисунок 14, с и f, соответственно. Здесь представлены зависимости логарифма частоты $\omega = 2\pi f$ от температуры максимумов (T_m) зависимостей $\varepsilon'/\varepsilon_0(T, \omega)$ и $\varepsilon''/\varepsilon_0(T, \omega)$.

В случае PFN (рисунке 14, с) на зависимости $\ln \omega(T_{me'})$ можно выделить две области, отличающиеся различным характером релаксации. Первая, низкотемпературная, на первый взгляд, имеет классический активационных характер, однако применение закона Аррениуса дает неадекватные значения энергии активации ($E_a \approx 30 \text{ eV}$) как в случае данных для $\varepsilon'/\varepsilon_0$, так и в случае $\varepsilon''/\varepsilon_0$. По видимости, в этой области происходит суперпозиция всей нескольких релаксационных процессов, подробный анализ которых представлен, например, в [32]. Также наблюдаемое может являться проявлением переходного процесса к более высокотемпературной релаксации, удовлетворительно описываемой законом Фогеля - Фулчера (сплошные линии на рисунках 14, с и f). Ширина релаксации в области частот от 190 kHz до 2 MHz составляет не более половины градуса – как отмечается в [33], такая слабая релаксация может наблюдаться в СЭР, в которых характеристическая температура, связанная с разрушением классической доменной структуры, достаточно высока и близка к области T_m. В такой ситуации однозначное смещение T_m должно наблюдаться в значительно более широком частотном диапазоне, чем в типичном диэлектрическом эксперименте (20Hz...10MHz). В нашем случае легко подсчитать, что смещение T_m на 10...20 К может быть достигнуто в гигагерцовом диапазоне, экспериментальное подтверждение чему можно найти в литературе [34].

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

«вакансионных» ловушках и, следовательно, исключением его вклада в формирование макросвойств керамики.

Параметры закона Фогеля - Фулчера, полученные для PFN и PFNL, представлены в таблице. Коэффициенты для PFN рассчитаны с большой погрешностью, что связано с меньшим количеством экспериментальных точек и большим их разбросом, чем в случае PFNL. Тем не менее, с учетом ошибок аппроксимации полученные параметры двух релаксационных процессов оказались очень близки. Это ставит под сомнение гипотезу о том, что атомы Li встраиваются в *B*-позиции кристаллической ячейки. Примечательно, что величина E_a значительно ниже, чем у других сегнетоэлектриков-релаксоров. Это коррелирует с ранее озвученными представлениями о большой степени беспорядка в B-позициях решетки PFN [33], что препятствует образованию полярных областей, достаточно больших, чтобы конкурировать с сегнетоэлектрическими доменами, но, по крайней мере, слишком малых, чтобы их можно было наблюдать структурными методами исследования. Это вызывает как высокие значения $T_{\rm VF}$, так и низкие значения E_a . На рисунке 15 также приведены наиболее характерные зависимости электрофизических параметров поляризованных образцов PFN от температуры.

Таблица – Результаты аппроксимации релаксационных процессов зависимостей ε'/ε₀(*T*, ω) керамики PFN и PFNL законом Фогеля - Фулчера

Состав	Режим	$E_{\rm a}, \Im { m B}$	<i>w</i> ₀ , рад/с	Tvf, K
PFN	нагрев	$5.67 \times 10^{-4} \pm 3.91 \times 10^{-4}$	$6.11{\times}10^{10}{\pm}3.21{\times}10^{14}$	377.71 ± 1.99
	охлаждение	$4.01 \times 10^{-4} \pm 1.81 \times 10^{-4}$	$1.05{\times}10^{10}{\pm}1.57{\times}10^{11}$	376.83 ± 1.12
PFNL	нагрев	$2.55 \times 10^{-4} \pm 4.30 \times 10^{-5}$	$4.76 \times 10^8 \pm 3.82 \times 10^8$	373.83 ± 0.40
	охлаждение	$2.48 \times 10^{-4} \pm 2.22 \times 10^{-5}$	$2.56 \times 10^8 \pm 1.92 \times 10^8$	$372.42\pm\!\!0.30$

По мере приближения к $T_{\rm C}$ происходит ожидаемое увеличение $\varepsilon_{33}^{T}/\varepsilon_{0}$ с одновременным уменьшением пьезоэлектрических параметров. Зависимости $|d_{31}|(T)$ проходят через острый максимум задолго до $T_{\rm C}$ – при температуре ≈ 360 K (отмечена на рисунке пунктирной линией), при этой же температуре наблюдается излом на зависимости $\varepsilon_{33}^{\rm T}/\varepsilon_{0}(T)$. По всей видимости при этой температуре образец испытывает ФП из ромбоэдрической (или по другим данным моноклинной [30]) в тетрагональную фазу. Следует отметить, что из-за крайне небольших изменений параметров ячейки при этом переходе, его крайне сложно подтвердить рентгенографически, что являлось причиной разногласий в литературе по этому поводу. Тем не менее хорошо известно [35], что ФП между двумя фазами СЭ может сопровождаться резким изменением поляризации и, как следствие, экстремальным поведением пьезоэлектрических свойств, что мы и наблюдали в эксперименте.



Рисунок 15 – Зависимости пьезомодуля, |d₃₁| (1), коэффициента электромеханической связи планарной моды колебаний, K_p (2), относительной диэлектрической проницаемости поляризованного образца, $\varepsilon^{T}_{33}/\varepsilon_{0}$ (3), измеренной на частоте 1 кГц, и плотности тока (4), поляризованных образцов PFN от температуры.

Обращает на себя внимание факт сохранения пьезоэлектрической активности выше $T_{\rm C}$ – полная деполяризация образца происходит при $T \approx 400$ K, что указывает на присутствие в объеме материала полярных пьезоэлектрически активных кластеров. Эта температура близка к характеристической T^* – температуре, при которой в СЭ релаксорах полярные нанообласти трансформируются в полярные нанодомены, характеризующиеся как наличием дипольного момента, так и способностью создавать локальное поле деформации [36], которая по данным [37] для PFN ~425 K. Эти результаты и являются доказательством четвертого научного положения, выносимого на защиту.

В седьмом разделе описаны материалы, созданные на основе проведённых исследований. В результате исследований [А19, А30, А54] пьезоэлектрических параметров керамических образцов ТР многокомпонентной системы 0,98(xPbTiO₃vPbZrO₃-zPbNb_{2/3}Mg_{1/3}O₃)-0,02PbGeO₃ разработан [A63] перспективный сегнетопьезокерамический материал, обладающий достаточно высокими значениями пьезомодулей $|d_{31}| = (85...152)$ пКл/Н и $d_{33} = (196...351)$ пКл/Н, пьезочувствительности, g₃₃ = 14.3...20.1 мВ·м/Н, удельной чувствительности $d_{33}/\sqrt{\varepsilon_{33}^{T}/\varepsilon_{0}} = 5...7.5$ пКл/Н, коэффициента электромеханической связи планарной моды колебаний, $K_p = 0.50$, при сохранении средних значений $\varepsilon_{33}^{T}/\varepsilon_0 = 1480...2187$ при комнатной температуре, а в интервале T = 300...513 К проявляющий повышенную температурную стабильность пьезоотклика с коэффициентом $\Delta |d_{31}|$, не превышающим 5% во всем указанном температурном интервале. Этот результат указывает на перспективность использования рассматриваемого материала в электромеханических преобразователях, стабильно работающих в диапазоне температур от 300 К до 513 К, с повышенными требованиями к стабильности коэффициента преобразования при воздействии высокой температуры и пределу допускаемой дополнительной погрешности измерения, вызванной изменением температуры окружающей среды от нормальной до конечных значений диапазона рабочих температур.



Рисунок 16 – Зависимости $\Delta d_{31} = (d_{31(\theta)} - d_{31(300 \text{ K})}) / d_{31(300 \text{ K})} \cdot 100\%$ и $\Delta f_r = (f_{r(\theta)} - f_{r(300 \text{ K})}) / f_{r(300 \text{ K})} \cdot 100\%$, где f_r – частота резонанса и $\theta = 300...510$ K, от температуры для лучшего состава предлагаемого материала



Рисунок 17 – Схематичное изображение многослойного пироэлектрического чувствительного элемента: 1 - 3 – тонкопленочные слои поликристаллических сегнетоэлектрических релаксоров толщиной 300 нм; 4 – подложка из сегнетоэлектрического керамического электретного материала; 5 и 6 – электроды.

Разработан пьезоэлектрический керамический материал на основе титаната свинца [A61], который может быть использован в низкочастотных приемных устройствах – гидрофонах, микрофонах, сейсмоприемниках, а также в приборах медицинской диагностики, работающих на нагрузку с низкоомным входным сопротивлением. Для указанных применений материал обладает высокими значениями относительной диэлектрической проницаемости поляризованных образцов $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0 = 9020$, пьезомодулей $|d_{31}| = 335$ пКл/Н, $|d_{31}|^{o6p} = 331$ пм/В, при достаточно высоких коэффициентах электромеханической связи планарной моды колебаний $K_p = 0.62$ и удельной чувствительности $|d_{31}^{o6p}|/\sqrt{\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0} = 3.49$ пм/В), низкими значениями механической добротности $Q_M = 29$ и скорости звука $V_1^E = 3.163 \times 10^3$ м/с.

