

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
*Федеральное государственное образовательное учреждение высшего
профессионального образования
«Дагестанский государственный университет»*

на правах рукописи

Абдулвахидов Башир Камалудинович



**Фазовые переходы, динамика решетки и электрофизические свойства
 PbMnVO_3 (В - Nb, Ta) и CoFe_2O_4 в композиции с PbTiO_3**

2.6.6. Нанотехнологии и наноматериалы

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук,

профессор Садыков Садык Абдулмуталибович

Махачкала

2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение

Общая характеристика работы.....4

Актуальность проблемы.....4

Глава 1. Обзор литературы

1.1. Три класса составных частей мультиферроиков.....13

1.2. Сегнетомагнетики - мультиферроики перовскитовой структуры.....21

1.3. Шпинелевые ферриты в композиции с сегнетоэлектриками.....25

Выводы I главы.....38

Глава 2. Объекты, методы получения и измерительная аппаратура

2.1. Методы получения40

2.2. Измерительная аппаратура и методика эксперимента42

2.3 Электронная микроскопия и рентгеноспектральная характеристика керамических образцов.....44

2.4 Изучение степени окисления ионов Pb, Mn и Nb в составах

$(1-x)\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x(\text{PbTiO}_3)$ и $(1-x)\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3-x(\text{PbTiO}_3)$ 52

2.5 Выводы 2 главы.....54

Глава 3. Реальная структура составов $(1-x)\text{PbMn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$,

$(1-x)\text{PbMn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ и $(1-x)\text{CoFe}_2\text{O}_4-x\text{PbTiO}_3$56

3.1. Рентгендифрактометрическое изучение кристаллической структуры составов макро – и наномасштабов $(1-x)\text{PbMn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$, $(1-x)\text{PbMn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ и $(1-x)\text{CoFe}_2\text{O}_4-x\text{PbTiO}_3$56

3.2. Выводы главы 3.....74

Глава 4. 4 Физические свойства составов $(1-x)\text{PbMn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$,

$(1-x)\text{PbMn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ и $(1-x)\text{CoFe}_2\text{O}_4-x\text{PbTiO}_3$, сопровождающиеся эффектами диссипации электрической энергии.....75

4.1 Диэлектрические свойства.....75

4.2 Анализ диэлектрических спектров $(1-x)\text{PbMn}_{0.33}\text{Nb}_{0.66}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ и

$(1-x)\text{PbMn}_{0.33}\text{Ta}_{0.66}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$	86
4.3 Метод импеданс-спектроскопии.....	91
4.4 Гальваномангнитные свойства $(1-x)\text{PbMn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$, $(1-x)\text{PbMn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ и $(1-x)\text{CoFe}_2\text{O}_4-x\text{PbTiO}_3$	108
4.5 Магнитные характеристики составов $(1-x)\text{PbMn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$, $(1-x)\text{PbMn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ и $(1-x)\text{CoFe}_2\text{O}_4-x\text{PbTiO}_3$	116
4.6 Выводы 4 главы.....	127
Глава 5. Динамика кристаллической решетки $(1-x)\text{PbMn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$, $(1-x)\text{PbMn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ и $(1-x)\text{CoFe}_2\text{O}_4-x\text{PbTiO}_3$	129
5.1 Оптическое поглощение и ширина запрещенной зоны $(1-x)\text{PbMn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ $-x\text{PbTiO}_3$, $(1-x)\text{PbMn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ и $(1-x)\text{CoFe}_2\text{O}_4-x\text{PbTiO}_3$	129
5.2 Инфракрасные колебательные спектры составов $(1-x)\text{PbMn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ $-x\text{PbTiO}_3$, $(1-x)\text{PbMn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ и $(1-x)\text{CoFe}_2\text{O}_4-x\text{PbTiO}_3$	138
5.3 Рамановские спектры $(1-x)\text{CoFe}_2\text{O}_4-x\text{PbTiO}_3$ и $(1-x)(\text{PbMn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3-$ $x\text{PbTiO}_3)$	144
5.4 Выводы 5 главы	147
Заключение	148
Список принятых сокращений и обозначений.....	150
Литература.....	151
Список авторских публикаций.....	171
Приложение А.....	175
Приложение Б.....	177
Приложение В.....	179
Приложение Г.....	180
Приложение Д.....	187

ВВЕДЕНИЕ

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы

Поиск новых сегнетоэлектрических и ферромагнитных соединений, обладающих полифункциональными свойствами, и их экспериментальное изучение привели к развитию физики магнитных и сегнетоэлектрических явлений, расширению числа известных сегнетоэлектриков. Возможность одновременного существования в некоторых кристаллах магнитного и электрического упорядочения впервые предсказал Пьер Кюри [1]. Смоленским Г. А. с сотрудниками в 1958 г. был открыт ряд сегнетоэлектриков с магнитным упорядочением, представляющих собой сегнетоэлектрики-антиферромагнетики со структурой типа перовскита [2].

Взаимное влияние магнитных и сегнетоэлектрических подсистем формирует в этих составах ряд интересных эффектов. В отечественной литературе такие кристаллы принято называть **сегнетомагнетиками** [1,3,4], для которых характерно сосуществование ферроэлектрического и ферро(антиферро-)магнитного порядка [5]. В зарубежной литературе применяется понятие «мультиферроики», которое означает сосуществование любых двух «ферро» упорядочений (например, сегнетоэластичности). Японским учёным Кетзиро Айзу они были объединены в 1969 году в один класс веществ с общим названием *ферроики*. *Мультиферроиками* называются материалы, в которых существуют как минимум два из трёх типов упорядочений: магнитного, электрического, механического. Однако часто понятие «мультиферроики» употребляется в более узком смысле, тождественном значению термина «сегнетомагнетики».

В последние 40 лет также интенсивно изучаются составы, которые принято называть **сегнеторелаксорами**. Это сегнетоэлектрики с размытым фазовым переходом, диэлектрическая поляризация которых в области фазового перехода имеет релаксационный характер. Согласно Исупову В.А. [6], сегнеторелаксоры

представляют собой кристаллы $AB'B''O_3$ с атомным разупорядочением какой-то из подрешеток, и в которых хаотично распределены полярные области нанометрового масштаба, которые контактируют друг с другом и с окружающими параэлектрическими областями не только через электромагнитные поля, но и через механическую деформацию. Им также свойственны гигантские значения диэлектрической проницаемости в области фазового перехода.

В зависимости от наличия локального беспорядка, приводящего к изменению локального электрического поля и деформаций, наличия локального вакансионного беспорядка, наличия локального поля, обусловленного гетеровалентностью катионов на В-позициях и локального поля деформаций, причиной которому являются наличие на В-позициях ионов с разными ионными радиусами, различается и классификация релаксоров [7].

Анализ литературы показывает, что сегодня на первый план в физическом материаловедении выходит поиск соединений и составов, обладающих мультиферроидными и релаксорными свойствами. Такие материалы могут найти широкое применение в качестве сенсоров для различных газов, датчиков слабых магнитных и электрических полей, активных элементов, обладающих электро- и магнитокалорическими эффектами, миниатюрных актюаторов, в СВЧ-электронике и т. д. Однако получение таких материалов является достаточно сложной задачей. Очень часто процесс их синтеза сопровождается образованием нежелательных примесных фаз, или они синтезируются в centrosymmetric фазе. Составы, пригодные для практических применений, должны обладать хорошей чувствительностью к внешним воздействиям, повторяемостью физических свойств и стабильностью параметров.

До сих пор среди составов, обладающих сегнетоэлектрическими и магнитными свойствами, малоизученными остаются такие составы, как $PbMn_{0.33}Nb_{0.66}O_3$ (PMnN) и $PbMn_{0.33}Ta_{0.66}O_3$ (PMnT) и твердые растворы на основе каждого из них в композиции $PbTiO_3$ (далее – PMnN-РТО и PMnT-РТО), что обусловлено сложностью их получения без примесных фаз. Практически нет работ

по этим составам нанометрового масштаба. В состав двух первых объектов входят ионы марганца, обладающие магнитным моментом и переменной валентностью от 2^+ до 7^+ . Вторая компонента этих твердых растворов представляет собой хорошо изученный классический сегнетоэлектрик, переходящий из высокосимметричной кубической сингонии $R\bar{3}m$ в тетрагональную сингонию $P4mm$ при температуре Кюри $T_c = 490$ °С и является базовой компонентой твердых растворов сегнетопьезоэлектрика $Pb(Zr,Ti)O_3$. Наличие в составах $PMnN$ и $PMnT$ ионов марганца Mn , обладающих магнитным моментом, и сегнетоактивных ионов ниобия Nb^{5+} и тантала Ta^{5+} делает эти два состава претендентами на соответствующие места среди ферроупорядоченных веществ, обладающих релаксорным поведением поляризации, а введение $PbTiO_3$ в качестве дополнительной компоненты позволит варьировать их основные параметры.

Другими интересными объектами для экспериментального изучения являются составы $(1-x)CoFe_2O_4-x(AVO_3)$, представляющие собой по литературным данным однородные двухкомпонентные системы, отличающиеся по химическому составу, физическим свойствам и разделённые чётко выраженной границей. Такие составы принято называть композитами. Они в последнее время становятся объектом пристального внимания теоретиков и исследователей. Принято считать, что в них компоненты не смешиваются на уровне структурных единиц, и это основное отличие их от сплавов и химических соединений. Им характерны такие физические свойства, которыми не обладает каждая компонента в отдельности. В данной работе в качестве второй компоненты мы взяли сегнетоэлектрик $PbTiO_3$ (РТО). Однако экспериментальные результаты изучения композитов $(1-x)(CoFe_2O_4)-x(PbTiO_3)$ и их интерпретация, опубликованные в литературе, носят противоречивый характер.

Первая компонента состава $(1-x)(CoFe_2O_4)-x(PbTiO_3)$ представляет собой обращенную ферритовую шпинель (феррит кобальта) с высокими химической стабильностью и диэлектрической проницаемостью в широком диапазоне частот. Пространственная группа симметрии $O_h^7 (Fd\bar{3}m)$.

Среди достоинств CoFe_2O_4 (CFO) можно выделить маленькое значение удельной электрической проводимости и высокое значение магнитной проницаемости; магнитная индукция насыщения CoFe_2O_4 меньше, чем у металлических магнитных составов, что открывает возможность для практического применения его в устройствах, работающих в высокочастотном диапазоне при малых индукциях. Для CoFe_2O_4 также характерны большой коэффициент магнитострикции и механическая твердость [8,9]. По электрическим свойствам он относится к полупроводникам, и его эффективная удельная электрическая проводимость увеличивается с возрастанием частоты. Феррит кобальта является технологически важным материалом в магнитных носителях записи с высокой плотностью информации [10], в магнитно-резонансной томографии, биосенсорах, магнитной гипертермии и газовых сенсорах [11 – 13].

Вторая компонента PbTiO_3 в виде керамики является бесполезным материалом для практических целей из-за большой спонтанной деформации, $\delta = 0.063$, приводящей к разрушению изделия из этого вещества. В то же время PbTiO_3 является одним из основных и незаменимых на сегодняшний день компонентов многих функциональных материалов пьезоэлектрического приборостроения [14 – 16].

Однако несмотря на большое количество публикаций по ферриту кобальта, литературы по наноструктурированным составам $(1-x)\text{CoFe}_2\text{O}_4-x\text{PbTiO}_3$ мало, и некоторые физические свойства (например, теплоемкость и магнитнорезонансное поглощение, поляризационные свойства) остаются неизученными. Согласно литературным данным [17,18], при совместном синтезе CoFe_2O_4 и PbTiO_3 итоговый состав не всегда является композитом в классическом понимании, но детально этот вопрос не изучен. Не изучено влияние структурных дефектов композитов $(1-x)\text{CoFe}_2\text{O}_4-x\text{PbTiO}_3$ на их физические свойства. Совокупность полезных свойств CoFe_2O_4 и PbTiO_3 и существующий пробел в изучении в вышеназванных свойств композита являлась мотивацией для комплексного изучения физических свойств составов $(1-x)\text{CoFe}_2\text{O}_4-x\text{PbTiO}_3$.

Данная работа частично выполнена на кафедре физики конденсированного состояния и наносистем ФГБОУ ВО «Дагестанский государственный университет» при поддержке государственного задания (проект № FZNZ-2025-0003).

Таким образом, диссертация посвящена **актуальной проблеме** одной из ветвей физики конденсированного состояния, а именно – физического материаловедения, – получению и установлению связи между структурой и свойствами составов PMnN-PTO , PMnT-PTO и CFO-PTO как макроскопического, так и нанометрового масштабов.

Объект и предмет исследования. Объектом исследования являлась реальная структура составов перовскитовой структуры свинецсодержащих манганатов ниобата и танталата, а также обращенной шпинели в композиции с титанатом свинца. **Предметом исследования** в рамках изучаемого объекта служит влияние размеров кристаллитов и концентрации титаната свинца на физические свойства и структуру манганатов ниобата, танталата свинца и феррита кобальта.

Целями данной работы являлись:

- оптимизация условий получения твердофазным методом PMnN , PMnT , CFO и сложных составов на их основе в композиции PTO ;
- исследование их физических свойств в широком интервале температур и магнитных полей для выявления взаимного воздействия сегнетоэлектрических и магнитных подрешеток;
- установление связи между структурой и их физическими свойствами;
- изучение размерного эффекта PMnN , PMnT и CFO ;
- изучение размерного эффекта PMnN-PTO , PMnT-PTO и CFO-PTO .

Для достижения поставленных целей необходимо было решить следующие междисциплинарные **задачи**:

- получить твердофазным методом составы $(1-x)\text{PbMn}_{0.33}\text{Nb}_{0.66}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$, $(1-x)\text{PbMn}_{0.33}\text{Ta}_{0.66}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ и $(1-x)\text{CoFe}_2\text{O}_4-x\text{PbTiO}_3$;
- получить нанометрового масштаба составы $(1-x)\text{PbMn}_{0.33}\text{Nb}_{0.66}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$, $(1-x)\text{PbMn}_{0.33}\text{Ta}_{0.66}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ и $(1-x)\text{CoFe}_2\text{O}_4-x\text{PbTiO}_3$;

- определить параметры решетки $(1-x)\text{PbMn}_{0.33}\text{Nb}_{0.66}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$, $(1-x)\text{PbMn}_{0.33}\text{Ta}_{0.66}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ и $(1-x)\text{CoFe}_2\text{O}_4-x\text{PbTiO}_3$;
- изучить ИК-спектры $(1-x)\text{PbMn}_{0.33}\text{Nb}_{0.66}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$, $(1-x)\text{PbMn}_{0.33}\text{Ta}_{0.66}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ и $(1-x)\text{CoFe}_2\text{O}_4-x\text{PbTiO}_3$;
- получить нанометрового масштаба композиты $(1-x)\text{CoFe}_2\text{O}_4-x\text{PbTiO}_3$ и изучить их физические свойства;
- изучить оптические спектры поглощения $(1-x)\text{PbMn}_{0.33}\text{Nb}_{0.66}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$, $(1-x)\text{PbMn}_{0.33}\text{Ta}_{0.66}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ и $(1-x)\text{CoFe}_2\text{O}_4-x\text{PbTiO}_3$;
- изучить магнитные свойства $(1-x)\text{PbMn}_{0.33}\text{Nb}_{0.66}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$, $(1-x)\text{PbMn}_{0.33}\text{Ta}_{0.66}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ и $(1-x)\text{CoFe}_2\text{O}_4-x\text{PbTiO}_3$;
- изучить диэлектрические свойства $(1-x)\text{PbMn}_{0.33}\text{Nb}_{0.66}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$, $(1-x)\text{PbMn}_{0.33}\text{Ta}_{0.66}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ и $(1-x)\text{CoFe}_2\text{O}_4-x\text{PbTiO}_3$;
- изучить магнито-диэлектрические свойства $(1-x)\text{PbMn}_{0.33}\text{Nb}_{0.66}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$, $(1-x)\text{PbMn}_{0.33}\text{Ta}_{0.66}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ и $(1-x)\text{CoFe}_2\text{O}_4-x\text{PbTiO}_3$;

При выполнении диссертационной работы диссертант руководствовался общенаучными принципами и методами, а основными **методами** исследования являлись оптические, магнитные, диэлектрические, импедансспектроскопические и рентгендифрактометрические методы.

Научная новизна определяется следующими результатами, полученными впервые:

1. Оптимизирована методика получения беспримесных твердых растворов $\text{PbMn}_{0.33}\text{Nb}_{0.66}\text{O}_3$.
2. Исследовано формирование целевых свойств путем «разбавления» $\text{PbMn}_{0.33}\text{Nb}_{0.66}\text{O}_3$ и $\text{PbMn}_{0.33}\text{Ta}_{0.66}\text{O}_3$ классическим сегнетоэлектриком PbTiO_3 .
3. Установлена область морфотропного фазового перехода твердых растворов $(1-x)\text{PbMn}_{0.33}\text{Nb}_{0.66}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$.
4. Изучены диэлектрические и транспортные свойства и структурные параметры $(1-x)\text{PbMn}_{0.33}\text{Nb}_{0.66}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$, $(1-x)\text{PbMn}_{0.33}\text{Ta}_{0.66}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ и $(1-x)\text{CoFe}_2\text{O}_4-x\text{PbTiO}_3$.

5. Показано, что совместное твердофазное спекание CoFe_2O_4 и PbTiO_3 сопровождается образованием дополнительных фаз: гексаферрита свинца $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$, композита $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-PbTiO}_3$ и дефектных твердых растворов.

6. Установлена связь динамики кристаллической решетки с размерностью и структурным совершенством составов.

Научная и практическая значимость определяются тем, что полученные результаты развивают и дополняют представления о структурных изменениях в процессе синтеза мультиферроиков – шпинелевых ферритов в композиции с сегнетоэлектриками, фазовых переходах в сегнетомагнетиках – сегнетоэлектриках, а также могут быть использованы для оптимизации технологии их получения.

Основные научные положения, выносимые на защиту:

1. При комнатной температуре симметрия твердого раствора $\text{PbMn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ описывается пространственной группой $R\bar{3}m$ и сохраняется после наноструктурирования под давлением 1 ГПа. В концентрационном интервале $0.15 \leq x \leq 0.25$ твердый раствор $(1-x)\text{PbMn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3\text{-}x\text{PbTiO}_3$ соответствует морфотропной области, граничащей с областями ромбоэдрической $R\bar{3}m$ и тетрагональной сингонии $R4mm$.

2. Рассеяние носителей заряда на аморфных границах зерен наноструктурированных CoFe_2O_4 и композитов $(1-x)\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-}x\text{PbTiO}_3$ с концентрацией $x > 0.2$ обуславливает рост реальной части импеданса $\rho'(\omega)$ и сдвиг максимума мнимой части импеданса $\rho''(\omega)$ в область низких частот (10-100 Гц) из-за того, что сопротивление межзеренных границ R_{gb} превышает сопротивление объема зерен R_b .

3. Наноструктурирование макроскопических твердых растворов $(1-x)\text{PbMn}_{0.33}\text{Nb}_{0.66}\text{O}_3\text{-}x\text{PbTiO}_3$ приводит к увеличению ширины запрещенной зоны E_g в области морфотропного фазового перехода для концентрации $x = 0.2$ до максимальной величины, равной 3.58 эВ, по сравнению с макроскопическим состоянием, имеющим ширину запрещенной зоны E_g , равную 3.10 эВ; эта

тенденция сохраняется при наноструктурировании составов $(1-x)\text{CoFe}_2\text{O}_4-x\text{PbTiO}_3$, и меняется на обратную для составов $(1-x)\text{PbMn}_{0.33}\text{Ta}_{0.66}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$.

Апробация основных результатов диссертации. Результаты диссертации были представлены на:

1. **Школа ПИЯФ** по физике конденсированного состояния. ФКС-16, Санкт-Петербург, 14.03.2016 г.;

2. **Школа ПИЯФ** по физике конденсированного состояния ФКС-2017 11–16 марта 2017 г., Санкт-Петербург;

3. **International Conference** on «Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications» Jabalpur, India, October 14-16, 2017;

4. **Всероссийская конференция** с международным участием «Химия твердого тела и функциональные материалы – 2018» 12-й Всероссийский симпозиум с международным участием «Термодинамика и материаловедение», Санкт-Петербург, 20-27 мая 2018 г.;

5. **Международная конференция RPS-24** «Релаксационные явления в твердых телах», г. Воронеж, 13-18 сентября 2019 г.;

6. **Международная конференция** «Тенденции развития физики конденсированных сред», Фергана, 2023 г..

Публикации. По теме диссертации опубликовано 14 работ, в том числе 6 статей [A1-A6] категорий K1, K2, индексируемых в Scopus и Web of Science, 1 статья [A7] категории K3 списка ВАК и 7 публикаций [A8-A14] в сборниках трудов международных школ и конференций

Личный вклад автора. Выбор научной темы, постановка и решение задач, обсуждение полученных результатов проводились автором совместно с научным руководителем. Все основные научные результаты получены лично автором. Соавторами научных публикаций являются Садыков С. А., Сирота М. А., Солдатов А. В., Будник А. П., Ластовина Т. А., Дмитренко И. П., Мардасова И. В., Витченко М. А., Каллаев С. Н., Омаров З., Абдулвахидов К. Г. и Ли Чжэню.

Объем и структура работы

Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, заключения и списка использованной литературы. Объем диссертации составляет 194 страниц, в том числе 72 рисунка, 5 приложений, 20 таблиц, 19 страниц списка литературы и 3 страницы списка авторских публикаций, обозначенных литерой А.

Глава 1 Обзор литературы

1.1 Три класса составных частей мультиферроиков

Твердые растворы $(1-x)\text{PbMn}_{0.33}\text{Nb}_{0.66}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ и $(1-x)\text{PbMn}_{0.33}\text{Ta}_{0.66}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ являются аналогами хорошо изученных и обладающих экстремальными свойствами и нашедших практическое применение составов с релаксорным поведением $(1-x)\text{PbMg}_{0.33}\text{Nb}_{0.66}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ [19, 20] и $(1-x)\text{PbMg}_{0.33}\text{Ta}_{0.66}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ [21 – 23]. Поэтому с практической точки зрения представляет интерес изучение структуры и выявление особенностей физических свойств составов $(1-x)\text{PMnN}$ - $x\text{PbTiO}_3$ и $(1-x)\text{PMnT}$ - $x\text{PbTiO}_3$ в широком температурном и частотном интервалах, а также в магнитных полях.

Однако важно установить класс ферроупорядоченных веществ [24], к которым относятся PMnN и PMnT , и акцентировать внимание на изучении тех физических свойств, которые больше всего свойственны тому или иному классу. Поэтому ниже рассмотрим основные эмпирические признаки каждого из трех классов (рисунок 1) в отдельности и мультиферроиков, как подкласса веществ, представляющих собой их пересечение и сочетающих в себе одновременно свойства хотя бы двух из них.

Сегнетоэлектриками (СЭ) называются вещества с кристаллической структурой, обладающие в некотором интервале температур и механических напряжений спонтанной электрической поляризованностью (P_s), направление которой может быть изменено в строго определенных кристаллографических направлениях приложением внешнего электрического поля или механического напряжения. Этим они отличаются от пьезоэлектриков, приобретающих необратимую по направлению поляризованность в момент кристаллизации.

В сегнетоэлектриках первый же фазовый переход (ФП) из парафазы в сегнетофазу сопровождается электрическим двойникованием. Другими словами, формированием полярных областей – доменов, размеры которых простираются от единиц до тысяч нанометров. Для СЭ характерна петля диэлектрического

гистерезиса, а у *антисегнетоэлектриков* (АСЭ) или отсутствует петля гистерезиса, или она двойная [2].

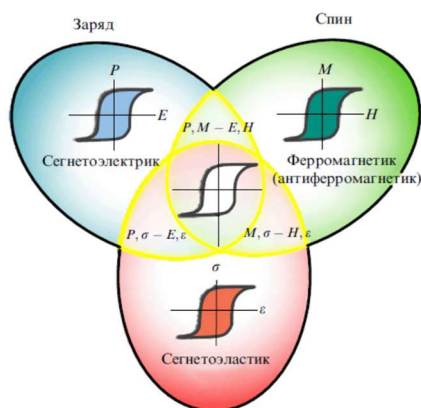


Рисунок 1 – Схематическое представление трех классов «ферроупорядоченных» веществ [13]

В антисегнетоэлектриках электрические двойники неполярны. АСЭ фаза представляет систему эквивалентных подрешеток с равными, но противоположно направленными векторами P_s . Этой фазе характерно наличие атомной сверхструктуры. Условия возникновения АСЭ и СЭ свойств близки у изоморфных соединений. В некоторых веществах, например, в $PbZrO_3$ наблюдается ФП между СЭ и АСЭ фазами. В смещающем поле температура Кюри (T_c) у СЭ растет, в то время, когда у АСЭ T_c снижается. Для СЭ характерно наличие пьезоэффекта, а у АСЭ он слабый или отсутствует. СЭ и АСЭ фазовые переходы являются переходами I или II рода. При фазовых переходах I рода фактор упорядоченности η изменяется скачком, и в определенной температурной области возможно сосуществование двух фаз. А при переходах II рода η , как и термодинамические функции (ТФ), меняется непрерывно, а производные ТФ испытывают скачок. Отметим, что в качестве фактора упорядоченности в разложении термодинамического потенциала сегнетоэлектриков служит спонтанная поляризованность P_s . Для описания физических свойств применяется термодинамическая теория фазовых переходов Ландау Л. Д. и Лифшица Е. М., развитая впоследствии отечественными и зарубежными учеными.

Температурная зависимость диэлектрической проницаемости ε в параэлектрической области описывается соотношением, аналогичным закону Кюри-Вейсса в ферромагнетизме:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + C_{c-w}/(T-T_{c-w}) \quad (1)$$

Здесь C_{c-w} – постоянная Кюри-Вейсса, T_{c-w} – температура Кюри-Вейсса.

При ФП I рода $T_c > T_{c-w}$ спонтанная поляризованность $|P_s|$ изменяется скачком. Для ФП II рода $|P_s|$ изменяется плавно, а температура Кюри $T_c = T_{c-w}$. Однако не всегда одновременно соблюдаются эти условия; их выполнение зависит от многих факторов.

Другая разновидность ферроиков – это **сегнетоэластики**. В них фазовый переход из более centrosymmetric (параэластической) фазы в полярную (сегнетоэластическую) фазу сопровождается спонтанной деформацией кристаллической решетки относительно исходной, которая может быть реориентирована внешним механическим напряжением [25 – 28]. При температурах выше точки фазового перехода в сегнетоэластиках отсутствует центр инверсии [29]. В таких кристаллах пьезоэлектрический эффект существует в параэлектрической фазе, а спонтанная поляризация ниже точки Кюри имеет деформационный характер. Характерной для сегнетоэластиков является возможность менять ориентацию доменов в низкосимметричной фазе путем приложения электрического поля. Для них также характерна линейная связь деформации и поляризованности. При переключении наряду с переориентацией P_s имеет место и переориентация деформации.

Согласно Айзу К. [30] и Шувалову Л.А. [31], сформировалась следующая классификация сегнетоэластиков.

Чистые сегнетоэластики. Параметром перехода являются компоненты тензора деформации или их линейные, инвариантные к преобразованиям симметричной фазы, «конструкции». Чистые сегнетоэластики не обладают сегнетоэлектрическими свойствами, но могут обладать пьезоэлектрическими

свойствами, если несимметричная фаза нецентросимметрична. Выше точки перехода упругая податливость $s_{kk'}$ изменяется в соответствии с законом Кюри-Вейсса. Если параметром порядка не является деформация, а переход совершается в результате потери устойчивости по параметру, характеризующему изменение трансляционной симметрии, но индуцирующему изменения тензора термического расширения, то имеет место чистый, несобственный сегнетоэластический переход [32]. К сегнетоэластике с таким переходом относятся $\text{KN}_3(\text{SeO}_3)_2$, $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ и др.

Сегнетоэластики-сегнетоэлектрики. Здесь возможны три случая.

1. Компоненты параметра порядка представляют собой компоненты тензора деформации \mathbf{u} , индуцирующие появление в несимметричной фазе вектора спонтанной поляризованности. Сегнетоэластик в данном случае является одновременно несобственным сегнетоэлектриком.

2. Компонентами параметра порядка являются компоненты поляризованности, индуцирующие возникновение спонтанной деформации. Переход является собственным сегнетоэлектрическим и несобственным сегнетоэластическим.

3. Параметр порядка представляет собой величина $\eta(q_1, q_2)$, определяющая изменение трансляционной симметрии и индуцирующая возникновение P_s и деформации. В данном случае имеет место несобственный сегнетоэластический – сегнетоэлектрический переход.

Примером веществ, обладающих одновременно и сегнетоэластическими, и сегнетоэлектрическими свойствами, являются BaTiO_3 , $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$, KN_2PO_4 и др.

В [33] рассматривается современное описание сегнетоэластиков и на основе работ более ранних авторов представлена симметричная классификация фазовых переходов в них.

Гриднев С. А. [34] описал ряд общих черт сегнетоэластических фазовых переходов:

- наличие параметра перехода;
- сравнительно малые смещения атомов и искажения ячейки при ФП;
- возникновение упругих двойников – сегнетоэластических доменов ниже T_c ;

– нелинейная связь между спонтанной деформацией ζ и внешним механическим напряжением σ ;

– наличие петли механического гистерезиса $\zeta(\sigma)$ при циклировании σ .