Разработан пьезоэлектрический керамический материал на основе ниобатов натрия-калия [A62], обладающий средним значением диэлектрической проницаемости, $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0 = 1097$, достаточно высоким пьезомодулем $d_{33} = 203$ пКл/Н, пьезочувствительностью $g_{33} = 20.6$ мВ·м/Н, удельной чувствительностью $d_{33}/\sqrt{\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0} = 6.1$ пКл/Н, коэффициентом электромеханической связи $K_p = 0.43$, низкой механической добротностью $Q_M = 46$, который может быть использован в среднечастотных радиоэлектронных устройствах, работающих в режиме приема, в том числе, в трансдукторах ультразвуковых передатчиков.

И разработана многослойная структура [А60], в которой тонкопленочные слои 1, 2 и 3 (рисунок 17) толщиной 300 нм поликристаллических СЭР сформированы на подложке 4 из СЭ керамического электретного материала. Электрический потенциал подложки 4 является источником смещающего электрического поля, воздействующего на материалы в слоях 1, 2 и 3, что приводит к индуцированию поляризованного состояния в области размытого ФП каждого слоя. При падении на верхний электрод 5 теплового излучения изменяется температура каждого слоя и возникает пироэлектрический ток. Техническим результатом, достигаемым настоящим изобретением, является повышение соотношения сигнал/шум элемента.

Совокупность результатов, полученных на основе проведенных в работе исследований, позволяет сформулировать пятое и шестое научные положения.

В Заключении приведены основные результаты и выводы

1. Методом резонансной пьезоэлектрической импеданс-спектроскопии керамик системы (1-x)PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃-*x*PbTiO₃ установлены температурные и полевые зависимости ряда параметров, характеризующих индуцированную пьезоэлектрическую активность, таких как частота резонанса, амплитуда резонанса, площадь под резонансной кривой и других свойств, и на этой основе установлены особенности эволюции полярных состояний в образцах этой

системы при изменении температуры, напряженности электрического поля и концентрации *x*.

2. Установлено, что в керамиках системы $(1-x)PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3-xPbTiO_3$ в диапазоне 0.14 $\leq x \leq 0.20$ развивается индуцированная смещающим электрическим полем гигантская пироэлектрическая активность.

3. По данным экспериментальных исследований пироэлектрического отклика и диэлектрических свойств керамических твердых растворов системы (1– x)PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃-xPbTiO₃ построена экспериментальная *E*,*T*,x-диаграмма указанной системы, на которой в диапазоне 0.14 $\leq x \leq$ 0.20 выявлены критические величины электрического поля, соответствующие максимуму пироотклика, и в тоже время, минимуму относительной диэлектрической проницаемости образцов.

Установлено, что в TP системы (1-x)PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃-xPbTiO₃ при x =4. 0.45 (тетрагональная фаза) сохраняется диэлектрическая релаксация, характер которой соответствует закону Фогеля-Фулчера. Данный факт значительно расширяет общеизвестный концентрационный (x) интервал существования релаксорных свойств в системе PMN-PT. При увеличении x в системе происходит температуры Фогеля–Фулчера линейное возрастание одновременно с уменьшением энергии активации, которая стремится к насыщению при x = 0.30. Это является следствием уменьшения кристаллохимического беспорядка в Впозициях кристаллической структуры рассматриваемых ТР, в результате чего с увеличением х происходит уменьшение среднего размера полярных областей и, соответственно, ослабление случайных электрических полей, энергии которых становится недостаточно для конкуренции с СЭ доменной структурой в рамках отдельных кристаллитов.

5. На E,T диаграмме PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃ установлена граница, отделяющая область существования полностью «замороженного» полярного состояния от области, в которой возможно индуцирование резонансного отклика за счет электромеханического взаимодействия между электрической и упругой подсистемами. Данная граница находится в области температур, много меньших температур замерзания, что свидетельствует о недостаточности такого подхода для описания эволюции полярных состояний в СЭР.

6. Выявлены особенности переключения поляризации в керамических TP системы (1-*x*)PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃-*x*PbTiO₃ по данным измерения их пьезорезонансного отклика при циклическом воздействии субкоэрцитивных постоянных электрических полей в диапазоне ±40 В/мм при температурах (300...573) К.

7. В результате исследования ТР многокомпонентной системы $0.98(xPbTiO_3-yPbZrO_3-zPbNb_{2/3}Mg_{1/3}O_3)-0.02PbGeO_3$ построены фазовые x,T диаграммы (при комнатной температуре) двух её разрезов, а также установлено, что добавление к системе $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ 5 мол. % $PbNb_{2/3}Mg_{1/3}O_3$ незначительно

увеличивает ширину морфотропной области и сдвигает ее на 2.5 мол. % в сторону PbZrO₃. Введение 15 мол. % PbNb_{2/3}Mg_{1/3}O₃ смещает морфотропную область на 6 мол. % в сторону PbZrO₃ и увеличивает её ширину в полтора раза.

Показано, что сложная фазовая x,T диаграмма системы 0.98(xPbTiO₃-8. уPbZrO₃- zPbNb_{2/3}Mg_{1/3}O₃) - 0.02PbGeO₃ коррелирует с немонотонными концентрационными зависимостями электрофизических свойств eë TP, находятся в абсолютные экстремумы которых области перехода ИЗ ромбоэдрической в тетрагональную фазу, а относительные соответствуют переходам между областями с разным фазовым наполнением. В системе наблюдается существенное размытие концентрационных зависимостей повышение стабильности электрофизических свойств, при воздействии постоянных смещающих полей в ТР исследуемой системы. Данные особенности позволяют рекомендовать TP системы 0.98(*x*PbTiO₃- *y*PbZrO₃- *z*PbNb_{2/3}Mg_{1/3}O₃) -0.02PbGeO₃ для использования в устройствах, активные элементы которых функционируют в условиях циклического воздействия сильных постоянных электрических полей.

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

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

11. В мультиферроиках $Bi_{1-x}Er_xFeO_3$, изготовленных в виде высокоплотных керамик в рамках традиционной технологии из простых оксидов, при $0.00 \le x \le 0.20$ выявлено возникновение диэлектрической релаксации недебаевского типа, связанной с поляризацией Максвелла – Вагнера.

12. Обнаружено, что в системе ТР $Bi_{1-x}Tb_xFeO_3$ при x = 0.20 протекает низкотемпературный ($T\approx 200$ K) релаксационный процесс недебаевского характера. Высказаны предположения о связи данного процесса с усложнением фазовой картины системы, усилением неоднородности, в том числе, за счет увеличения количества дефектов в рассматриваемых объектах.

13. По результатам детальных рентгеноструктурных исследований уточнены границы фазовых состояний и областей их сосуществования в ромбоэдрической области системы $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ при $0.07 < x \le 0.36$.

14. В керамических ТР системы PbZr_{1-x}Ti_xO₃ уточнена линия $\Phi \Pi R3c \rightarrow R3m$ по высокотемпературным измерениям частоты пьезоэлектрического резонанса (f_r) радиальной моды колебаний поляризованных образцов. Обнаружена высокотемпературная аномалия зависимостей $f_r(T)$ в интервале 0.08 $\leq x \leq 0.12$. При сопоставлении полученных данных с результатами рентгеноструктурных исследований показана связь наблюдаемых явлений с переходом из двухфазной ($R+Rh_1$) области в однофазную Rh_1 .

15. Установлено, что температура ФП $R3c \rightarrow R3m$ в системе PbZr_{1-x}Ti_xO₃ увеличивается линейно с увеличением *x* в однофазной области ($0.05 \le x \le 0.20$) и уменьшается ступенчато на тех участках фазовой диаграммы ($x \ge 0.20$), где происходит периодическая смена фазовых состояний и областей их сосуществования.

16. Показано, что в изменении спектров диэлектрической проницаемости керамических TP системы $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ с увеличением *x* существенную роль играет реальная (дефектная) структура TP, обусловленная особенностями фазовой картины системы.

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

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

Цитированная литература

1. Смоленский, Г.А. Физика сегнетоэлектрических явлений / Г.А. Смоленский, В.А. Боков, В.А. Исупов, Н.Н. Крайник, Р.Е. Пасынков, А.И. Соколов, Н.К. Юшин // Л.: Наука. 1985. –396 с.

2. Bokov A.A., Ye Z.-G. 1000 at 1000: relaxor ferroelectrics undergoing accelerated growth // J Mater Sci. 2020. V. 55. P. 16451–16454.