В одноосных сегнетоэлектриках сегнетоэластические домены совпадают с сегнетоэлектрическими. Многоосные сегнетоэлектрики являются также и сегнетоэластиками. В таких кристаллах, как BaTiO_3 , которые являются многоосными, несколько сегнетоэлектрических доменов могут существовать внутри каждого сегнетоэластического домена.

Далее рассмотрим *ферромагнетики*, представляющие составную часть трех классов ферроупорядоченных веществ. Наиболее простым типом упорядочения является ферромагнитное, при котором магнитные моменты всех атомов параллельны.

Согласно Хёрду К. Ж. [35] в основе интерпретации магнитных явлений в кристаллических телах лежат два основных представления. Согласно первому представлению, ионам в кристаллическом теле характерны дискретные микроскопические магнитные моменты.

Согласно второму представлению, микроскопические магнитные моменты взаимодействуют не только как обычные диполи, но и связаны также силами квантовомеханической природы. Эти силы принято называть обменными силами. Они зависят как от расстояния между магнитными ионами, так и от их позиции в кристаллической решетке. Немаловажное значение имеет и форма кристаллического тела. Источником магнетизма является электрон, который наряду с зарядом обладает и спином (собственный момент импульса), и соответствующим ему собственным магнитным моментом (магнетон Бора). Другими словами, для возникновения магнетизма необходимо наличие в веществе атомов с заполненными неполностью d - или f -электронными оболочками. Это означает нескомпенсированность спиновых и орбитальных моментов электронов в оболочке.

В 1907 году Вейсс П. ввел понятие молекулярного поля с целью объяснения первоисточников возникновения ферромагнитного упорядочения и спонтанной намагниченности [36]. Соответствующий вклад в описание сил взаимодействия, приводящих к магнитному упорядочению, был внесен Френкелем Я. И. и Гейзенбергом В. [37, 38].

При описании физических свойств ферромагнетиков чаще всего оперируют термодинамической теорией фазовых переходов II рода Ландау Л. Д. [39]. Впервые эту теорию применительно к магнитным явлениям рассмотрели Вонсовский С. В. [40] и Гинзбург В. Л. [41]. В качестве параметра порядка берут намагниченность [42]. Термодинамический потенциал ферромагнетика Φ можно представить в виде ряда четных степеней намагниченности, ограничив членами четвертого порядка:

$$\Phi = \frac{1}{2}aM^2 + \frac{1}{4}bM^4 - HM \quad (2)$$

Условия минимума Φ имеют следующий вид:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial M} = aM + bM^3 - H = 0, \quad (3)$$

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial M^2} = a + 3bM^2 > 0 \quad (4)$$

Приравнивая $H = 0$, из (3) получим два корня: $M = 0$ и

$$M = \sqrt{-\frac{a}{b}} \quad (5)$$

Решение $M = 0$ соответствует $T > T_c$. Тогда $a > 0$. Решение (5) соответствует области M_s , где $a < 0$. Во всем температурном интервале $b > 0$. Из условия непрерывности Φ следует, что $a = 0$ при $T = T_c$. Коэффициент a является функцией температуры. Разложив её по степеням $(T - T_c)/T_c$ вблизи T_c и ограничиваясь первым членом, получим

$$a = \acute{a} \frac{T - T_c}{T_c}, \quad (6)$$

где \acute{a} – некоторый коэффициент. Подставим это выражение в (5), получим

$$M_s = \left[\frac{\acute{a}(T - T_c)}{bT_c} \right]^{1/2} \quad (7)$$

Продифференцировав (3) по H при условии, что $M = 0$ и $T > T_c$, получим $\chi = 1/a$.
Окончательное выражение для магнитной восприимчивости имеет вид:

$$\chi = \frac{T_c}{a(T - T_c)} \quad (8)$$

Видно, что χ следует закону Кюри – Вейсса.

Следующая группа ферроиков – это **антиферромагнетики**, которым характерна антиферромагнитная ориентация магнитных моментов взаимодействующих атомов. Такие системы можно рассматривать как двухрешеточные с противоположно направленными магнитными моментами атомов. У антиферромагнетиков результирующая намагниченность равна нулю. Для теоретического рассмотрения антиферромагнетиков также применяется термодинамическая теория фазовых переходов II рода Ландау Л. Д. Она позволяет также перечислить все типы магнитных структур, в том числе и геликоидальные, которые возникают при ФП [43, 44]. Класс антиферромагнетиков достаточно обширный, однако, мы не будем рассматривать их отдельно от составов перовскитовой структуры.

Далее рассмотрим **мультиферроики** – вещества, обладающие электрическим (зарядовым) и магнитным (спиновым) упорядочением. Как было упомянуто выше, в отечественной литературе такие вещества было принято называть сегнетомагнетиками (*СМ*).

Общепринято представлять кристаллическую структуру сегнетомагнетиков как вставленные друг в друга и взаимопроникающие две кристаллические подсистемы, обладающие электрическими и магнитными дипольными моментами. Для описания физических свойств *СМ* можно применять термодинамическую теорию [45 – 48].

В [45] рассмотрение проведено для однодоменного кристалла, находящегося в слабых электрическом и магнитном полях. Следующим допущением является близость температур сегнетоэлектрического T_c и ферромагнитного T_m фазовых переходов. При разложении термодинамического потенциала Φ в ряд принято, что

$\Phi(P, I) = \Phi(-P, I) = \Phi(P, -I) = \Phi(-P, -I)$, где P – поляризованность, I – намагниченность.

Термодинамический потенциал записывается в следующем виде:

$$\Phi = \Phi_0 + \alpha P^2 + (\beta/2)P^2 - PE + \alpha' M^2 + (\beta'/2)M^2 - MH + \gamma P^2 M^2 \quad (9)$$

Здесь $\Phi_0, \alpha, \beta, \alpha', \beta', \gamma$ – функции, зависящие от температуры и давления. Из условия минимальности потенциала определяются равновесные значения параметров при учете условий устойчивости. Когда $\theta_M > \theta_c$ при $T > \theta_M$ ($P_s = M_s = 0$), имеем $\alpha > 0, \alpha' > 0$. Когда $\theta_c < T < \theta_M$ ($P_s = 0$) имеем

$$M_s = -\alpha'/\beta', \quad (10)$$

$$\alpha\beta' - \alpha'\gamma > 0, \beta > 0, \alpha' > 0$$

Очевидно, что при $T = \theta_M$ $\alpha'_{TM} = 0$. Следовательно, вблизи точки Кюри θ_M

$$M_s^2 = (\partial\alpha'/\partial T)_{\theta_M} \frac{\theta_M - T}{\beta_{\theta_M}} \quad (11)$$

Можно предположить, что β, β' и γ мало зависят от температуры в окрестности точек Кюри.

$$\text{При } T < \theta_c \quad P_s^2 = -\frac{\alpha\beta' - \alpha'\gamma}{\beta\beta' - \gamma^2}, \quad M_s^2 = -\frac{\alpha'\beta - \alpha\gamma}{\beta\beta' - \gamma^2}, \quad \beta\beta' - \gamma^2 > 0,$$

$$\alpha\beta' - \alpha'\gamma < 0, \alpha'\beta - \alpha\gamma < 0, \quad \beta > 0, \beta' > 0 \quad (12)$$

При $T = T_c$

$$(\alpha\beta' - \alpha'\gamma) = 0 \text{ и } \alpha_{Tc} = \left(\frac{\alpha'}{\beta'}\gamma\right)_{\theta_c} = -(\gamma M_s^2)_{\theta_c} \quad (13)$$

Таким образом, ФП имеет место при

$$\alpha = -(\gamma M_s^2)_{\theta_c} \quad (14)$$

В обычных сегнетоэлектриках ФП имеет место при $\alpha = 0$.

1.2 Сегнетомагнетики – мультиферроики перовскитовой структуры

Общие критерии ферромагнетизма и сегнетоэлектричества допускает сосуществование спонтанных M_s и P_s . Впервые соединения перовскитовой структуры $Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3$ (PFW) и $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ (PFN), обладающие сегнетоэлектрическими и магнитными свойствами были получены в виде поликристаллов и изучены в [49 – 52]. Наличие ионов железа позволило предположить, что такие вещества могут сочетать в себе магнитное и электрическое упорядочение. Наличие максимума на зависимости $\varepsilon(T)$ и петель диэлектрического гистерезиса при температуре $T = 178$ К указывает, что это соединение является сегнетоэлектриком, а характерное поведение обратной магнитной восприимчивости $1/\chi(T)$ и излом при температуре Нееля $T_N = 363$ К связаны с появлением антиферромагнитного упорядочения [52,53]. Для этого состава была обнаружена атомная сверхструктура с удвоенным параметром из-за частично упорядоченного размещения катионов Fe и W в октаэдрах [54]. При комнатной температуре состав имеет кубическую ячейку с параметром $a = 3,97$ Å. По многочисленным экспериментальным данным соединение PFN является сегнетоэлектриком с температурой Кюри $T_c = 112$ °С.

Структурные измерения, проведенные при комнатной температуре и -263 °С, определили симметрию как ромбоэдрическую $R3m$ [55]. В [56,57] сингония при температуре ниже 355 К определена как моноклинная, а в интервале 82 °С $< T < 103$ °С – как тетрагональная $P4mm$. При температуре выше 103 °С PFN переходит в парафазу. Согласно [58] при 93 °С PFN переходит из моноклинной фазы в парафазу, а в [59] в PFN обнаружены сосуществующие антиферромагнитная фаза и фаза спинового стекла. Антиферромагнитная фаза представляет собой перколяционные кластеры F^{3+} . Однако температура максимума диэлектрической проницаемости T_m и значения диэлектрической проницаемости в максимумах ε_m у кристаллов, взятых из одной партии, также имеют разброс в широких интервалах. Например, в [60] диэлектрическая проницаемость ε достигает максимума при

380 К, характер изменения ε нерелаксационный. В то же время из работы [A1] следует, что $T_m = 380$ К, а ε имеет релаксационное поведение, хотя образцы PFN взяты из той же партии, что и в [60]. Фазовые переходы, магнитные свойства монокристаллического и поликристаллического PFN изучены в [A2] методами рентгеноструктурного анализа, диэлектрической и ЭПР спектроскопии. Аномалии, обнаруженные на зависимостях магнитной восприимчивости $\chi(T)$ и магнитного момента $m(T)$ в поликристаллическом PFN при комнатной температуре, коррелирует с аномалиями, обнаруженными структурными и диэлектрическими измерениями. Там же диэлектрическими измерениями на различных частотах показано релаксационное поведение PFN.

В работах [61, 62] установлено, что наряду с известным фазовым переходом (сегнето-параэлектрик) в образце состава PFN в интервале 370 – 380 К имеются данные о переходе между двумя сегнетоэлектрическими фазами при ~ 355 К.

Другим мультиферроиком перовскитовой структуры является ферротанталат свинца $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ (PFT), который был получен в чистом виде в [63]. При комнатной температуре он имеет кубическую ячейку с параметром $a = 4.00$ Å. При 90 К PFT обладает ромбоэдрической сингонией с параметрами ячейки $a = 4.006$ Å, $\alpha = 89,89^\circ$. Согласно измерениям $\varepsilon(T)$ [51,52,64,65], $T_c = 233 - 243$ К. Ниже T_c наблюдались петли диэлектрического гистерезиса [66]. Для керамики $P_s = 2.4$ мкКл/см². Однако для монокристаллов вдоль направления [111] $P_s = 48$ мкКл/см².

По данным [63], на кривой $1/\chi(T)$ при $T = 133$ К имеется излом, обусловленный появлением АФМ упорядочения. Ниже 133 К возникает слабый магнитный момент, на основании чего сделан вывод, что PFT является ферримагнетиком. С помощью мессбауэровских исследований было установлено, что магнитное упорядочение начинается при 153 К и заканчивается при 133 К.

В [67] изучено влияние высокоэнергетической механической активации на диэлектрические и магнитные свойства мультиферроика $\text{PbFe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ (PFT). С помощью мессбауэровских исследований было обнаружено, что T_N АФ фазового

перехода в порошках PFT может быть существенно изменена путем механического силового воздействия и последующим термическим воздействием. Диэлектрические исследования показали отсутствие релаксорного поведения керамики, полученной из механоактивированного порошка, в то время как для керамики, полученной обычным спеканием, свойственно релаксорное поведение.

Зависимость диэлектрической проницаемости $\varepsilon(T)$ и петли гистерезиса поляризации высокорезистивной нерелаксорной керамики PFT, допированной литием, и полученной одностадийным спеканием механически активированной смеси исходных оксидов, изучена в [68]. Температуру антиферромагнитного фазового перехода $T_N = 150$ К определяли с помощью мессбауэровских спектроскопических исследований при различных температурах. Авторами этой работы обнаружено изменения наклона зависимости $1/\varepsilon(T)$, коэрцитивного поля E_c и производной спонтанной поляризованности P_s в окрестности T_N . Эти аномалии связаны с магнитоэлектрическим взаимодействием. Но в чистой керамике PFT, изученной в [65], максимум зависимости $\varepsilon(T)$ при повышении частоты от 1 до 160 кГц смещается примерно до 250 К. Величина ΔT составляет 12 К.

Таким образом, из результатов [68] следует, что допирование PFT литием подавляет его релаксорное поведение. Такое же поведение авторы обнаружили для допированного феррониобата свинца, хотя для зависимости $\varepsilon(T)$ монокристаллов характерно релаксорное поведение [A2].

Следует также отметить, что многие параметры физических свойств керамических составов перовскитового типа зависят от технологии приготовления. Поэтому к результатам таких исследований следует относиться с некоторой осторожностью.

Впервые соединение $\text{Pb}(\text{Mn}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ было получено в нечистом виде в [69]. Однофазные образцы были синтезированы и изучены в [70], а в монокристаллическом виде получены в [71,72]. По данным последнего источника, элементарная ячейка является моноклинно искаженной, параметры ячейки $a \approx b \approx c = 4.006 \text{ \AA}$ и $\beta = 90^\circ 5'$; при 77 К обнаруживаются сверхструктурные линии,

которые индицируются в предположении удвоения ячейки. Предположено также, что поляризованная фаза является АСЭ.

В [73] получена система твердых растворов $\text{Pb}(\text{Mn}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$. Обнаружено, что на зависимости $1/\chi(T)$ имеются аномалии при 135, 73 и 11 К. В интервалах температур 300 – 135, 135 – 73, 73 – 11 К выполняется закон Кюри-Вейсса с температурами Кюри-Вейсса 77.5, 38 К. Таким образом, автор обнаружил четыре фазовых перехода у соединения PMnN при 415, 135, 73 и 11 К. Первый является переходом из параэлектрического в АСЭ состояние. Переходы при 135 и 73 К, обнаруженные в результате магнитных измерений, возможно, являются переходами из одного АСЭ состояния в другое. Переход при 11 К трактуется как АФМ с нескомпенсированным ферромагнетизмом.