3. Bencan A., Oveisi E., Hashemizadeh S. *et al.* Atomic scale symmetry and polar nanoclusters in the paraelectric phase of ferroelectric materials // Nat Commun. 2021. V. 12. P. 3509.

4. Eremenko M. et al. Local atomic order and hierarchical polar nanoregions in a classical relaxor ferroelectric // Nat. Commun. 2019. V. 10. P. 2728.

5. Krogstad M. J. et al. The relation of local order to material properties in relaxor ferroelectrics // Nat. Mater. 2018. V. 17. P. 718–724.

6. Takenaka H., Grinberg I., Liu S., Rappe A. M. Slush-like polar structures in single-crystal relaxors // Nature. 2017. V. 546. P. 391–395.

7. Eremenko M., Krayzman V., Gagin A., Levin I. Advancing reverse Monte Carlo structure refinements to the nanoscale // J. Appl. Cryst. 2017. V. 50. P. 1561–1570.

8. Cabral M.J., Zhang S., Dickey E.C., LeBeau J.M. Direct observation of local chemistry and local cation displacements in the relaxor ferroelectric PMN-PT // Microsc. Microanal. 2016. V. 22. P. 1402–1403.

9. Kopecky M., Cub J., Fabry J., Hlinka J. Nanometer-range atomic order directly recovered from resonant diffuse scattering // Phys. Rev. B. 2016. V. 93. P. 054202.

10. Li F. et al. Giant piezoelectricity of Sm-doped Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ single crystals // Science 2019. V. 364. P. 264–268.

11. Li F. et al. Ultrahigh piezoelectricity in ferroelectric ceramics by design // Nat. Mater. 2018. V. 17. P. 349–354.

12. Peng B., Fan H., Zhang Q. A giant electrocaloric effect in nanoscale antiferroelectric and ferroelectric phases coexisting in a relaxor Pb_{0.8}Ba_{0.2}ZrO₃ thin film at room temperature // Advanced Functional Materials. 2013. V. 23(23). P. 2987-2992.

13. Qian X.-S., Ye H.-J., Zhang Y.-T. et.al. Giant electrocaloric response over a broad temperature range in modified BaTiO₃ Ceramics // Advanced Functional Materials. 2014. V. 24(9). P. 1300-1305.

14. E. Sun, W. Cao Relaxor-based ferroelectric single crystals: Growth, domain engineering, characterization and applications // Progress in Materials Science. 2014. V. 65. P. 124–210.

15. S. Zhang et al. Advantages and challenges of relaxor-PbTiO₃ ferroelectric crystals for electroacoustic transducers – A review // Progress in Materials Science. 2015. V. 68. P. 1–66.

16. G.-T. Hwang et al. Self-Powered Cardiac Pacemaker Enabled by Flexible Single Crystalline PMN-PT Piezoelectric Energy Harvester // Adv. Mater. 2014. V. 26. P. 4880–4887.

17. C. K. Jeong et al. A Hyper-Stretchable Elastic-Composite Energy Harvester // Adv. Mater. 2015. V. 27. P. 2866–2875.

18. H. Fang et al. A high performance triboelectric nanogenerator for self-powered non-volatile ferroelectric transistor memory // Nanoscale. 2015. V. 7. P. 17306-17311.

19. T. Nan et al. Quantification of strain and charge co-mediated magnetoelectric coupling on ultra-thin Permalloy/PMN-PT interface // Scientific Reports. 2015. V. 4. P. 3688 (1–6).

20. J.-M. Hu et al. Multiferroic Heterostructures Integrating Ferroelectric and Magnetic Materials // Advanced Materials. 2016. V. 28. P. 15–39.

21. Shvartsman V.V., Lupascu D.C. Lead-free relaxor ferroelectrics // Journal of the American Ceramic Society. 2012. V. 95(1). P. 1-26.

22. Фесенко, Е.Г. Новые пьезокерамические материалы. / Е.Г. Фесенко, А.Я. Данцигер, О.Н. Разумовская // Ростов-на-Дону. Изд-во. РГУ. 1983. - 160 с.

23. <u>http://www.alglib.net/</u>

24. V. L. Zemlyakov Determining piezoceramic parameters on disks // Measurement Techniques. 2003. V. 46. P. 1199.

25. Burns G., Dacol F.H. Glassy polarization behavior in ferroelectric compounds Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃, and Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ // Solid State Commun. 1983. V. 48. P. 853–856.

26. Glazounov A.E., Tagantsev A.K. Direct evidence for Vögel–Fulcher freezing in relaxor ferroelectrics // Appl. Phys. Lett. 1998. V. 73. P. 856.

27. Colla E.V., Jurik N., Liu Y., Delgado M.E.X., Weissman M.B., Viehland D.D., Ye Z.-G. Kinetics and thermodynamics of the ferroelectric transitions in PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃ and PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃-12%PbTiO₃ crystals // J. Appl. Phys. 2013. V. 113. P. 184104.

28. I.N. Andryushina, L.A. Reznichenko, L.A. Shilkina, K.P. Andryushin, S.I. Dudkina The PZT system (PbTi_xZr_{1-x}O₃, $0 \le x \le 1.0$): High temperature X-ray diffraction studies. Complete x-T phase diagram of real solid solutions (Part 3) // Ceramics International. 2013. V. 39. P. 2889.

29. Морозов Е.М., Смирнов В.П., Климов В.В., Соловьев С.Н. О сегнетоантисегнетоэлектрическом переходе в цирконате свинца с малыми добавками титана и германия // Кристаллография. 1978. Т.23. Вып.1. С. 119-123.

30. B.C. Woo, B.K. Kim Effects of niobium addition on the relaxor ferroelectric properties and ordering structures of lead iron tantalates // Japanese J. Appl. Physics. 2003. V. 42. P. 6037–6040.

31. N.A. Boldyrev, A. V. Pavlenko, L.A. Reznichenko, I.A. Verbenko, G.M. Konstantinov, L.A. Shilkina Effect of lithium carbonate on the ferroelectric properties of lead ferroniobate ceramics // Inorg. Mater. 2016. V. 52. P. 76–82.

32. A. V. Pavlenko, A. V. Turik, L.A. Reznichenko, L.A. Shilkina, G.M. Konstantinov Dielectric relaxation in the PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O₃ ceramics // Phys. Solid State. 2011. V. 53. P. 1872–1875.

33. F. Li, S. Zhang, D. Damjanovic, L.-Q. Chen, T.R. Shrout Local Structural Heterogeneity and Electromechanical Responses of Ferroelectrics: Learning from Relaxor Ferroelectrics // Adv. Funct. Mater. 2018. V. 28. P. 1801504.

34. R. Mackeviciute, V. Goian, S. Greicius, R. Grigalaitis, D. Nuzhnyy, J. Holc, J. Banys, S. Kamba Lattice dynamics and broad-band dielectric properties of multiferroic Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃ ceramics // J. Appl. Phys. 2015. V. 117. P. 084101.

35. A.G. Luchaninov, V.I. Aleshin, L.A. Shuvalov Orientational contribution to the piezoelectric constants of BaTiO3 ceramic in ferroelectric phases with various symmetries // Phys. Solid State. 1999. V. 41. P. 984–986.

36. E. Dul'kin, A. Kania, M. Roth Characteristic temperatures of PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O₃ ferroelectrics crystals seen via acoustic emission // Mater. Res. Express. 2014. V. 1. P. 016105.

37. M.A. Carpenter, J.A. Schiemer, I. Lascu, R.J. Harrison, A. Kumar, R.S. Katiyar, N. Ortega, D.A. Sanchez, C.S. Mejia, W. Schnelle, M. Echizen, H. Shinohara, A.J.F.F. Heap, R. Nagaratnam, S.E. Dutton, J.F. Scott Elastic and magnetoelastic relaxation behaviour of multiferroic (ferromagnetic + ferroelectric + ferroelastic) Pb(Fe0.5Nb0.5)O₃ perovskite // J. Phys. Condens. Matter. 2015. V. 27. P. 285901.

Основные публикации автора

1. Главы в зарубежных монографиях

A1. Crystal structure, dielectric and thermophysical properties of multiferroics BiFeO₃/REE / S.V. Khasbulatov, L.A. Shilkina, S.I. Dudkina, A.A. Pavelko, K.P. Andryushin, S.N. Kallaev, G.G. Gadjiev, Z.M. Omarov, M.-R.M. Magomedov, A.G. Bakmaev, I.A. Verbenko, L.A. Reznichenko // Advanced Materials: Proceedings of the International Conference on "Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications", PHENMA 2018. Series: Springer Proceedings in Physics. – Cham: Springer. – 2019. – Vol. 224. – Ch. 23. – P. 305-317. – Режим доступа: https://doi.org/10.1007/978-3-030-19894-7_23 (дата обращения 03.08.2022).

A2. Effects of Modifying with Simple (MnO₂, CuO) and Combined (MnO₂+NiO, Bi₂O₃+ Fe₂O₃) Dopants of Multi-element Media Based on Alkali Niobates / Kh. Sadykov, K. Andryushin, A. Abubakarov, A. Turik, **A. Pavelko**, L. Shilkina, A. Nagaenko, S. Dudkina, I. Verbenko, I. Andryushina, L. Reznichenko // Advanced Materials: Proceedings of the International Conference on "Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications", PHENMA 2018. Series: Springer Proceedings in Physics. – Cham: Springer. – 2019. – Vol. 224. – Ch. 6. – P. 69–81. – Режим доступа: <u>https://doi.org/10.1007/978-3-030-19894-7_6</u> (дата обращения 03.08.2022).

A3. Dielectric and thermal properties of multiferroic bismuth ferrite doped with praseodymium and neodymium / S.V. Khasbulatov, **A.A. Pavelko**, L.A. Reznichenko, L.A. Shilkina, G.G. Gadjiev, A.G. Bakmaev, Z.M. Omarov, V.A. Aleshin // Advanced Materials: Techniques, Physics, Mechanics and Applications. Series: Springer Proceedings in Physics. – Cham: Springer. – 2017. – Vol. 193. – Ch. 11. – P. 117–132. – Режим доступа: <u>https://doi.org/10.1007/978-3-319-56062-5_11</u> (дата обращения 04.08.2022).

A4. Phase formation, microstructure and electrical properties of piezoelectric and magnetic ceramic materials / L.A. Reznichenko, I.A. Verbenko, A.V. Pavlenko, H.A. Sudykov, M.V. Talanov, S.V. Titiov, **A.A. Pavelko**, S.V. Khasbuatov, S.I. Dudkina, L.A. Shilkina, V.A. Aleshin, G.N. Tolmachev, A.P. Kovtun, A.G. Abubakarov, I.N. Andryushina, K.P. Andryushin, I.M. Aliev, S.H. Alihadgiev, V.V. Titiov // Piezoelectrics and Nanomaterials: Fundamentals, Developments and Applications. Series: Nanotechnology Science and Technology. – New York: Nova Science Publishers. – 2015. – Ch. 2. – P. 29-60. – ISBN: 978-1-63483-319-6.

A5. Physics and design of multi-functional ceramic materials with special electrical and magnetic properties / L.A. Reznichenko, A.G. Abubakarov, K.P. Andryushin, I.N. Andryushina, V.A. Alyoshin, N.A. Boldyrev, I.A. Verbenko, S.I. Dudkina, **A.A. Pavelko**, A.V. Pavlenko, H.A. Sudykov, M.V. Talanov, S.V. Titov, V.V. Titov, A.V. Turik, L.A. Shilkina. // Advanced Nano- and piezoelectric materials and their applications. Series: Materials Science and Technologies. – New York: Nova Science Publishers. – 2014. – Ch. 5. – P. 109-144. – ISBN: 978-1-63321-240-4.

A6. Ferroelectrics, relaxors, multiferroics with different thermodynamic prehistory. / L.A. Reznitchenko, V.A. Aleshin, K.P. Andryushin, I.N. Andryushina, K.A. Guglev, I.A. Verbenko, S.I. Dudkina, Y.V. Kabirov, S.P. Kubrin, M.F. Kupriyanov, A.T. Kozakov, V.D. Komarov, N.B. Kofanova, O.Y. Kravchenko, A.I. Miller, A.V. Nazarenko, **A.A. Pavelko**, A.V, Pavlenko, A.G. Razumnaya, O.N. Razumovskaya, A.G. Rudskaya, D.A. Sarychev, M.V. Talanov, P.Y. Teslenko, V.V. Titov, S.V. Titov, L.A. Shilkina, D.S. Fomenko, G.G. Gadzhiev, Z.M. Omarov, K.K. Abdullaev // Piezoelectrics and Related Materials: Investigations and Applications. – 2012. – Ch. 1. – P. 1-50. – ISBN: 978-161942387-9.

A7. Designing of multiferroic materials based on perovskite and spinel-like compounds: Reactivity and regions of structure stability; Phase formation and stepwise optimization of technology; Relaxation dynamics, UHF absorption and secondary periodicity of ferromagnetic properties / L.A. Reznichenko, O.N. Razumovskaya, L.A. Shilkina, I.A. Verbenko, K.P. Andryushin, **A.A. Pavelko**, A.V. Pavlenko, V.A. Alyoshin, S.P. Kubrin, A.I. Miller, S.I. Dudkina, P. Teslenko, G. Konstantinov, M.V. Talanov, A.A. Amirov, A.B. Batdalov, V.M. Talanov, N.P. Shabelskaya, V.V. Ivanov // Ferroelectrics and Superconductors: Properties and Applications. – 2011. – Ch. 4. – P. 109-144. – ISBN 978-161324518-7.

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

A8. Domain-wall freezing in Cd₂Nb₂O₇ pyrochlore single crystal / M. V. Talanov, A. A. **Pavelko**, Kamzina L.S. // Materials Research Bulletin. – 2022. – Vol. 145. – Art. № 111548 (11 р.). – Режим доступа: <u>https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2021.111548</u> (дата обращения 04.08.2022). – Q1 (SJR).

A9. Crystal structure, microstructure and electrophysical properties of highly sensitive ferroactive materials based / I.N. Andryushina, K.P. Andryushin, L.A. Shilkina, A.V. Nagaenko, **A.A. Pavelko**, M.O. Moysa, A.V. Cherpakov, I.A. Parinov, A.V. Popov, D.I. Rudskiy, L.A.

Reznichenko // Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology. – 2022. – Vol. 283. – Art. № 115804 (9 р.). – Режим доступа: <u>https://doi.org/10.1016/j.mseb.2022.115804</u> (дата обращения 03.08.2022). – Q2 (SJR).

A10. Microwave-Absorbing Properties of PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃-PbZrO₃-PbTiO₃-PbGeO₃ (PMN-PZT-PG) Solid Solutions on a Microstrip Line in the Microwave Range / P. Astafev, A. **Pavelko**, A. Lerer, J. Reizenkind, Y. Noykin, L. Reznichenko // Crystals. – 2022. – Vol. 12. – No 4. – Art. № 551 (12 p.). – Режим доступа: <u>https://doi.org/10.3390/cryst12040551</u> (дата обращения 04.08.2022). – Q2 (SJR).

A11. Effect of lithium carbonate modification on the ferroelectric phase transition diffusion in lead ferroniobate ceramics / **A. A. Pavelko**, A. V. Pavlenko, L. A. Reznichenko // Journal of Advanced Dielectrics. – 2022. – Vol. 12. – № 1. – Art. № 2160021 (5 р.). – Режим доступа: <u>https://doi.org/10.1142/S2010135X21600213</u> (дата обращения 04.08.2022). – Q3 (SJR).

A12. Influence of phase formation conditions on the dielectric properties of Bi_{0.5}La_{0.5}MnO₃ ceramics modified with magnetoactive elements / D.V. Volkov, **A.A. Pavelko**, A.V. Nagaenko, A.V. Pavlenko, L.A. Shilkina, S.P. Kubrin, I.A. Verbenko // Ferroelectrics. – 2022. – Vol. 592. – Nº 1. – P. 143-150. – Режим доступа: <u>https://doi.org/10.1080/00150193.2022.2052257</u> (дата обращения 04.08.2022). – Q4 (SJR).

A13. Electrodynamic properties of solid solutions $0.98(xPbTiO_3-yPbZrO_3-zPbNb_{2/3}Mg_{1/3}O_3)-0.02PbGeO_3$ in the microwave range / P. Astafev, **A. Pavelko**, Y. Noykin // Ferroelectrics. – 2022. – Vol. 591. – № 1. – P. 16-25. – Режим доступа: <u>https://doi.org/10.1080/00150193.2022.2041918</u> (дата обращения 04.08.2022). – Q4 (SJR).

A14. Reasons for the high electrical conductivity of bismuth ferrite and ways to minimize it / K. P. Andryushin, V. P. Sakhnenko, A. V. Turik, L. A. Shilkina, A. A. Pavelko, S. I. Dudkina, A. G. Rudskaya, D. D. Rudskiy, I. A. Verbenko, S. V. Hasbulatov, L. A. Reznichenko, I. A. Parinov, S.-H. Chang, H.-Y. Wang // Applied Sciences. – 2021. – Vol. 11. – № 3. – Art. № 1025 (14 p.). – Режим доступа: <u>https://doi.org/10.3390/app11031025</u> (дата обращения 04.08.2022). – Q2 (SJR).

A15. Dielectric and piezoelectric properties of modified lead-free NaNbO3-KNbO3/PVDF composite ceramics / Y. I. Yurasov, A. V. Nazarenko, A. V. Yudin, M. I. Tolstunov, **A. A. Pavelko**, I. A. Verbenko, L. A. Reznitchenko // Journal of Advanced Dielectrics. – 2021. –Vol. 11. – № 5. – Art. № 2160015 (9 р.). – Режим доступа: <u>https://doi.org/10.1142/S2010135X21600158</u> (дата обращения 04.08.2022). – Q3 (SJR).