В монокристаллах PMnN индуцируется спонтанный магнитный момент M_s , величина и направление которого определяются магнитным и электрическим полями, накладывавшимися на кристалл при охлаждении ниже 11 К. Наблюдаемое намагничивание имеет магнитоэлектрическое происхождение и обусловлено внутренним сегнетоэлектрическим полем. Если не накладывать электрическое и магнитное поле при переходе, PMnN обнаруживает магнитный момент небольшой величины и со сложной температурной зависимостью. Наложение электрического поля 4 кВ/см на образец PMnN приводит к возрастанию магнитного момента при 1.5 К на 4% в малых магнитных полях. Для PFN такого изменения магнитного момента не наблюдается. Для PFW наложение электрического поля в области АФМ упорядочения приводит к заметному изменению его магнитного момента.

В работе [74] синтезирован PMnN и изучены его диэлектрические и магнитные свойства. Показано, что для получения беспримесных фаз необходима тщательная подготовка прекурсоров. В [75] керамика PMnN получена из соответствующих оксидов путем спекания на воздухе с использованием двухстадийного процесса по колумбитному методу. Оксид PbO добавлен на второй стадии. Анализ рентгенограммы показывает, что керамика состоит на 91% из основной фазы перовскита. Обнаружено моноклинное искажение структуры

перовскита. Параметры ячейки: $a = 12,193 (3) \text{ \AA}$, $b = 11,966 (6) \text{ \AA}$, $c = 12,144 (2) \text{ \AA}$, $\beta = 90^\circ 10'$. Микроанализ, выполненный с помощью приставки к СЭМ, показал колебания химического состава фазы перовскита. Выявлены следы MnO_2 , PbO и фазы $\text{Pb} - \text{Mn} - \text{Nb} - \text{O}$, отличные от перовскита. Обнаружено также незначительное присутствие пироклорной фазы. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия использовалась для изучения электронной структуры керамики $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$. Были измерены основные энергетические уровни свинца, марганца, ниобия и кислорода. На форму гребня валентной зоны влияют $3d$ -состояния Mn. Диэлектрические измерения проведены на частотах $10^{-2} - 10^6$ Гц в диапазоне температур $80 - 700$ К. Доминирующий процесс релаксации имеет времена, характерные для ионных процессов $\tau_{0,H} = 1 \times 10^{-11}$ с для более высоких температур и $\tau_{0,L} = 1 \times 10^{-9}$ с для более низких температур. Энергия активации процесса релаксации $E_{M,H} = 0.43$ эВ и $E_{M,L} = 0.34$ эВ. Диэлектрическая релаксация приписывается диполям, создаваемым кислородными вакансиями и/или комплексами Mn-V_O .

1.3 Шпинелевые ферриты в композиции с сегнетоэлектриками

Потребность в новых материалах со свойствами, недоступными в однофазных материалах, и необходимость улучшения характеристик уже существующих материалов привели к поиску твердотельных композитных материалов, обладающих специфическими свойствами. Шпинелевые ферриты в композиции с сегнетоэлектриками представляют собой гетерофазные системы. В качестве шпинелевых ферритов в композиции с сегнетоэлектриками в диссертационной работе нами взяты составы $(1-x)(\text{CoFe}_2\text{O}_4)-x(\text{PbTiO}_3)$, где $x = 0, 0.1, 0.2, \dots, 0.9$ и представляет собой шаг изменения молярной концентрации второй компоненты.

Магнитные моменты катионов в тетраэдрических участках параллельны, и, аналогично, спины катионов в октаэдрических участках параллельны. Но направления спинов между тетраэдрическими и октаэдрическими участками

являются антипараллельными. В феррите кобальта спины восьми ионов трехвалентного железа в тетраэдрическом узле гасятся спинами восьми ионов трехвалентного железа, поэтому результирующий магнитный момент зависит от иона кобальта. Схематически элементарная ячейка феррита кобальта представлена на рисунке 2.

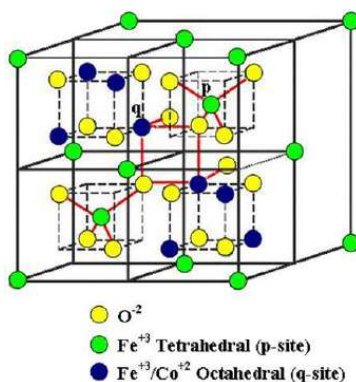


Рисунок 2 – Элементарная ячейка феррита кобальта $CoFe_2O_4$

Для $CoFe_2O_4$ характерны большие значения отрицательного коэффициента магнитострикции, механической твердости [76,77] и эффективной удельной электрической проводимости.

Известно, что многие физические свойства кристаллических функциональных материалов зависят от методов получения и геометрических размеров. Сказанное также относится и к сложным составам. Ниже рассмотрим несколько таких составов, где в качестве одной из компонент выступает $CoFe_2O_4$. В [78] сообщается о самоорганизующейся мультиферроидной наноструктуре, состоящей из столбиков $PbTiO_3$, встроенных в матрицу $CoFe_2O_4$, нанесенных на подложку из $MgO(001)$ с помощью импульсного лазерного осаждения. Самособирающиеся перовскит-шпинельные наноструктуры могут улучшить магнитоэлектрическую связь при комнатной температуре, обеспечивая эффективное упругое напряжение на границах раздела перовскит-шпинель. Поэтому данная работа посвящена более глубокому изучению магнитной анизотропии и фононной эволюции наноструктур РТО-СФО. Это исследование показывает, что РТО – СФО на $MgO(001)$ одновременно проявляет плоскостные

пьезоэлектрические свойства и внеплоскостную магнитную анизотропию. Средний размер столбика составлял 110 нм. В другой работе [79] приведены структурные, микроструктурные, электрические и магнитные характеристики композитной керамики $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-PbTiO}_3$ с различным количеством магнитной фазы. Намагниченность как функция магнитного поля и температуры показала «эффект разбавления» при уменьшении количества феррита, в то время как магнитная температура Кюри остается в диапазоне около 477 °С для всех составов с небольшими сдвигами. Это можно объяснить как следствие возможного легирования перовскита РТО небольшими количествами ионов Fe^{3+} или Co^{2+} в позиции Ti, поскольку ионный радиус Fe^{3+} (0.64 Å) и Co^{2+} (0.78 Å) сопоставим с ионным радиусом Ti^{4+} (0.68 Å), однако это не подкреплено в работе соответствующими измерениями. Также не исключена возможность образования небольших количеств других соединений, таких как магнетоплюмбит $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ или $\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{O}_6$, на границе раздела феррит-сегнетоэлектрик. Аналогичным образом пики, соответствующие плоскостям (311), (222), (400), (440) и т. д. фазы CFO, проявляются в асимметрии, сдвигах и уширениях, что можно объяснить возможным легированием феррита небольшим количеством Ti^{4+} .

Измерения диэлектрических свойств в зависимости от частоты и температуры в диапазоне 300 – 800 К характеризуется частотно-независимым пиком, обусловленным фазовым переходом из сегнетофазы в парафазу PbTiO_3 , и двумя частотно-зависимыми термоактивированными релаксациями: диапазон 300 – 420 К с энергией активации 0.5 – 0.6 эВ и один в параэлектрическом состоянии при 420 – 650 К с энергией активации ~1.2 – 1.4 эВ, которые описаны в терминах дефектов заряда.

Из-за «разбавления» феррита кобальта немагнитным материалом (PbTiO_3) петли $M(H)$ постепенно сужаются и становятся более наклонными, намагниченность насыщения монотонно увеличивается при увеличении концентрации феррита, а магнитная коэрцитивность уменьшается от максимального значения 900 Э ($x = 20\%$) до менее чем половины, т. е. до 385 Э в

чистом CFO. Отмечается монотонное увеличение намагниченности при увеличении температуры от низких температур до комнатной температуры и небольшие аномалии в области температур 150 – 200 К, обычно относящиеся к переходу Вервея CFO. Эта аномалия смещается в сторону более высоких температур при уменьшении концентрации CFO и при меньших (1- x) становится трудно обнаруживаемой. Выше комнатной температуры намагниченность развивается немонотонным образом, то есть показывает рост с небольшими максимумами в диапазоне 500 – 700 К, а затем резкое падение до нуля в диапазоне 705 – 750 К, где происходит ферромагнитно-парамагнитный переход (при магнитной температуре Кюри T_{Cm}), на что указывает быстрый спад, соответствующий ярко выраженному минимуму производной dM/dT . Магнитная температура Кюри, соответствующая минимуму производной dM/dT , имеет небольшой сдвиг в сторону более высоких значений при увеличении добавки CFO, но она всегда остается ниже 750 К.

Как и ожидалось, за магнитострикционный эффект в композите ответственен феррит, и этот эффект уменьшается пропорционально с уменьшением концентрации феррита. Наблюдаемое уменьшение магнитострикционного отклика можно понять на основе вкладов различных катионов, присутствующих в магнитной фазе CFO, и рассмотрения вышеупомянутых возможных эффектов легирования. Максимальное значение магнитострикционной характеристики 122 ppm было получено для композиции $CoFe_2O_4/PbTiO_3$ с 85% количеством $CoFe_2O_4$ в магнитном поле 8 кГс.

Известно, что $CoFe_2O_4$ обладает большой магнитострикцией, а $PbTiO_3$ – большой спонтанной деформацией (6.5%), которые должны создавать сильные упругие взаимодействия между двумя фазами. Эти свойства двух разных структур могут быть реализованы одновременно только в композитах или пленках. В [80] сообщено о синтезе самоорганизующихся эпитаксиальных мультиферроидных наноструктур $PbTiO_3-CoFe_2O_4$. Изменение условий напряжения с помощью монокристаллических подложек, ориентированных по-разному, приводит к

различной фазовой морфологии в эпитаксиальных двухфазных пленках. Самоорганизованные эпитаксиальные наноструктуры $\text{PbTiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ были выращены из композитной мишени $0.67\text{PbTiO}_3\text{-}0.33\text{CoFe}_2\text{O}_4$ в системе импульсного лазерного осаждения. В качестве подложек использовались монокристаллы SrTiO_3 ориентации (001) и (110). Авторами получены ориентированные по вертикали наноструктуры одинаковой толщины (230 нм), состоящие из кристаллитов CoFe_2O_4 , эпитаксиально внедренных в матрицу PbTiO_3 . Однако морфология этих кристаллитов в образцах, выращенных на подложках ориентаций (001) и (110), заметно различалась. Рост на подложках с ориентацией (110) приводил к образованию вертикальных стержней/пластинок CoFe_2O_4 , грани которых параллельны плоскостям (111). Наноструктуры, выращенные на подложках (001), имели как стержневые, так и толстые пластинчатые столбики CoFe_2O_4 , которые на изображениях плоской проекции выглядят вытянутыми либо в направлении [110], либо в направлении [111]. Для обеих ориентаций подложки CoFe_2O_4 обнаружили большое количество плоских дефектов на плоскостях {111}. Для подложки (100) эти дефекты возникали в основном на плоскостях {111}, наклоненных под углом 35° к поверхности подложки, тогда как для подложки (110) дефекты располагались в плоскостях {111}, перпендикулярных поверхности. Некоторые из этих дефектов являются двойниками и дефектами упаковки, обычно встречающимися в фазах типа шпинели. Другие дефекты представляют собой когерентные срастания CoFe_2O_4 с тонкими ламелями, которые вызывают слабые сверхрешеточные рефлексы электронограммы при $k_1 = 1/3[224]_{\text{CFO}}$ (звездочка указывает обратное пространство) и $k_2 = 1/10[222]_{\text{CFO}}$. Отражения от сверхрешетки соответствуют гексагональной элементарной ячейке магнетоплюмбита $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ ($a \approx a_{\text{CFO}}/\sqrt{2}$, $c \approx 5a_{\text{CFO}}/\sqrt{3}$), которая находится в равновесии с PbTiO_3 и CoFe_2O_4 в составе пленки. Наноструктуры $0.67\text{PbTiO}_3\text{-}0.33\text{CoFe}_2\text{O}_4$, полученные при обеих ориентациях подложки, показали пьезоэлектрический и ферромагнитный отклики. Пьезоэлектрический коэффициент $d_{33} \approx 50$ pm/V для PbTiO_3 в наноструктурах (001) – подложки заметно меньше, чем значение 70 pm/V, ожидаемое только из-за

зажимающего эффекта подложки (объемное значение d_{33} для PbTiO_3 составляет 84 pm/V). Такое маленькое значение d_{33} можно объяснить дополнительными зажимающими эффектами из-за присутствия CoFe_2O_4 и растворения небольших количеств Fe в PbTiO_3 . Коэффициент d_{33} для PbTiO_3 в пленках, выращенных на подложках (110), составляет примерно 16 pm/V. Намагниченность насыщения M_s для CoFe_2O_4 составляет около 200 – 220 у.м.е./см³ по сравнению с объемным значением 450 у.м.е./см³; более низкое значение M_s может быть объяснено, по крайней мере частично, растворением Ti в CoFe_2O_4 .

В работе [81] изучены пьезоэлектрические свойства PbTiO_3 в эпитаксиальных наноструктурах $0.33\text{PbTiO}_3\text{-}0.66\text{CoFe}_2\text{O}_4$ на разноориентированном SrTiO_3 с помощью традиционной и спектроскопической пьезоэлектрической силовой микроскопии. Наностолбики PbTiO_3 в матрице CoFe_2O_4 демонстрируют заметный пьезоэлектрический отклик независимо от ориентации подложки. Для ориентаций [100] и [110] смещение ± 10 В приводило к переключению сегнетоэлектрических доменов; однако для пленок [111] переключения не наблюдалось. Малые значения пьезоэлектрических постоянных $d_{zz}^{(100)} \approx 11$ pm/V, $d_{zz}^{(110)} \approx 5$ pm/V, $d_{zz}^{(111)} \approx 3$ pm/V объясняются слабым собственным откликом наночастиц- PbTiO_3 в условиях сильных механических ограничений и деполяризующего поля в композитных пленках.

Структура ближнего края поглощения рентгеновских лучей (XANES), расширенная тонкая структура поглощения рентгеновских лучей (EXAFS), рентгеновский магнитный круговой дихроизм (XMCD) используются для выяснения влияния геометрии (типа 0-3 и 2-2) на магнитные свойства мультиферроидных композитов $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-PbTiO}_3$ (CFO-PTO) и сравнения с эталонными порошками CFO и PTO в [82]. Было подтверждено, что магнитные ионы Co в CFO находятся как в тетраэдрических (A), так и в октаэдрических (B) участках, а CFO сохраняет структуру смешанной шпинели. Обнаружено, что деформация сжатия в композитах типа 2-2 больше, чем в композитах типа 0-3, и она связана с разницей между геометриями CFO и PTO в композитах. Очевидно,

что намагниченность насыщения и коэрцитивная сила композитов типа 0-3 и 2-2 меньше, чем у порошка CFO. Более высокая намагниченность также наблюдалась во всем диапазоне температур (от 2 К до 350 К) для композитов типа 0-3 по сравнению с композитами типа 2-2.