Effect of Li₂CO₃ modification on the formation of the ferroelectric properties of A16. PbFe0.5Nb0.5O3 ceramic targets and thin films prepared by RF cathode sputtering / A. A. Pavelko, A. V. Pavlenko, M. A. Bunin, L. A. Shilkina, I. A. Verbenko // Journal of Alloys and Compounds. 2020. _ Vol. 836. Art. № 155371 (9 p.). _ Режим доступа: _ https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155371 (дата обращения 04.08.2022). - Q1 (SJR).

A17. Multi-element ferroactive materials based on KNN-PZT compositions with fundamentally different physical properties / A. V. Nagaenko, S. H. Chang, K. P. Andryushin, L. A. Shilkina, I. N. Andryushina, E. V. Glazunova, **A. A. Pavelko**, I. A. Verbenko, L. A. Reznichenko, M. I. Mazuritskiy, Y. A. Trusov, I. A. Parinov // Heliyon. – 2020. – Vol. 6. – № 2. – Art. №. e03497 (14 p.). – Режим доступа: <u>https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e03497</u> (дата обращения 04.08.2022). – Q1 (SJR).

A18. Low- and high-field electromechanical responses of relaxor-based multicomponent ceramics for application in multiregime actuators / M. V. Talanov, A. A. Pavelko, L. A. Reznichenko // Journal of Advanced Dielectrics. – 2020. – Vol. 10. – No 1-2. – Art. №. 2060004 (5 р.). – Режим доступа: <u>https://doi.org/10.1142/S2010135X20600048</u> (дата обращения 04.08.2022). – Q3 (SJR).

A19. Phase states and electrophysical properties of multicomponent perovskite solid solutions on the base of PMN-PT and PZT systems / **A. Pavelko**, L. Shilkina, L. Reznichenko //

Journal of Advanced Dielectrics. – 2020. – Vol. 10. – No 1-2. – Art. № 2060011 (6 р.). – Режим доступа: <u>https://doi.org/10.1142/S2010135X20600115</u> (дата обращения 04.08.2022). – Q3 (SJR).

A20. Thermophysical properties of BiFeO3/REE multiferroics in a wide temperature range. / S. V. Khasbulatov, S. N. Kallaev, G. G. Gadjiev, Z. M. Omarov, A. G. Bakmaev, I. A. Verbenko, A. A. Pavelko, L. A. Reznichenko // Journal of Advanced Dielectrics. – 2020. – Vol. 10. – No 1-2. – Art. № 2060019 (5 p.). – Режим доступа: https://doi.org/10.1142/S2010135X2060019X (дата обращения 04.08.2022). – Q3 (SJR).

A21. Possibilities of the practical use of a stationary strain gradient in the interelectrode volume of unpolarized ferroceramic plates / Y. N. Zakharov, V. P. Sakhnenko, I. P. Raevsky, M. A. Bunin, M. A. Zaerko, E. I. Sitalo, **A. A. Pavelko**, I. A. Parinov, V. A. Chebanenko, L. I. Kiseleva // Journal of Advanced Dielectrics. – 2020. – Vol. 10. – No 1-2. – Art. № 2060010 (7 p.). – Режим доступа: <u>https://doi.org/10.1142/S2010135X20600103</u> (дата обращения 04.08.2022). – Q3 (SJR).

A22. Features of the structure and macro responses in hard ferro piezoceramics based on the PZT system / K. P. Andryushin, I. N. Andryushina, L. A. Shilkina, A. V. Nagaenko, S. I. Dudkina, A. A. Pavelko, I. A. Verbenko, L. A. Reznichenko // Ceramics International. – 2018. – Vol. 44. – № 15. – P. 18303-18310. – Режим доступа: <u>https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.07.042</u> (дата обращения 04.08.2022). – Q1 (SJR).

A23. Features of the formation of the crystal structure, grain structure, dielectric and thermophysical properties of bismuth ferrite doped with erbium / **A. Pavelko**, S. Khasbulatov, L. Reznichenko, L. Shilkina, H. Gadjiev, A. Bakmaev, Z. Omarov, I. Verbenko, V. Alyoshin, I. Parinov, S.-H. Chang, H.-Y. Wang // Applied Sciences. – 2018. – Vol. 8. – № 11. – Art. № 2183 (7 р.). – Режим доступа: <u>https://doi.org/10.3390/app8112183</u> (дата обращения 04.08.2022). – Q2 (SJR).

A24. Influence of CuO, MnO₂, NiO, Bi₂O₃, and Fe₂O₃ modifiers on the crystalline structure and electrophysical properties of (Na,Li)NbO₃ solid solutions / A. G. Abubakarov, A. A. **Pavelko**, X. A. Sadykov, I. A. Verbenko, L. A. Shilkina, G. M. Konstantinov, S. I. Shevtsova, S. I. Dudkina, I. N. Andryushina, L. A. Reznichenko // Journal of Materials Science. – 2017. Vol. 52. – № 4. – P. 2142-2157. – Режим доступа: <u>https://doi.org/10.1007/s10853-016-0502-7</u> (дата обращения 04.08.2022). – Q1 (SJR).

A25. Phase pattern of barium strontium titanate system and dielectric responses of its solid solutions / Kh. A. Sadykov, I. A. Verbenko, L. A. Reznichenko, **A. A. Pavelko**, L. A. Shilkina, G. M. Konstantinov, A. G. Abubakarov, S. I. Shevtsova, A. V. Pavlenko, S. V. Khasbulatov // Russian Physics Journal. – 2017. – Vol. 59. – №. 12. – P. 2162-2167. – Режим доступа: <u>https://doi.org/10.1007/s11182-017-1028-4</u> (дата обращения 04.08.2022). – Q3 (SJR).

A26. Phase composition, microstructure, and thermophysical and dielectric properties of multiferroic Bi1–xDyxFeO3 / S. V. Khasbulatov, A. A. Pavelko, L. A. Shilkina [et al.] // Thermophysics and Aeromechanics. – 2016. – Vol. 23. – No 3. – P. 445-450. – Режим доступа: <u>https://doi.org/10.1134/S0869864316030148</u> (дата обращения 04.08.2022). – Q2 (SJR).

A27.DielectricspectroscopyofPb1–xBa x(Mg1/3Nb2/3) m(Zn1/3Nb2/3) y(Ni1/3Nb2/3) nTi zO3 solidsolutionsinawidetemperature interval / M. V. Talanov, S. P. Kubrin, A. A. Pavelko, L. A. Reznichenko // Physics

of the Solid State. – 2016. – Vol. 58. – No 6. – Р. 1160-1165. – Режим доступа: <u>https://doi.org/10.1134/S1063783416060329</u> (дата обращения 04.08.2022). – Q3 (SJR).

A28. Phase formation and the formation of microstructures and macroscopic responses in BST ceramics / S. V. Khasbulatov, L. A. Shilkina, H. A. Sadykov [et al.] // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2016. – Vol. 80. – No 11. – P. 1364-1366. – Режим доступа: <u>https://doi.org/10.3103/S1062873816110216</u> (дата обращения 04.08.2022). – Q3 (SJR).

A29. Refined phase portrait of the rhombohedral region of the x-T diagram of the Pb(Zr1-xTi x)O3 system and singularities of dielectric spectra of its solid solutions / A. A. Pavelko, L. A. Shilkina, L. A. Reznichenko [et al.] // Physics of the Solid State. – 2015. – Vol. 57. – No 12. – P. 2431-2440. – Режим доступа: <u>https://doi.org/10.1134/S1063783415120264</u> (дата обращения 04.08.2022). – Q3 (SJR).

A30. Pavelko, A. A. Piezodielectric properties of PMN–PZT–PT solid solutions under the action of high temperatures / A. A. Pavelko, L. A. Reznichenko // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2014. – Vol. 78. – No 8. – P. 802-803. – Режим доступа: <u>https://doi.org/10.3103/S1062873814080280</u> (дата обращения 04.08.2022). – Q3 (SJR).

A31. E-T phase diagrams of a solid solution of the multicomponent PbZn1/3Nb2/3O3-PbMg1/3Nb2/3O3-PbNi1/3Nb2/3O3-PbTiO3 system near the morphotropic phase boundary / M. V. Talanov, A. A. Pavelko, L. A. Reznichenko [et al.] // Physics of the Solid State. – 2014. – Vol. 56. – No 3. – P. 612-618.– Режим доступа: <u>https://doi.org/10.1134/S1063783414030330</u> (дата обращения 04.08.2022). – Q3 (SJR).