В работе [83] сообщается о предварительных результатах магнитного исследования порошковой композитной пленки, состоящей из наночастиц CFO, внедренных в матрицу $\text{PbZr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3$, а также проведен сравнительный анализ свойств CFO и $\text{Co}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$. В ней приведены данные зависимости намагниченности при охлаждении в нулевом поле (ZFC) и в поле (FC) (50 Э) для наночастиц CFO и CZFO. При низких температурах наблюдается большая разница между кривыми ZFC и FC. Намагничивание ZFC достигает пика около температуры, при которой две кривые сливаются. Этот пик возникает при температуре, при которой магнитный момент большинства частиц блокируется в направлении легкой оси. Она известна как температура блокировки (T_B). Выше температуры блокировки T_B магнитный момент наночастиц полностью совмещен с магнитным полем, что приводит к нулевой коэрцитивной силе. Значения T_B составляют 355 К и 220 К для наночастиц CFO и CZFO соответственно. При $T = 10$ К наночастицы CFO демонстрируют гораздо большее коэрцитивное поле (11.4 кЭ), чем CZFO (3.49 кЭ).

В [84] сообщается об опосредованном затравкой синтезе наностержней $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ длиной 51 нм, в которых наностержни Fe_3O_4 определенного размера и формы использовались в качестве затравок для управления эпитаксиальным ростом CFO. Оказалось, что M_s у наностержней $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ значительно больше по сравнению с исходными затравками наностержней. Мессбауэровские эксперименты продемонстрировали сильную фрустрацию спина во внешних полях 5 Тл, вероятно, расположенных на поверхности CFO или на границе раздела $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CFO}$.

Двухфазные магнитоэлектрические композиты $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ в работе [85] были приготовлены цитрат-нитратным сжиганием с использованием

темплатных порошков $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$, полученных методом смешанных оксидов. В этой работе измерены ИК-спектры полученных композитов. Полосы поглощения около 667 см^{-1} и 603 см^{-1} , присутствующие во всех спектрах феррита, отнесены к валентным колебаниям полос $\text{M} - \text{O}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$) в соединениях CoFe_2O_4 . Полоса около 600 см^{-1} приписывается валентному колебанию тетраэдрических комплексов, а полоса около 400 см^{-1} – октаэдрическим комплексам. Из-за валентного колебания $\text{Fe}^{3+} - \text{O}^{2-}$ для тетраэдрических позиций все системы, содержащие феррит, показывают полосу поглощения при $\sim 590\text{ см}^{-1}$. Присутствие Co в тетраэдрических центрах подтверждается наличием максимума поглощения при $\sim 675\text{ см}^{-1}$, обусловленного колебанием CoO_4 .

Для $\text{PbZr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3$ моды при $\sim 660\text{ см}^{-1}$ и $\sim 615\text{ см}^{-1}$ были отнесены к Ti , валентные колебания O и моды при $\sim 770\text{ см}^{-1}$ и $\sim 547\text{ см}^{-1}$ – к валентным колебаниям $\text{Zr} - \text{O}$. Согласно этим интерпретациям для спектров PZT плечи при $\sim 737\text{ см}^{-1}$ и 523 см^{-1} могут быть связаны с модой растяжения $\text{Zr} - \text{O}$, а плечо на $\sim 675\text{ см}^{-1}$ и максимум при $\sim 615\text{ см}^{-1}$ – с модой растяжения $\text{Ti} - \text{O}$. Валентные моды ν_1 - ($\text{Ti} - \text{O}$ и $\text{Zr} - \text{O}$ растяжение) возникают при волновых числах выше 400 см^{-1} . Для $\text{PbZr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3$ моды при $\sim 660\text{ см}^{-1}$ и $\sim 615\text{ см}^{-1}$ были отнесены к ν_1 , валентным колебаниям $\text{Ti} - \text{O}$, а моды при $\sim 770\text{ см}^{-1}$ и $\sim 547\text{ см}^{-1}$ к валентным колебаниям $\text{Zr} - \text{O}$. Согласно этим интерпретациям для PZT плечи при $\sim 737\text{ см}^{-1}$ и 523 см^{-1} могут быть связаны с модой растяжения $\text{Zr} - \text{O}$, а плечо $\sim 675\text{ см}^{-1}$ и максимум $\sim 615\text{ см}^{-1}$ – с модой растяжения $\text{Ti} - \text{O}$. Преобразование плеча при $\sim 523\text{ см}^{-1}$, связанное с $\text{Zr} - \text{O}$ -связью в PZT в четко определенном максимуме после термической обработки при $1250\text{ }^\circ\text{C}$, может быть связано с формированием небольших количеств вторичных фаз, богатых Zr . Сказанное подтверждается и результатами рентгеноструктурного анализа, т. е. указывает на присутствие небольших количеств нестехиометрического оксида ZrO_{2-x} в керамике, спеченной при более высокой температуре ($1250\text{ }^\circ\text{C}$).

В работе [86] изучен эпитаксиальный сегнетомагнитный нанокompозит $\text{BaTiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$, нанесенный на монокристаллические подложки SrTiO_3 (001)

импульсным лазерным осаждением мишени из оксидов Ва - Тi - Со - Fe. В матрице ВаТiО₃ получены гексагональные массивы вертикально (001) ориентированных наностолбиков СоFe₂О₄ диаметра от 20 до 30 нм. Квazистатические сегнетоэлектрические измерения демонстрируют четко выраженный сегнетоэлектрический гистерезис. Значения поляризации были нормированы на объемную долю ВаТiО₃ (~ 65%), что дало поляризацию насыщения $P_s \sim 23$ мкКл/см². Пьезоэлектрические измерения показывают четкую петлю гистерезиса с максимальным значением пьезомодулей ~ 50 пм/В (по сравнению со значением ~ 130 пм/В для монокристалла ВаТiО₃). Это уменьшение в первую очередь связано с зажимающими эффектами как подложки, так и наностолбиков СоFe₂О₄.

Обнаружена сильная анизотропия между направлением [001] и направлением [100]. Поскольку для СоFe₂О₄ магнитокристаллическая анизотропия не ожидается между направлениями [001] и [100], экспериментально измеренная магнитная анизотропия должна возникать в основном из-за магнитоупругой связи. Первым источником напряжения является рассогласование решеток СоFe₂О₄ и ВаТiО₃ при температуре роста. Электронно-микроскопические изображения высокого разрешения показывают, что часть этого несоответствия компенсируется образованием межфазных дислокаций. Ниже T_c в матрице ВаТiО₃ происходит ФП и кубически-тетрагональное искажение, что также приводит к искажению решетки СоFe₂О₄. Этот вклад уменьшает сжатие вдоль оси наностолбика СоFe₂О₄. Предполагается, что сжатие решетки связано через магнитострикционный эффект с магнитной анизотропией. При $T > T_c$ СоFe₂О₄ сжимается, а при $T < T_c$ это сжатие в СоFe₂О₄ уменьшается. Так как магнитострикция СоFe₂О₄ отрицательна, магнитный момент уменьшается.

Работа [87] посвящена получению магнитоэлектрических композитов $x\text{CoFe}_2\text{O}_4-(1-x)\text{BaTiO}_3$ методом синтеза с участием полиола (полимер) и изучению их физических свойств. Измерения магнитоэлектрической связи показывают частотно-независимые значения МЭ коэффициента ($\alpha_{\text{МЕ}}$) от 300 Гц до 900 Гц. В

работе впервые описана зависимость максимальных значений $\alpha_{ME} = U/(H_{ac}h)$ от направления развертки постоянного поля, и обнаружен гистерезис α_{ME} с максимумами при постоянном магнитном поле 2.5 кЭ и остаточными значениями α_{ME} порядка 10 – 150 мВЭ/см.

Авторами [88] изучены физические свойства нанокompозита $(\text{BFO})_{0.50}(\text{Co}_{0.50}\text{Fe}_{0.50}\text{Fe}_2\text{O}_4)_{0.50}$ (BFO-CFO), полученного методом химического соосаждения. Расчетный размер частиц BFO и CFO в состоянии нанокompозита составлял 21 нм и 12 нм соответственно, а соответствующий средний размер наночастиц в BFO-CFO составляет ~ 17 нм. Эти данные получены из формулы Шеррера. В работе измерены петли магнитного гистерезиса, изучена зависимость параметров магнитных свойств от величины приложенного переменного H , изучены петли $P(E, f)$, диэлектрическая проницаемость ϵ как при $H \neq 0$, так и при $H = 0$, рассчитана магнитоемкость. Изменение магнитоемкости с изменением магнитного поля подтверждает наличие магнитной и сегнетоэлектрической связи, т. е. мультиферроидное состояние образца.

В работе [89] проведен сравнительный анализ эвтектического объемного и двухслойного составов $\text{BaTiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$. В работе обсуждается важность когерентности границ между пьезоэлектрической и магнитострикционной фазами в композитах. По магнитным измерениям двухслойный композит показывает более высокую намагниченность насыщения (0,881 у.м.е.) и немного более высокое коэрцитивное поле (973.33 Э), чем объемный композит ВТО-CFO. Это связано с вкладом фазы чистого CFO. Двухслойный композит также показывает лучшую остаточную намагниченность, чем объемный композит. В работе также изучено поведение магнитоэлектрического коэффициента dE/dH в зависимости от постоянного тока смещения. Для объемных композитов наблюдаются максимумы при 1500 Э с $dE/dH = 2.2$ мВ/смЭ для 0.65ВТО-35CFO. Но для двухслойного композита он достигает максимального значения 3.9 мВ/смЭ, а затем насыщается. На частоте $f \sim 430$ кГц всем образцам свойственен гигантский магнитоэлектрический коэффициент. Для двухслойного композита 66.5ВТО-

33.5CFO $dE/dH \approx 3.6$ В/смЭ, а для объемного композита 0.65ВТО-35CFO $dE/dH \approx 0.95$ В/смЭ. Это значение dE/dH выше, чем недавно сообщенное значение 2540 мВ/смЭ на 160 кГц для композита 80ВТО-20CFO.

Гибридные ферромагнитные/пьезоэлектрические наночастицы «ядро-оболочка» и керамика имеют потенциал для широкого спектра применений из-за управляемости их электронных и магнитных свойств. В [90] получена наноструктура типа «ядро-оболочка» состава $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{BNT-ВТ}_{0.08}$, где BNT-ВТ_{0.08} – это аббревиатура висмутатитанат натрия ($\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$, BNT), легированный 8 % титаната бария (BaTiO_3 , ВТ). Композит был получен путем покрытия наночастиц CoFe_2O_4 оболочкой из BNT-ВТ_{0.08} с использованием золь-гель-технологии. В работе также обсуждаются исследования диэлектрических, пьезоэлектрических и магнитных свойств керамики $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{BNT-ВТ}_{0.08}$. Рентгеновская дифракция показала высокую степень кристаллизации ядра зерен CoFe_2O_4 и низкую степень кристаллизации оболочки слоя BNT-ВТ_{0.08}. Содержание фазы в композитной оболочке ядра в результате уточнения по Ритвельду составляет 97.5 мас.% CoFe_2O_4 и 2.5 мас.% BNT-ВТ_{0.08}. Средний размер ядра CoFe_2O_4 и BNT-ВТ_{0.08} оболочки составляет 30 – 35 нм и 2 – 4 нм соответственно. Ромбоэдрическая фаза $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ и кубическая фаза CoFe_2O_4 идентифицированы в композитах «ядро-оболочка» из $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ и CoFe_2O_4 с помощью HR-ТЕМ. Изображение HR-ТЕМ подтверждает, что оболочка BNT-ВТ_{0.08} имеет аморфный вид и низкую степень кристаллизации. Величины намагниченности насыщения (M_s), остаточной намагниченности (M_r) и коэрцитивной силы (H_c) для нанокомпозитов $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{BNT-ВТ}_{0.08}$ «ядро – оболочка» ниже, чем у порошков CoFe_2O_4 . Значение M_s образца «ядро – оболочка» $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{BNT-ВТ}_{0.08}$ меньше по сравнению с M_s порошкового CoFe_2O_4 из-за присутствия слоя покрытия BNT-ВТ_{0.08}, который имеет слабые магнитные свойства и вносит вклад в общий объем образца. Также приведены частотные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости ϵ' и тангенса угла потерь $\tan \delta$ мультиферроидной композитной керамики $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{BNT-}$

BT_{0.08}. Диэлектрическая проницаемость ϵ' и $\operatorname{tg} \delta$ показывают сильную частотную зависимость. До 1 кГц диэлектрические характеристики композита «ядро – оболочка» CoFe₂O₄/BN-BT_{0.08} быстро снижаются с увеличением частоты. Затем ϵ' и $\operatorname{tg} \delta$ медленно уменьшаются и становятся почти постоянными на частоте около 1 МГц, что указывает на типичную диэлектрическую дисперсию Максвелла-Вагнера. Эта релаксация типа Максвелла-Вагнера может быть связана с наличием значительной электропроводности композита за счет фазы CoFe₂O₄. Такое поведение композита также может быть связано с межфазной поляризацией на границах зерен и с поверхностной поляризацией, как и в других публикациях о различных керамических композитах «ядро – оболочка».

В этой же работе также исследовано изменение проводимости, комплексного диэлектрического модуля и комплексного спектра импеданса в зависимости от частоты. Спеченный керамический композит CoFe₂O₄/BNT-BT_{0.08} демонстрирует ионную проводимость, о чем свидетельствует увеличение проводимости и действительной части диэлектрического модуля в высокочастотной области, наличие максимума в мнимой части диэлектрического модуля.

Авторами работы [91] получен композит BiFeO₃-CoFe₂O₄ из предварительно синтезированных BFO и CFO. BFO и CFO сохранили свою соответствующую структуру и фазу в форме композита вместе с незначительной примесной фазой Bi₂Fe₄O₉.

Намагниченность композитов увеличивается с увеличением содержания CFO, поскольку отдельные зерна CFO действуют как центр намагничивания (поскольку CFO имеет более высокий магнитный момент, чем BFO), а результирующая намагниченность представляет собой векторную сумму всех индивидуальных вкладов, получаемых от BFO и CFO. Наблюдаемые значения M_r для композитов сравниваются с расчетными. Расчетные значения M_r для композитов оцениваются с помощью обычного приближения закона Вегарда [92], $M_{r(\text{cal})} = (1-x)M_{r(\text{BFO})} + (x)M_{r(\text{CFO})}$ [$x = 20 - 40$ мас. %], где $M_{r(\text{cal})}$ – рассчитанная остаточная намагниченность композита, а $M_{r(\text{BFO})}$ и $M_{r(\text{CFO})}$ – наблюдаемые

остаточные намагниченности одиночных фаз ВFO и CFO соответственно. Значение $M_{r(cal)}$ оценивается с использованием фазовой доли, полученной путем уточнения рентгенограмм. Обнаружено, что наблюдаемая остаточная намагниченность M_r для композитов примерно в 3 раза выше, чем расчетная M_r .