A32. Relaxation dynamics, phase pattern in the vicinity of the Curie temperature, Fe valent state and the Mössbauer effect in PFN ceramics / A. V. Pavlenko, A. T. Kozakov, S. P. Kubrin, A. A. Pavelko, K. A. Guglev, L. A. Shilkina, I. A. Verbenko, D. A. Sarichev, L. A. Reznichenko // Ceramics International. – 2012. – № 38. – No 8. – P. 6157-6161. – Режим доступа: https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.04.066 (дата обращения 04.08.2022). – Q1 (SJR).

A33. Ferropiezoelectric properties and microstructure of PbFe 1/2Nb1/2O3 ceramics / A. V. Pavlenko, S. I. Shevtsova, A. T. Kozakov [et al.] // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2012. – Vol. 76. – No 7. – P. 782-785. – Режим доступа: <u>https://doi.org/10.3103/S106287381207026X</u> (дата обращения 04.08.2022). – Q3 (SJR).

A34. The relaxation dynamics, iron valence state, and Mössbauer effect in PFN ceramics / A. V. Pavlenko, A. T. Kozakov, S. P. Kubrin [et al.] // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2011. – Vol. 75. – No 5. – P. 731-733. – Режим доступа: <u>https://doi.org/10.3103/S1062873811050406</u> (дата обращения 04.08.2022). – Q3 (SJR).

A35. Relaxation dynamics, microwave absorption, and secondary periodicity in properties of rare-earth-modified bismuth ferrites / K. P. Andryushin, A. A. Pavelko, A. V. Pavlenko [et al.] // Technical Physics Letters. – 2011. – Vol. 37. – No 7. – P. 617-621. – Режим доступа: <u>https://doi.org/10.1134/S1063785011070030</u> (дата обращения 04.08.2022). – Q3 (SJR).

A36. Thermal stability and electrical conductivity of multiferroics BiFeO 3/REEs / K. P. Andryushin, A. A. Pavelko, I. A. Verbenko [et al.] // Bulletin of the Russian Academy of Sciences:

Physics. – 2011. – Vol. 75. – No 8. – Р. 1082-1084. – Режим доступа: <u>https://doi.org/10.3103/S1062873811080041</u> (дата обращения 04.08.2022). – Q3 (SJR).

A37. Dependences of the dielectric and pyroelectric properties of (1 - X)PbFe1/2Nb1/2O3-x PbTiO3 ferroelectric ceramics solid solutions on the PbTiO3 content in a compositional range of $0 \le x \le 0.08$ / A. A. Pavelko, A. G. Lutokhin, S. I. Raevskaya [et al.] // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2010. – Vol. 74. – No 8. – P. 1104-1106. – Режим доступа: <u>https://doi.org/10.3103/S1062873810080198</u> (дата обращения 04.08.2022). – Q3 (SJR).

A38. The crystal and grain structure and physical properties of Bi 1 - X A x FeO3 (A = La, Nd) solid solutions / I. A. Verbenko, Y. M. Gufan, S. P. Kubrin [et al.] // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2010. – Vol. 74. – No 8. – P. 1141-1143. – Режим доступа: <u>https://doi.org/10.3103/S1062873810080307</u> (дата обращения 04.08.2022). – Q3 (SJR).

A39. Field-induced enhancement of pyroelectric response of PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃-PbTiO₃ and PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O₃-PbTiO₃ solid solution ceramics / Y. N. Zakharov, S. I. Raevskaya, A. G. Lutokhin, V. V. Titov, I. P. Raevski, V. G. Smotrakov, V. V. Eremkin, A. S. Emelyanov, A. A. Pavelko // Ferroelectrics. – 2010. – Vol. 399. – № 1. – Р. 20-26. – Режим доступа: https://doi.org/10.1080/00150193.2010.489850 (дата обращения 04.08.2022). – Q4 (SJR).

Irreversible increase in the temperature range of existence of the orthorhombic A40. antiferroelectric phase in PbZr1 – xTixO3 ceramics $(0.02 \le x \le 0.05)$ / Y. N. Zakharov, A. A. Pavelko, A. G. Lutokhin [et al.] // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2009. P. Vol. 73. _ No 8. _ 1125-1127. _ Режим доступа: https://doi.org/10.3103/S1062873809080310 (дата обращения 04.08.2022). - Q3 (SJR).

A41. Bias Field Effect on Dielectric and Pyroelectric Properties of (1-x)Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃-xPbTiO₃Ceramics / E. I. Sitalo, Yu. N. Zakharov, A. G. Lutokhin, S. I. Raevskaya, I. P. Raevski, M. S. Panchelyuga, V. V. Titov, L. E. Pustovaya, I. N. Zakharchenko, A. T. Kozakov, **A. A. Pavelko** // Ferroelectrics. – 2009. – Vol. 389. – No 1. – P. 107-113. – Режим доступа: <u>https://doi.org/10.1080/00150190902988192</u> (дата обращения 04.08.2022). – Q4 (SJR).

3. Статьи в журналах, входящих в БД Russian Science Citation Index (RSCI) на платформе Web of Science

А42. Пироэлектрические и диэлектрические свойства твердых растворов системы (1-x)PMN–*x*PT ($0.18 \le x \le 0.42$) в условиях воздействия постоянного электрического поля / А. А. Павелко, Ю. Н. Захаров, Г. А. Лутохин, И. П. Раевский, Л. А. Резниченко // Известия РАН. Серия физическая. – 2020. – Т. 84. – № 9. – С. 1370-1372. – Режим доступа: <u>https://doi.org/10.31857/S0367676520090264</u> (дата обращения 04.08.2022).

А43. Материалы с высокой механической добротностью на основе четырехкомпонентных систем для устройств, работающих в силовых режимах / С. И. Дудкина, Л. А. Шилкина, К. П. Андрюшин, И. Н. Андрюшина, А. А. Павелко, И. А. Вербенко, Л. А. Резниченко // Конструкции из композиционных материалов. – 2020. – № 3(159). – С. 20-24. – Режим доступа: <u>https://www.elibrary.ru/item.asp?id=43982991</u> (дата обращения 04.08.2022).

А44. Влияние усложнения состава на внутреннюю структуру и макроотклики сегнетопьезоэлектрических материалов на основе цирконата-титаната свинца / С. И. Дудкина, Л. А. Шилкина, К. П. Андрюшин, И. Н. Андрюшина, А. А. Павелко, И. А. Вербенко, Л. А. Резниченко // Конструкции из композиционных материалов. – 2020. – №

4(160). – С. 59-65. – Режим доступа: <u>https://www.elibrary.ru/item.asp?id=44322177</u> (дата обращения 04.08.2022).

Современное состояние исследований по проблеме создания и применения A45. сверхвысокотемпературных композиционных интеллектуальных материалов в устройствах техники (обзор) часть 1. Ретроспектива метолов исследования космической сверхтемпературных композиционных интеллектуальных материалов в различных твердотельных состояниях / Я. Ю. Зубарев, А. А. Павелко, С. И. Дудкина, И. А. Вербенко, Л. А. Резниченко // Конструкции из композиционных материалов. – 2018. – № 1(149). – С. 35-44. – Режим доступа: https://www.elibrary.ru/item.asp?id=32431565 (дата обращения 04.08.2022).

А46. Современное состояние исследований по проблеме создания и применения сверхвысокотемпературных композиционных интеллектуальных материалов в устройствах космической техники (обзор) часть 2. Анализ публикационной активности и возможные перспективы применения / Я. Ю. Зубарев, А. А. Павелко, С. И. Дудкина, И. А. Вербенко, Л. А. Резниченко // Конструкции из композиционных материалов. – 2018. – № 2(150). – С. 41-47. – Режим доступа: <u>https://www.elibrary.ru/item.asp?id=35000518</u> (дата обращения 04.08.2022).

А47. Высокотемпературные сегнетомагнетики на основе феррита висмута: история исследования и современность (обзор) / А. Г. Абубакаров, А. А. Павелко, С. В. Хасбулатов, Л. А. Резниченко // Конструкции из композиционных материалов. – 2018. – № 3(151). – С. 54-65. – Режим доступа: <u>https://www.elibrary.ru/item.asp?id=35490497</u> (дата обращения 04.08.2022).

А48. Современное состояние исследований в области экологически чистых сегнетопьезоактивных материалов и композиционных интеллектуальных материалов для микро-, наноэлектроники, пьезотехники (обзор) часть 1. Бессвинцовые композиции и экологически чистые технологии их получения / А. Г. Абубакаров, А. А. Павелко, И. А. Вербенко, Л.А. Резниченко // Конструкции из композиционных материалов. – 2018. – № 3(151). – С. 66-72. – Режим доступа: <u>https://www.elibrary.ru/item.asp?id=35490498</u> (дата обращения 04.08.2022).

А49. Современное состояние исследований в области экологически чистых сегнетопьезоактивных материалов и композиционных интеллектуальных материалов для микро-, наноэлектроники, пьезотехники (обзор) часть 2. Публикационная активность мировых научных организаций в области разработки экологически чистых материалов / А. Г. Абубакаров, А. А. Павелко, И. А. Вербенко, Л.А. Резниченко // Конструкции из композиционных материалов. – 2018. – № 4(152). – С. 54-62. – Режим доступа: https://www.elibrary.ru/item.asp?id=36455191 (дата обращения 04.08.2022).