ВFO в основном является антиферромагнетиком с почти нулевой коэрцитивной силой, когда его композит сформирован с ферромагнитным CFO. Это приводит к существованию обменной связи FM – AFM на границе раздела. Обменные взаимодействия между зернами FM (CFO) и AFM (ВFO) возникают во время спекания. Это объясняется увеличением коэрцитивной силы композитов по сравнению с чистым CFO. С увеличением состава CFO относительное количество зерен CFO увеличивается, что напрямую связано с уменьшением количества границ раздела фаз ВFO – CFO. Это приписывают большему количеству пар сцепления FM(CFO) – AFM(ВFO). Таким образом, результирующая H_c зависит от взаимодействия FM – AFM и не зависит от относительного содержания CFO. Установлено, что диэлектрическая проницаемость высока на низкой частоте (~ 100 Гц) для всех композитных систем и систематически уменьшается с увеличением частоты приложенного поля, тем самым демонстрируя дисперсию в области более низких частот. Наблюдаемую дисперсию можно объяснить с помощью межфазной поляризации Максвелла-Вагнера, которая играет важную роль в такой гетерогенной системе. Для композитов 80ВFO-20CFO, 70ВFO-30CFO и 60ВFO-40CFO наблюдается систематическое падение диэлектрической проницаемости при измерении на частоте ~ 100 Гц. Значения диэлектрической проницаемости убывают как 4074, 3998 и 3059 для данных композитов соответственно. Это можно объяснить включением несегнетоэлектрической фазы CFO, уменьшающей общую поляризацию на более низких частотах. По сравнению с $tg \delta$ ВFO, более высокие значения $tg \delta$ наблюдаются для композитов 70ВFO-30CFO и 60ВFO-40CFO. По-видимому, это связано с объемными зарядами и дефектами, связанными с границами.

В работе [93] авторами представлены результаты исследований магнитодиэлектрического эффекта в бессвинцовых мультиферроидных бислоях $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ (CFO/KNN), полученных магнетронным распылением. В качестве подложки взят SrTiO_3 . Обнаружено, что магнитодиэлектрический коэффициент MD зависит от объемной доли слоя CFO. Максимальный MD (около 7%) при 12 кЭ на частоте 2 кГц наблюдался в двойном слое 0.6CFO/0.4KNN. MD – эффект объясняется опосредованной деформацией магнитоэлектрическим эффектом и эффектом магнитосопротивления в сочетании с эффектом Максвелла-Вагнера. MD имеет положительное значение. Отмечено, что на частотной зависимости MD наблюдаются пики вблизи 135 кГц, что связано с эффектом Максвелла-Вагнера в сочетании с магнитосопротивлением. Образцы с неоднородной структурой и случайные (межфазные или межзеренные) слои могут быть описаны с помощью модели конденсатора Максвелла-Вагнера. Если сопротивление образца изменяется под действием магнитного поля, изменяется и ϵ , что приводит к MD эффекту. Низкочастотные носители заряда в слое с низким сопротивлением соответствуют полю, но высокочастотные носители заряда не успевают среагировать на поле, поэтому формируется отсечка (постоянная времени RC) в частотно-зависимой диэлектрической проницаемости. Различие частотно-зависимой ϵ с магнитным полем и без него приводит к максимуму MD около частоты $1/RC$.

1.4 Выводы 1 главы

1. Описаны эмпирические признаки основных трех классов «ферроупорядоченных» веществ и их подкласса – мультиферроиков.
2. В сжатой форме изложены экспериментальные результаты и термодинамические аспекты основных представителей, наиболее изученных как в экспериментальном, так и в теоретическом плане - ферроиков.
3. Показано, что многие наблюдаемые экспериментальные результаты зависят от внешних воздействий, степени чистоты составов, от допирования другими

элементами и составами, от размерности кристаллитов и методов изучения мультиферроиков.

4. В обзоре изложены результаты изучения различными экспериментальными методами физических свойств сегнето-ферритовых композитов нанометрового масштаба и пленочных структур.

5. Релаксация диэлектрической проницаемости и магнитодиэлектрический эффект некоторых композитов-мультиферроиков в обзоре объясняется с позиции Максвелл-Вагнеровской поляризации.

Глава 2 Образцы, методы получения и измерительная аппаратура

2.1 Методы получения

Метод получения $\text{PbMn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ представлял собой двухстадийный процесс. На первой стадии в соответствии со стехиометрическими пропорциями были смешаны компоненты, представляющие собой оксиды ниобия Nb_2O_5 и марганца MnO чистоты $\geq 99.9\%$ компании Sigma-Aldrich. Порошки были перетерты в агатовой ступке с добавлением этилового спирта. Затем высушенные порошки подвергались синтезу в высокотемпературной печи при температуре $1100\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 часов. Был получен прекурсор $\text{Mn}_{0.5}\text{NbO}_3$.

На второй стадии полученный состав измельчали и смешивали с PbO чистоты $\geq 99.9\%$ компании Sigma-Aldrich и затем синтезировали в печи при температуре $1150\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 часов. Часть полученных составов $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ прессовалась в виде дисков (давление 1600 кГс/см^2) диаметром 9 мм и толщиной 1 мм, которые спекались твердофазным методом на воздухе при температуре $1150\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 часов. Другая часть синтезированного PMnN в дальнейшем подвергалась смешению с синтезированным порошком PbTiO_3 в соответствующих пропорциях, и из полученных составов спекались керамические образцы с теми же геометрическими параметрами, что и PMnN . Порошок PbTiO_3 был предварительно получен нами путем совместного синтеза оксидов свинца PbO и титана TiO_2 при температуре $1100\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 часов в платиновом тигле, закрытом крышкой. Синтез происходил в атмосфере PbO .

Приготовление твердого раствора $\text{PbMn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ и его композиций с PbTiO_3 осуществлялось по аналогичной методике. Однако в данном случае получение беспримесной фазы $\text{PbMn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ оказалась трудной задачей, хотя с целью уменьшения испарения PbO и температуры синтеза, прекурсор подвергался обработке в планетарной мельнице. С целью контроля термических эффектов, имеющих место при синтезе $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$, был проведен термогравиметрический анализ и калориметрию в процессе синтеза. В качестве

оксидов были взяты MnO и Mn_2O_3 . Оказалось, что химическая реакция практически не зависела от валентности марганца. Кривая дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC), соответствующая для одного из двух составов (MnO) приведена на рисунке 3.

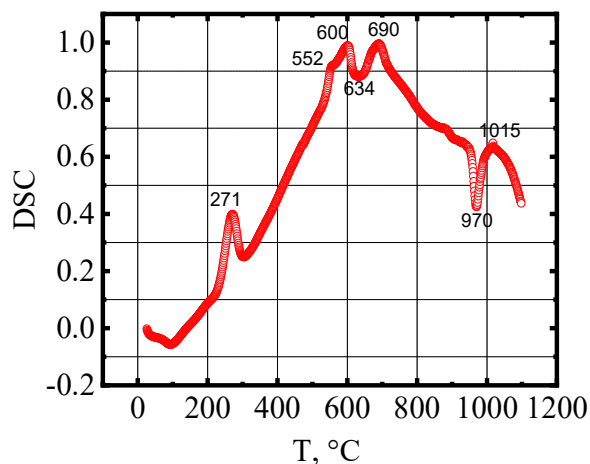


Рисунок 3 – DSC – зависимость $Pb(Mn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$

Как видно из рисунка, на зависимости наблюдаются несколько точек экзотермического и эндотермического характера. Однако отдельный синтез при этих температурах не увенчался успехом; однородный по фазовому составу $Pb(Mn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ не был получен.

Среди многообразных методов получения $CoFe_2O_4$ [94 – 97] твердофазный метод является наиболее простым. Изученный в данной работе $CoFe_2O_4$ был получен нами этим методом. Для получения $CoFe_2O_4$ использовались порошки оксидов CoO и Fe_2O_3 чистоты $\geq 99.9\%$ компании Sigma-Aldrich, которые взвешивались и смешались с учетом стехиометрической формулы. Далее полученная смесь перетиралась в агатовой ступке с добавлением этанола в течение 2 часов, после чего состав помещался в платиновый тигель, закрытый крышкой. Синтез проходил в высокотемпературной печи с термостабилизацией в течение 4 часов при температуре 1000 °C в воздушной атмосфере, после чего печь выключалась и охлаждалась по инерции до комнатной температуры. После охлаждения синтезированный порошок $CoFe_2O_4$ перетирался в агатовой ступке в

течение 1 часа и проверялся методом рентгенофазового анализа на наличие примесных фаз.

PbTiO₃ был получен так же твердофазным методом. Для этой цели нами использовались порошки оксидов TiO₂ и PbO чистоты $\geq 99.9\%$ компании Sigma-Aldrich, смешивались с учетом стехиометрической формулы. Далее полученная смесь перетиралась в течение одного часа в агатовой ступке с добавлением этанола, после чего смесь прессовалась в виде таблетки под давлением 200 МПа и помещалась в платиновый тигель, закрытый крышкой. В качестве атмосферообразующей среды при синтезе применялась засыпка из порошка PbZrO₃. Синтез проходил при температуре 900 °С. После выдержки в течение 2 часов, печь выключалась и до комнатной температуры охлаждалась по инерции. Далее синтезированный PbTiO₃ перетирался в агатовой ступке в течение 0.5 часа и проводили фазовый анализ на дифрактометре.

Затем порошки CoFe₂O₄ и PbTiO₃ смешивались в соответствии со стехиометрической формулой $(1-x)(\text{CoFe}_2\text{O}_4)-x(\text{PbTiO}_3)$ с шагом $x = 0.1$ и перетирались до гомогенного состояния в присутствии этанола. Далее порошки были спрессованы в диски диаметром 6 мм и толщиной 1 мм при давлении 120 МПа и подвергались спеканию при температуре 900 °С в течение 4 часов. Аналогичным образом были приготовлены и стартовые керамические образцы CoFe₂O₄ и PbTiO₃.

2.2 Измерительная аппаратура и методика эксперимента

Практически на каждом этапе синтеза и спекания фазовый состав образцов проверялся на рентгеновском дифрактометре D2 Phaser. Детектор отраженных рентгеновских лучей: твердотельный позиционно-чувствительный детектор LYNXEYE; количество каналов регистрации 190; минимальный шаг сканирования 0.01° в диапазоне углов сканирования 2θ: от -3 до + 160°. Одновременный охват углов составлял ~ 5°. Съемка осуществлялась с фокусировкой в геометрии по Брэггу-Брентано на CuKα-излучении.

Для изучения электрофизических свойств керамических образцов на поверхности дисков наносилась серебряная паста и вжигалась в печи при температуре 750 °С в течение 10 – 15 мин. Диаметры измеряемых образцов составляли в среднем 10 мм.

Измерения ε и $\operatorname{tg} \delta$ проводились в автоматическом режиме на различных частотах измерительного поля с помощью измерителя иммитанса E7-20 с погрешностью измерения основных параметров (L, C, R) $\pm 0,1\%$. Также применялся измерительный комплекс Novocontrol ALPHA A High Resolution Dielectric Analyzer.

Для изучения магнитных характеристик порошковых образцов при комнатной температуре применялся вибрационный магнитометр LakeShore VSM 7404. Измерения ИК-спектров порошковых образцов при комнатной температуре проводились с помощью ИК Фурье-спектрометра ФСМ 1202 с рабочей областью спектра 400 – 5000 см^{-1} . Спектральное разрешение прибора составляет не более 0.5 см^{-1} , а абсолютная погрешность шкалы волновых чисел не более $\pm 0.1 \text{ см}^{-1}$. Элементный анализ керамических образцов проводился с помощью рентгеновского микрофлуориметра Bruker M4 TORNADO с пространственным разрешением до 25 мкм и электронного микроскопа Supra-25 с приставкой для энергодисперсионного анализа, а для проверки степени окисления оксидов использовали лабораторный спектрометр рентгеновского поглощения Rigaku R-XAS Looper.

Измельчение составов осуществлялось с помощью планетарной мельницы Pulverisette 7 premium line при различных значениях энергонапряженностей. Для гомогенного размола составов применялись стаканы и шары из нержавеющей стали. В некоторых случаях для гомогенизации составов использовали дистиллированную воду или технический спирт. Обработанные таким образом составы сушили в термостате и изучали на рентгеновском дифрактометре.

Для магнитодиелектрических измерений использовался магнит от ЯМР – спектрометра с индукцией магнитного поля до 2 Тл. Для температурных измерений была изготовлена температурная камера, устанавливаемая между полюсами

магнита. Измерительный процесс был автоматизирован, и информация выводилась на компьютер.

Для наноструктурирования составов применялся метод «сверху-вниз», заключающийся в одновременном воздействии высокого давления и сдвиговой деформации на предварительно синтезированный порошок, который помещался между наковальнями Бриджмена, нижняя из которых вращалась со скоростью 12.56 радиан в час. Давление, приложенное к наковальням Бриджмена, составляло 0.5 или 1 ГПа. Чтобы минимизировать ошибки из-за градиента давления для изучения брали только центральную часть образца. Этот процесс повторяли 8 раз для каждой концентрации, и полученные образцы растирали в порошок в течение 0.5 ч в агатовой ступке. И, наконец, отметим, что основные измерительные приборы были снабжены заводскими эталонами – стандартами.

2.3 Электронная микроскопия и рентгеноспектральная характеристика керамических образцов

Исследование микроструктуры и элементного состава различных областей скола нелегированных эталонных образцов керамики $\text{PbMn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ (с помощью электронного микроскопа и приставки «INCA Energy» для энергодисперсионного анализа) показало, что керамические зерна различаются как по кристаллическому габитусу, так и по элементному составу. На рисунке 4 представлена микрофотография одного из таких образцов и энергетическая диаграмма, соответствующая отмеченному точкой на фотографии кристаллиту. Как видно из энергетической диаграммы, в исследуемой точке (спектр б), выбранной из 3 – 6 измерений, ионы Mn не обнаруживаются, а сам кристаллит имеет форму октаэдра, характерную для пирохлорных фаз, часто встречающихся в перовскитах. В таблице 1 приведены концентрационные значения элементов, соответствующих энергетической диаграмме рисунка 4.

Далее на рисунке 5 приведена микрофотография состава $0.6\text{PbMn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ - 0.4PbTiO_3 и соответствующая ему энергетическая диаграмма.

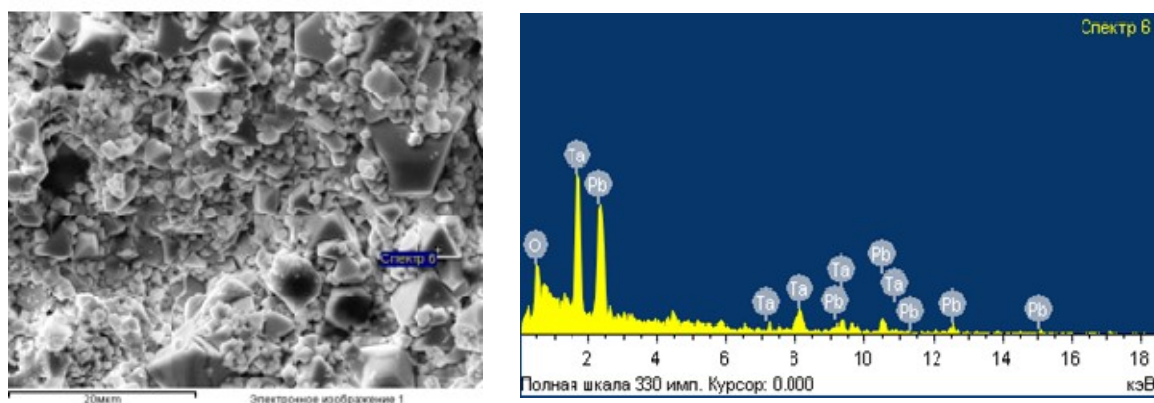


Рисунок 4 – Электронная микрофотография и энергетическая диаграмма выделенной точки $\text{PbMn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$

Таблица 1 – Концентрация элементов $\text{PbMn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$

Элемент	Усл.	Интенсивн.	Весовой %	Весовой %	Атомный%
	Конц.	Попр.		Сигма	
О К	14.90	0.6783	16.21	4.40	70.17
Та М	42.95	0.8433	37.57	3.52	14.38
РЬ М	46.70	0.7450	46.22	3.99	15.45
Итого			100.00		

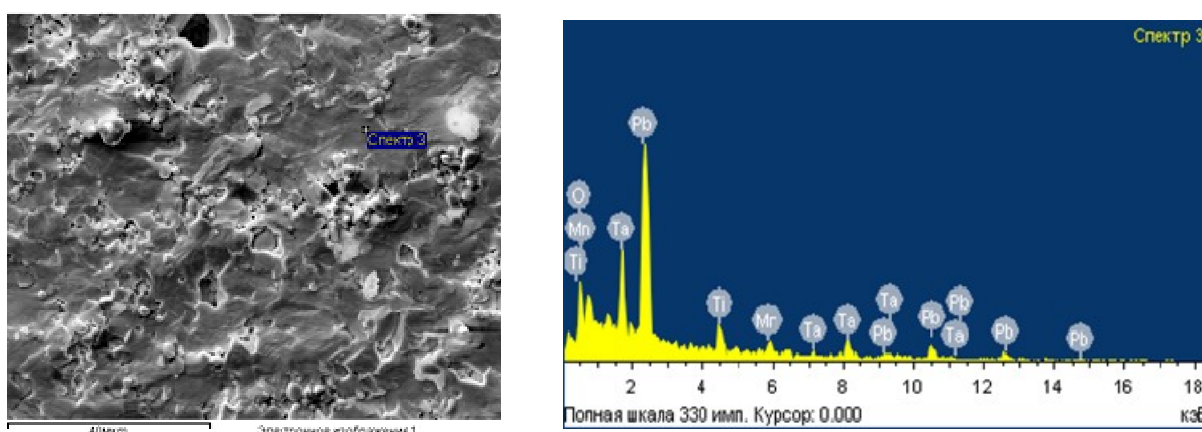


Рисунок 5 – Электронная микрофотография и энергетическая диаграмма выделенной точки $0.6\text{PbMn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3-0.4\text{PbTiO}_3$

Таблица 2, соответствующая энергетической диаграмме, приведенной на рисунке 5, представлена ниже. Зондирование различных участков образца,

приведенного на рисунке 5, показали разброс концентраций элементов состава $0.6\text{PbMn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3-0.4\text{PbTiO}_3$. Такой же разброс по концентрациям элементов характерен и для разных участков образцов с другими значениями x .

Таблица 2 – Концентрация элементов состава $0.6\text{PbMn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3-0.4\text{PbTiO}_3$

Элемент	Усл.	Интенсивность	Весовой %	Весовой %	Атомный%
	Конц.	Попр.		Сигма	
O K	10.65	0.6418	12.05	5.67	61.09
Ti K	1.95	0.8833	1.60	1.03	2.71
Ta M	49.76	0.8557	42.20	4.14	18.92
Pb M	44.24	0.7271	44.15	4.39	17.28
Итого			100.00		

На рисунках 6(а,б,в) приведены электронные микрофотографии трех различных концентраций наноструктурированных составов $(1-x)\text{PbMn}_{0.33}\text{Ta}_{0.66}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$.

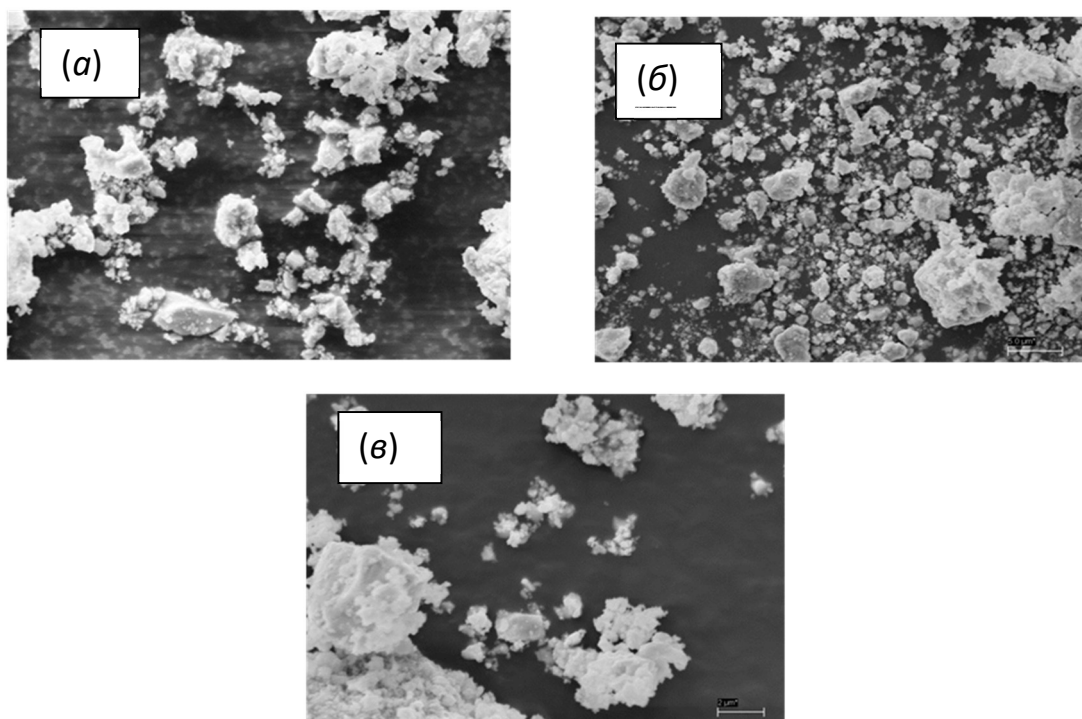


Рисунок 6 – Электронные микрофотографии наноструктурированных составов $(1-x)\text{PbMn}_{0.33}\text{Ta}_{0.66}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$: (а) $x = 0$, (б) $x = 0.2$, (в) $x = 0.25$

Составам после наноструктурирования характерно отсутствие строгой изометрии габитуса и наличие на поверхности частиц атомов с разорванными связями. Такие составы при спекании керамики находятся в различных метастабильных состояниях, и стартовые условия (энергии активации) для них различны. Таблица 3, соответствующая энергетической диаграмме, приведенной на рисунке 6, представлена ниже. Далее рассмотрим электронные микрофотографии твердого раствора $\text{PbMn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ и его различных композиций с титанатом свинца. На рисунке 7 приведена электронная микрофотография и энергетическая диаграмма твердого раствора $\text{PbMn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$.

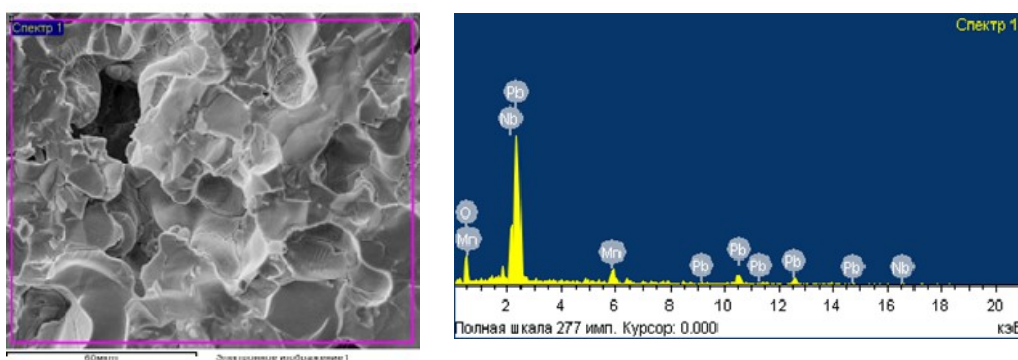


Рисунок 7 – Микрофотография и энергетическая диаграмма выделенной точки $\text{PbMn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$

Таблица 3 – Концентрация элементов твердого раствора $\text{PbMn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$

Элемент	Усл.	Интенсивн.	Весовой %	Весовой %	Атомн.%
	Конц.	Попр.		Сигма	
О К	18.90	0.5903	15.85	2.68	61.71
Mn К	13.65	0.9680	6.98	1.11	7.91
Nb L	35.77	0.9129	19.39	2.29	13.00
Pb M	31.68	0.9840	57.79	2.96	17.38
Итого			100.00		

Как видно из выше приведенной энергетической диаграммы и соответствующей ей таблицы 3, химическая реакция при синтезе прошла до конца,

и, таким образом, мы получили твердый раствор $\text{PbMn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ без примесей. Далее нами были спечены составы $(1-x)\text{PbMn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ с концентрационным шагом $x = 0.1$. Соответствующие микрофотографии, энергетические диаграммы и таблицы концентраций химических элементов для составов с $x = 0.4$ и 0.6 приведены ниже на рисунках 8 и 9, а также в таблицах 4 и 5.

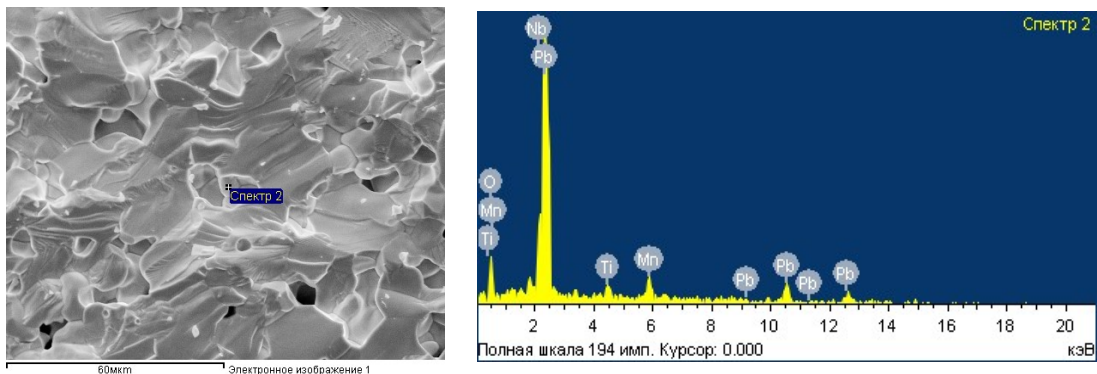


Рисунок 8 – Электронная микрофотография и энергетическая диаграмма выделенной точки состава $0.6\text{PbMn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-0.4\text{PbTiO}_3$

Таблица 4 – Элементный состав твердого раствора $0.6\text{PbMn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-0.4\text{PbTiO}_3$

Элемент	Усл. Конц.	Интенсивн Попр.	Весовой %	Весовой % Сигма	Атомный%
O K	8.48	0.6065	21.18	4.93	69.12
Ti K	0.25	0.8443	0.45	0.94	0.49
Mn K	3.95	0.9495	6.30	1.91	5.99
Nb L	11.98	0.9029	20.08	4.07	11.29
Pb M	33.34	0.9708	51.99	5.25	13.10
Итого			100.00		

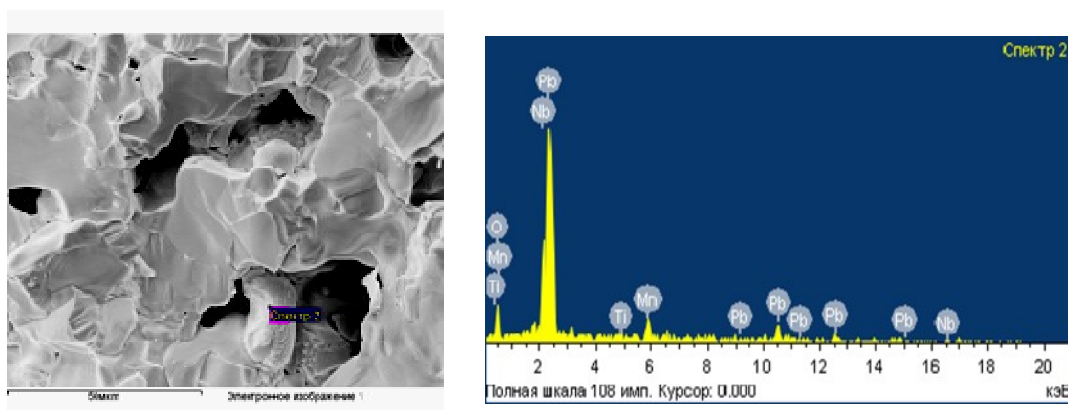


Рисунок 9 – Электронная микрофотография и энергетическая диаграмма выделенной точки (спектр 2) $0.4\text{PbMn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-0.6\text{PbTiO}_3$

Таблица 5 – Элементный состав твердого раствора 0.4PmN-0.6PТO

Элемент	Усл.	Интенсивность	Весовой %	Весовой %	Атомный%
	Конц.	Попр.		Сигма	
O K	15.22	0.5858	17.14	3.38	63.99
Ti K	2.86	0.8494	2.22	0.87	2.77
Mn K	8.00	0.9619	5.49	1.23	5.97
Nb L	21.86	0.9101	15.84	2.56	10.18
Pb M	88.16	0.9806	59.30	3.59	17.09
Итого			100.00		

Электронно-микроскопические фотографии наноструктурированных составов $(1-x)\text{PbMn}_{0.33}\text{Nb}_{0.66}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ приведены на рисунке 10.