А50. Фазовый состав, пьезоэлектрические и сегнетоэластические свойства функциональных композиционных материалов для устройств, эксплуатируемых в низко- и среднечастотном диапазонах / А. А. Павелко, К. П. Андрюшин, Л. А. Шилкина, И. Н. Андрюшина, Л. А. Резниченко, Э. Ф. Вайнштейн // Конструкции из композиционных материалов. – 2016. – № 1(141). – С. 62-66. – Режим доступа: <u>https://www.elibrary.ru/item.asp?id=26134181</u> (дата обращения 04.08.2022).

А51. Влияние постоянного электрического поля на электрофизические свойства функциональных композиционных материалов / К. П. Андрюшин, И. Н. Андрюшина, А. А. Павелко, Л. А. Шилкина, Л. А. Резниченко // Конструкции из композиционных материалов. – 2016. – № 4(144). – С. 63-66. – Режим доступа: <u>https://www.elibrary.ru/item.asp?id=27389784</u> (дата обращения 04.08.2022).

А52. Особенности структуры композиционных BST-керамик (на основе рентгенографических исследований) / Л. А. Шилкина, С. В. Хасбулатов, Х. А. Садыков, А. А. Павелко, Н. А. Болдырев, С. И. Дудкина, Л. А. Резниченко // Конструкции из

композиционных материалов. – 2016. – № 4(144). – С. 67-72. – Режим доступа: <u>https://www.elibrary.ru/item.asp?id=27389785</u> (дата обращения 04.08.2022).

А53. Фазовый состав, микроструктура и электрофизические свойства нового поколения мультифункциональных экологически чистых магнитоэлектрических материалов на основе феррита висмута / А. А. Павелко, Л. А. Шилкина, В. А. Алешин, Л. А. Резниченко // Экология промышленного производства. – 2015. – №1(89). – С. 47-53. – Режим доступа: https://www.elibrary.ru/item.asp?id=23108619 (дата обращения 04.08.2022).

А54. Павелко, А. А. Температурная стабильность пьезоэлектрических параметров твердых растворов системы PMN-PZT / А. А. Павелко // Конструкции из композиционных материалов. – 2014. – № 4 (136). – С. 63-66. – Режим доступа: <u>https://www.elibrary.ru/item.asp?id=22867976</u> (дата обращения 04.08.2022).

А55. Диэлектрические свойства феррита висмута с гадолинием и европием / А. А. Павелко, К. П. Андрюшин, С. П. Кубрин, Л. А. Шилкина, С. И. Дудкина, И. Н. Андрюшина, Л. А. Резниченко // Экология промышленного производства. – 2012. – № 1. – С.52-57. – Режим доступа: <u>https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17391584</u> (дата обращения 04.08.2022).

А56. Механохимический синтез BiFeO₃ / А. И. Миллер, И. А. Вербенко, А. А. Гусев, Л. А. Шилкина, А. А. Павелко, К. П. Андрюшин, Л. А. Резниченко // Конструкции из композиционных материалов. – 2012. – № 2. – С. 47-50. – Режим доступа: <u>https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17718289</u> (дата обращения 04.08.2022).

А57. Термочастотное поведение диэлектрической проницаемости твердых растворов на основе PbNb_{2/3}Zn_{1/3}O₃, PbNb_{2/3}Mg_{1/3}O₃ и PbNb_{2/3}Ni_{1/3}O₃ / А. И. Миллер, И. А. Вербенко, Ю. И. Юрасов, А. А. Павелко, Л. А. Резниченко // Конструкции из композиционных материалов. – 2011. – № 3. – С. 59-76. – Режим доступа: <u>https://www.elibrary.ru/item.asp?id=16553580</u> (дата обращения 04.08.2022).

А58. Температурные зависимости пироэлектрических и диэлектрических свойств твердых растворов системы (1-х)PbNb2/3Mg1/3O3-хPbTiO3 (PMN-PT) при 0,14 ≤ x ≤ 0,42 / А. А. Павелко, Ю. Н. Захаров, А. Г. Лутохин, А. В. Бородин // Конструкции из композиционных материалов. – 2009. – № 1. – С. 69-73. – Режим доступа: https://www.elibrary.ru/item.asp?id=11765769 (дата обращения 04.08.2022).

А59. Необратимое смещение температуры антисегнето-сегнетоэлектрического фазового перехода в керамиках бинарной системы ЦТС / Ю. Н. Захаров, А. Г. Лутохин, А. А. Павелко, И. Н. Андрюшина, В. З. Бородин, Л. А. Резниченко // Конструкции из композиционных материалов. – 2009. – № 2. – С. 75-79. – Режим доступа: <u>https://www.elibrary.ru/item.asp?id=11909151</u> (дата обращения 04.08.2022).

4. Патенты (свидетельства) на объекты интеллектуальной собственности

А60. 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: <u>https://new.fips.ru/Archive/PAT/2011FULL/2011.02.27/DOC/RUNWC2/000/000/002/413/186/</u><u>DOCUMENT.PDF</u> (дата обращения 04.08.2022).

А61. Патент № 2440955 С2 Российская Федерация, МПК С04В 35/499, H01L 41/187. Пьезоэлектрический керамический материал : № 2010108373/03 : заявл. 10.03.2010 : опубл. 27.01.2012, Бюл. № 3 / Л. А. Резниченко, О. Н. Разумовская, К. П. Андрюшин, И. А. Вербенко, А. А. Павелко, М. В. Таланов, А. В. Павленко ; патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью "Норма" (ООО "Норма"). – 8 с. – Режим доступа: https://new.fips.ru/Archive/PAT/2012FULL/2012.01.27/DOC/RUNWC2/000/000/002/440/955/ DOCUMENT.PDF (дата обращения 04.08.2022).

А62. Патент № 2498961 С2 Российская Федерация, МПК С04В 35/495. Пьезоэлектрический керамический материал : № 2011145123/03 : заявл. 09.11.2011 : опубл. 20.11.2013, Бюл. № 32 / Л. А. Резниченко, О. Н. Разумовская, А. В. Павленко, С. И. Дудкина, И. А. Вербенко, А. А. Павелко ; патентообладатель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Южный федеральный университет" (Южный федеральный университет). – 9 с. – Режим доступа:

https://new.fips.ru/Archive/PAT/2013FULL/2013.11.20/DOC/RUNWC2/000/000/002/498/961/ DOCUMENT.PDF (дата обращения 04.08.2022).

Патент № 2547875 С1 Российская Федерация, МПК С04В 35/493. A63. Пьезоэлектрический керамический материал : № 2013159075/03 : заявл. 30.12.2013 : опубл. 10.04.2015, Бюл. № 10 / Л. А. Резниченко, О. Н. Разумовская, А. А. Павелко, И. А. Вербенко, Л. А. Шилкина ; патентообладатель федеральное государственное автономное учреждение высшего профессионального образования образовательное "Южный федеральный университет". 8 c. Режим доступа: https://new.fips.ru/Archive/PAT/2015FULL/2015.04.10/DOC/RUNWC1/000/000/002/547/875/ DOCUMENT.PDF (дата обращения 17.08.2022)

А64. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2013610458 Российская Федерация. Автоматический расчет пьезоэлектрических параметров различных метаметериалов в заданном интервале температур и частот измерительного электрического поля с помощью прецизионного LCR-метра Agilent E4980A (Piezometr) : № 2012619446 : заявл. 01.11.2012 / А. А. Павелко ; правообладатель федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет» (Южный федеральный университет).

А65. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2014611791 Российская Федерация. Автоматическое измерение и расчет сопротивления, тока и удельной электропроводности диэлектрических материалов в зависимости от постоянного напряжения, времени и температуры с помощью мегомметра Agilent 4339B (RMetr) : № 2013661649 : заявл. 16.12.2013 : опубл. 20.03.2014 / А. А. Павелко, А. В. Павленко ; правообладатель федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет» (Южный федеральный университет). — Режим доступа: <u>https://new.fips.ru/Archive//EVM/2014/2014.03.20/DOC/RUNW/000/002/014/611/791/docume nt.pdf</u> (дата обращения 04.08.2022).

А66. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2014611854 Российская Федерация. Автоматическое измерение и расчет квазистатических петель диэлектрического гистерезиса диэлектрических материалов при изменении температуры с помощью мегомметра Agilent 4339B (RLoops) : № 2013661903 : заявл. 16.12.2013 : опубл. 20.03.2014 / А. А. Павелко, А. В. Павленко ; правообладатель федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет» (Южный федеральный университет). – Режим доступа:

<u>https://new.fips.ru/Archive//EVM/2014/2014.03.20/DOC/RUNW/000/002/014/611/854/docume</u> <u>nt.pdf</u> (дата обращения 04.08.2022).

А67. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2014611833 Российская Федерация. Автоматический расчет различных пьезоэлектрических параметров пьезоэлектрических материалов в области высоких температур с помощью RLC-метра Agilent 4285A : № 2013661753 : заявл. 16.12.2013 : опубл. 20.03.2014 / А. А. Павелко, А. В. Павленко ; правообладатель федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет» (Южный федеральный университет). – Режим доступа:

<u>https://new.fips.ru/Archive//EVM/2014/2014.03.20/DOC/RUNW/000/002/014/611/833/docume</u> <u>nt.pdf</u> (дата обращения 04.08.2022).

A68. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2014611962 Российская Федерация. Программа для аттестации И контроля пьезоэлектрических параметров пьезоэлектрических материалов при комнатной температуре с помощью импеданс-метра Wayne Kerr 6500B : № 2013661651 : заявл. 16.12.2013 : опубл. 20.03.2014 / А. А. Павелко, А. В. Павленко ; правообладатель федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет» (Южный федеральный университет). -Режим доступа:

<u>https://new.fips.ru/Archive//EVM/2014/2014.03.20/DOC/RUNW/000/002/014/611/962/docume</u> <u>nt.pdf</u> (дата обращения 04.08.2022).

А69. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2014611790 Российская Федерация. Автоматический расчет диэлектрических спектров сегнетоэлектрических материалов в интервале T=(300-900)К и частот переменного электрического поля f= (0.75-30)МГц с использованием термоконтроллера ИТР2523 и прецизионного LCR-метра Agilent E4285A : № 2013661645 : заявл. 16.12.2013 : опубл. 20.03.2014 / К. П. Андрюшин, И. Н. Андрюшина, А. А. Павелко ; ; правообладатель федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет» (Южный федеральный университет). – Режим

<u>https://new.fips.ru/Archive//EVM/2014/2014.03.20/DOC/RUNW/000/002/014/611/790/docume</u> <u>nt.pdf</u> (дата обращения 04.08.2022).

А70. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2015611357 Российская Федерация. Автоматическое измерение и расчет различных пьезоэлектрических параметров пьезоэлектрических материалов при одновременном воздействии на них постоянного напряжения и температуры с помощью RLC-метра Agilent 4285A и мегомметра Agilent 4339B : № 2014662868 : заявл. 11.12.2014 : опубл. 20.02.2015 / А. А. Павелко, В. С. Лотник ; правообладатель федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет» (Южный федеральный университет). – Режим доступа: https://new.fips.ru/Archive//EVM/2015/2015.02.20/DOC/RUNW/000/002/015/611/357/docume nt.pdf (дата обращения 04.08.2022).

А71. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2016612792 Российская Федерация. Программа для автоматического измерения и расчета параметров диссипации электромагнитных волн СВЧ-диапазона в разрабатываемых различных керамических наноматериалах : № 2016610088 : заявл. 11.01.2016 : опубл. 20.04.2016 / А. А. Павелко, А. Г. Абубакаров ; правообладатель федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет» (Южный федеральный университет). – Режим доступа: <u>https://new.fips.ru/Archive//EVM/2016/2016.04.20/DOC/RUNW/000/002/016/612/792/docume nt.pdf</u> (дата обращения 04.08.2022).

А72. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2016612791 Российская Федерация. Исследование магнитодиэлектрических свойств интеллектуальных материалов при помощи сверхпроводящей магнитной системы CryoFreeMagn5T : № 2016610075 : заявл. 11.01.2016 : опубл. 20.04.2016 / А. А. Павелко ; правообладатель федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет» (Южный федеральный университет). — Режим доступа: https://new.fips.ru/Archive//EVM/2016/2016.04.20/DOC/RUNW/000/002/016/612/791/docume nt.pdf (дата обращения 04.08.2022).

А73. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2016612788 Российская Федерация. Автоматическое измерение и расчет различных пьезоэлектрических параметров пьезоэлектрических материалов в интервале T=(300-900)К с помощью RLC-метра Agilent E4980A и термоконтроллера PTC10 : № 2016610068 : заявл. 11.01.2016 : опубл. 20.04.2016 / А. А. Павелко ; правообладатель федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет» (Южный федеральный университет). – Режим доступа: <u>https://new.fips.ru/Archive//EVM/2016/2016.04.20/DOC/RUNW/000/002/016/612/788/docume nt.pdf</u> (дата обращения 04.08.2022).

А74. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2016612790 Российская Федерация. Автоматический подбор параметров ПИДрегулирования термоконтроллера РТС10 в процессе нагрева и охлаждения термокамеры : № 2016610071 : заявл. 11.01.2016 : опубл. 20.04.2016 / А. А. Павелко ; правообладатель федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет» (Южный федеральный университет). – Режим доступа:

<u>https://new.fips.ru/Archive//EVM/2016/2016.04.20/DOC/RUNW/000/002/016/612/790/docume</u> <u>nt.pdf</u> (дата обращения 04.08.2022).

А75. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2017612893 Российская Федерация. Программа автоматического измерения и расчета различных пьезоэлектрических параметров пьезоэлектрических материалов при изменении величины измерительного сигнала с помощью RLC-метра Agilent E4980A : № 2017610119 : заявл. 10.01.2017 : опубл. 06.03.2017 / А. А. Павелко ; правообладатель федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет» (Южный федеральный университет). – Режим доступа: <u>https://new.fips.ru/ofpstorage/Doc/PrEVM/RUNWPR/000/002/017/612/893/2017612893-</u>00001/document adf (нате образования 04.08.2022).

<u>00001/document.pdf</u> (дата обращения 04.08.2022).

А76. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2017612694 Российская Федерация. Программа автоматического расчета различных параметров размытия максимума диэлектрической проницаемости сегнетоэлектрических материалов, измеряемой с помощью RLC-метра Agilent E4980A : № 2017610269 : заявл. 10.01.2017 : опубл. 02.03.2017 / А. А. Павелко ; правообладатель федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет» (Южный федеральный университет). – Режим доступа: <u>https://new.fips.ru/ofpstorage/Doc/PrEVM/RUNWPR/000/002/017/612/694/2017612694-</u>00001/document.pdf (дата обращения 04.08.2022).

А77. Свидетельство о государственной регистрации базы данных № 2017620270 Российская Федерация. База данных пьезоэлектрических параметров твердых растворов системы PbTiO₃-PbZrO₃-PbNb_{2/3}Mg_{1/3}O₃-PbGeO₃ : № 2017620023 : заявл. 10.01.2017 : опубл. 03.03.2017 / А. А. Павелко ; правообладатель федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет» (Южный федеральный университет). – Режим доступа: <u>https://new.fips.ru/ofpstorage/Doc/PrEVM/RUNWDB/000/002/017/620/270/2017620270-</u> 00001/document.pdf (дата обращения 04.08.2022).

Диссертационная работа выполнена в рамках следующих научноисследовательских работ:

✓ ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научнотехнологического комплекса России»: Соглашение о предоставлении субсидии №14.575.21.0007 «Разработка экологически безопасных методов создания интеллектуальных материалов, не содержащих свинец, на основе наноструктурированных сред с высоким уровнем диссипативных характеристик, анизотропии, чувствительности и температурной стабильности пьезодиэлектрических коэффициентов для радиопоглощающих устройств, ультразвуковой техники, медицинской диагностики» (2014-2015);

- ✓ Научных проектов в рамках базовой части государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации: № 1927 «Структура, фазообразование и макроотклики в функциональных нецентросимметричных материалах на основе многокомпонентных нетоксичных сред с высокой степенью поглощения электромагнитных волн СВЧ диапазона, характеризующихся особыми электрическими, магнитными и сегнетоэластическими свойствами (моно-, поликристаллы, низко- и наноразмерные гетеросистемы, фононная керамика, композиты)» (2014-2016); № 3.6371.2017/БЧ «Разработка физических основ создания нетоксичных сегнето (магнито) упорядоченных сред с гигантским СВЧ-поглощением электромагнитного излучения, высокими показателями пьезоэлектрической активности, диэлектрической управляемости и мультикалорического эффекта на основе гетерогенных наноструктурированных сред» (2017-2019); № 0852-2020-0032 «Экологически чистые материалы для инновационных мультифункциональных систем: от цифрового дизайна к производственным технологиям» (2020-2022);
- ✓ грантов Президента РФ: № МК-3232.2015.2 «Фазовые состояния, магнитодиэлектрический эффект, пьезо- и диэлектрические свойства многокомпонентных сред с различным характером проявления сегнетоэлектрической и магнитной активности» (2015-2016); № СП-170.2019.1 «Резонансная пьезоэлектрическая импеданс-спектроскопия неупорядоченных сегнетоэлектриков» (2019-2020);