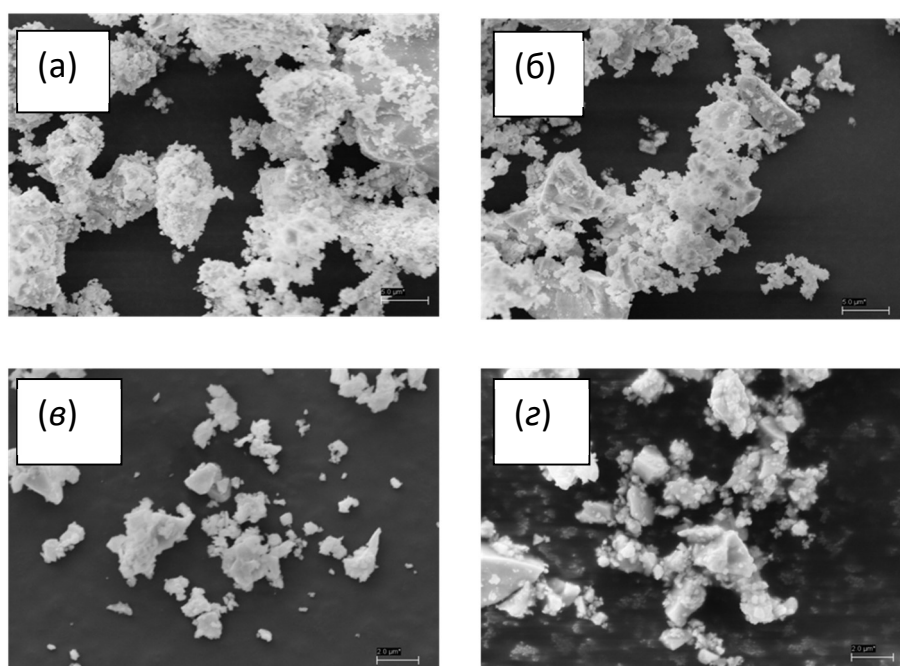


Рисунок 10 – Электронные микрофотографии наноструктурированных составов $(1-x)\text{PbMn}_{0.33}\text{Nb}_{0.66}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$: (а) $x = 0.15$, (б) $x = 0.2$, (в) $x = 0.25$, (г) $x = 0.3$

Ниже рассмотрим электронно-микроскопические фотографии и соответствующие энергетические диаграммы CoFe_2O_4 и нескольких составов в композиции PbTiO_3 . Изучение микроструктуры составов $(1-x)\text{CoFe}_2\text{O}_4-x\text{PbTiO}_3$ было проведено на свежих сколах четырех керамических образцов. Также для четырех образцов был проведен энергодисперсионный анализ элементного состава.

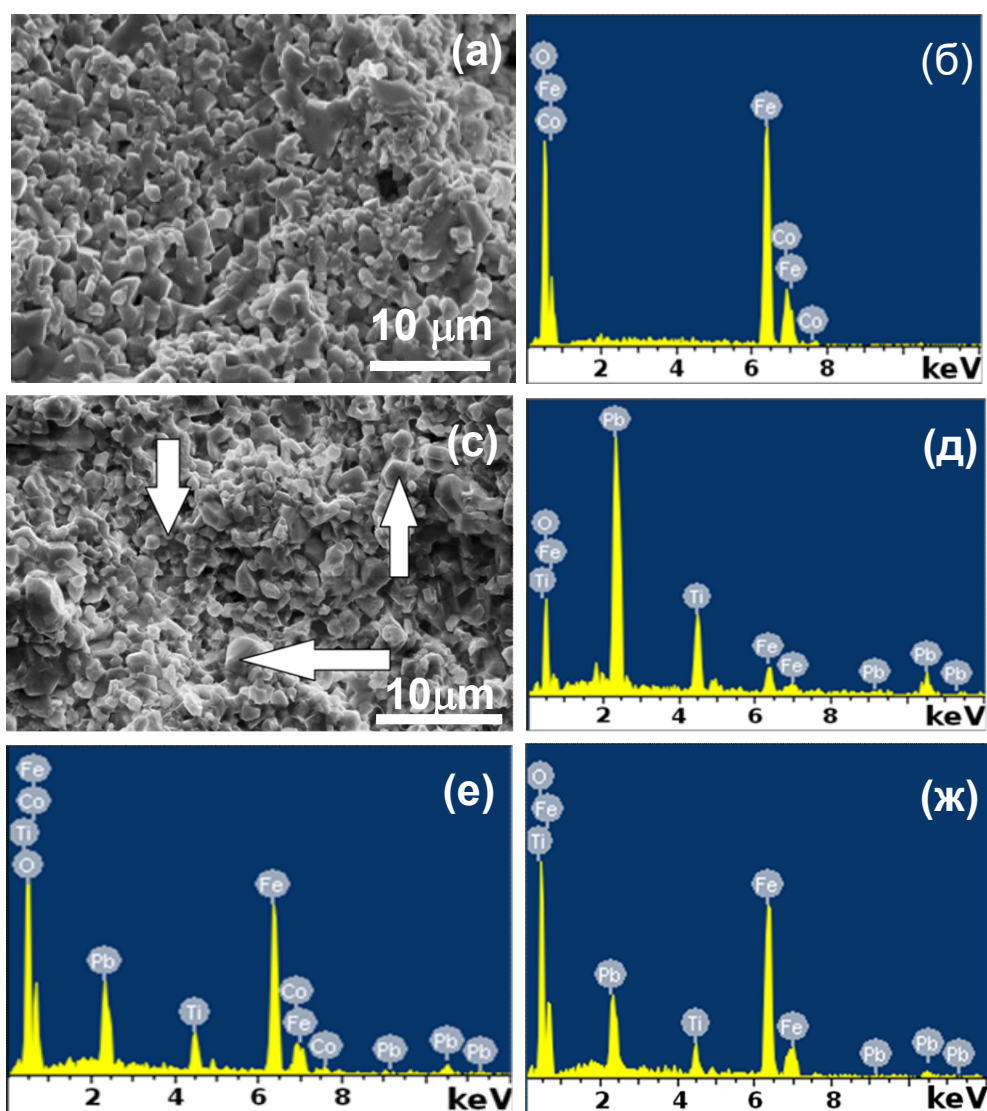


Рисунок 11– Микрофотографии CoFe_2O_4 (а), $0.6 \text{CoFe}_2\text{O}_4-0.4\text{PbTiO}_3$ (с) и энергетические диаграммы (б) CoFe_2O_4 , (д) $\text{PbFe}_{0.42}\text{Ti}_{0.86}\text{O}_{3.35}-\text{PbFe}_{0.52}\text{Ti}_{0.95}\text{O}_{3.68}$, (е) $\text{PbCo}_{1.55}\text{Fe}_{9.46}\text{Ti}_{1.21}\text{O}_{19.16}-\text{PbCo}_{1.69}\text{Fe}_{8.24}\text{Ti}_{1.26}\text{O}_{17.57}$ и (ж) $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ соответственно

Соответствующие микрофотографии CoFe_2O_4 и $0.6\text{CoFe}_2\text{O}_4-0.4\text{PbTiO}_3$ приведены на рисунках 11(а) и 11(с). Визуально наблюдаемой отличительной особенностью кристаллитов, помеченных стрелками, являются их габитус и размеры. Однако они также различаются и по химическому составу. Энергетическая диаграмма CoFe_2O_4 приведена на рисунке 11(б), рисунок 11(д) соответствует кристаллиту, указанному вертикальной стрелкой на рисунке 11(с), а диаграмма на рисунке 11(е) – кристаллиту, указанному горизонтальной стрелкой на рисунке 11(с). На рисунке 11(с) вертикальной стрелкой снизу вверх указан

кристаллит гексаферрита $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$, а соответствующая ему энергетическая диаграмма представлена на рисунке 11(ж). По последней диаграмме в составе гексаферрита было обнаружено порядка 1% ионов Ti, которые могут присутствовать в поверхностных слоях гексаферрита. Эта концентрация составляет незначительную долю общего состава, и поэтому она не была учтена нами в соответствующей формуле. Элементный анализ кристаллита, соответствующего на рисунке 11(с) вертикальной стрелке сверху вниз, показал разброс элементов состава в диапазоне $\text{PbFe}_{0.42}\text{Ti}_{0.86}\text{O}_{3.35}$ - $\text{PbFe}_{0.52}\text{Ti}_{0.95}\text{O}_{3.68}$, а кристаллиты, аналогичные указанному горизонтальной стрелкой на рисунке 11(с), представляют собой твердые растворы, имеющие разброс элементов в диапазоне $\text{PbCo}_{1.55}\text{Fe}_{9.46}\text{Ti}_{1.21}\text{O}_{19.16}$ - $\text{PbCo}_{1.69}\text{Fe}_{8.24}\text{Ti}_{1.26}\text{O}_{17.57}$. Однако индексы компонентов в этих формулах зависят от концентрации PbTiO_3 и имеют разброс даже в одном керамическом образце. Расчетная плотность композиций зависит от концентрации PbTiO_3 и имеет разброс в диапазоне 5.25 – 5.52 г/см³. Объем пор в среднем составляет ~ 10% от общего объема выборки.

Далее на рисунке 12 приведена микрофотография состава $0.6\text{CoFe}_2\text{O}_4$ - 0.4PbTiO_3 после наноструктурирования, из которой видно, что поверхности кристаллитов имеют рыхлую структуру, обусловленную силами притяжения между заряженными частицами. Источником зарядов является прямой пьезоэффект, имеющий место при механическом силовом воздействии на композит. Остальные составы имеют аналогичную форму и рельеф, поэтому они здесь не приведены.

Из данных электронной микроскопии и элементного анализа следует, что совместный твердофазный синтез обращенной шпинели CoFe_2O_4 и сегнетоэлектрика PbTiO_3 сопровождается образованием, помимо композита, еще и дополнительных фаз в виде твердых растворов и гексаферрита свинца. Более подробные результаты структурных изменений при синтезе будут изложены далее в соответствующем разделе.

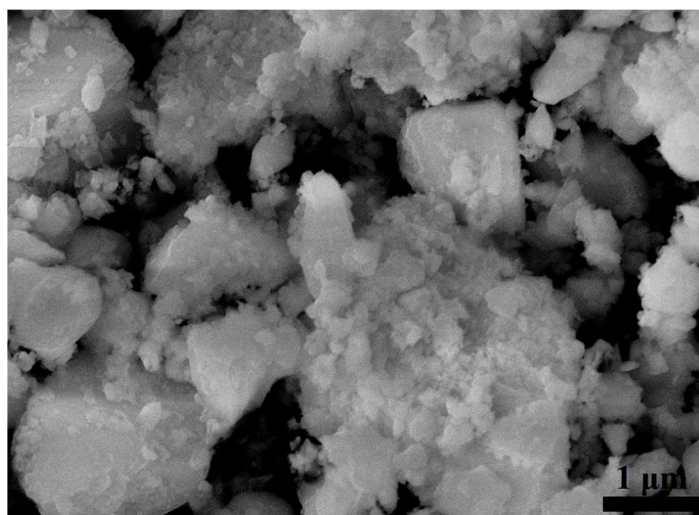


Рисунок 12 – Микрофотография состава $0.6 \text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-}0.4\text{PbTiO}_3$ после наноструктурирования

2.4 Изучение степени окисления ионов Pb, Mn и Nb в составах $(1-x)\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}x(\text{PbTiO}_3)$ и $(1-x)\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3\text{-}x(\text{PbTiO}_3)$

Для определения степени окисления Pb, Mn и Nb были измерены спектры XANES для образцов с $x = 0.0$ и $x = 0.2$ и проведено сравнение с эталонными оксидными материалами. Для Pb положение края L3 аналогично положению эталона PbO (рисунок 13(a)), о чем свидетельствует первая производная спектров XANES, показанная на вставке панели (a). Следует также отметить, что степень окисления 2^+ идентична для обоих образцов (серая и черная линии на рисунке 13(a)). Высокое массовое содержание Pb в образцах не позволило оптимизировать толщину гранул для K-края Mn и Nb, что привело к скачку краев на $0.7 - 0.9$ с обеих сторон. Это привело к более высокому отношению сигнал/шум, которое всё еще приемлемо для анализа степени окисления. Спектры K-края Nb как чистого PMnN (сплошной черной), так и смешанных образцов $0.8\text{PMnN}\text{-}0.2\text{PTO}$ (черные и серые линии, соответственно на рисунке 13(b)) идентичны эталону Nb_2O_5 . Положение края MnK близко к положению эталона MnO (рисунок 13(c)). Анализ линейной комбинации (зеленая линия на рисунке 13(c)), выполненный с использованием эталонных спектров, также дает результирующую усредненную пробу окисления близкую к Mn^{2+} . Это совпадает с ожидаемым значением 2^+ , ранее обнаруженным

для PMN систем [98]. Однако ни один из приведенных выше эталонных спектров, а также их линейная комбинация не могут воспроизвести все спектральные особенности нашего образца. В этой связи следует отметить, что положение края чувствительно не только к степени окисления, но и к локальной геометрии [99 – 101], что особенно усложняет определение степени окисления при помощи XANES с использованием К – оболочки 3d переходных металлов. Эта проблема широко обсуждалась для спектров XANES с MnK-краем в том числе в работе Глатцеля и др [102].

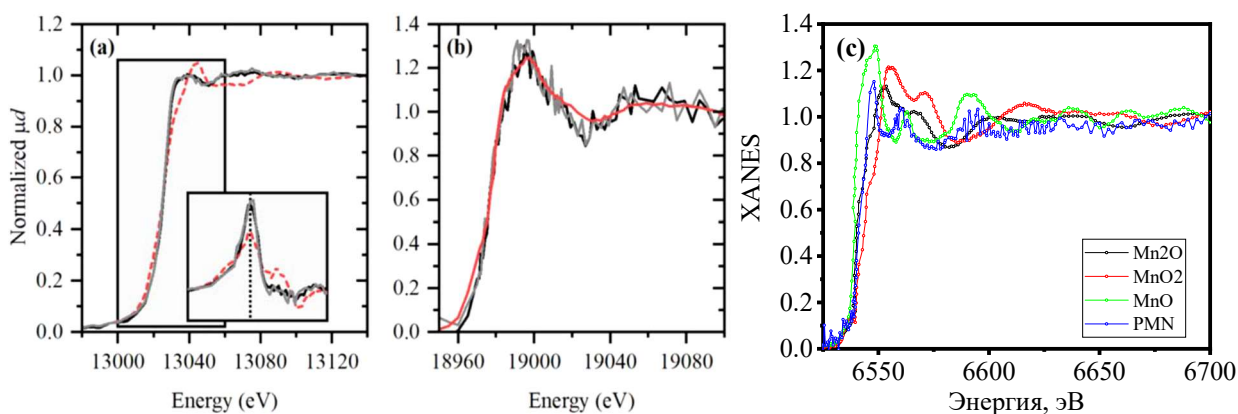


Рисунок 13 – Экспериментальные XANES-спектры:

- (a) L3-край Pb чистого PMnN (сплошной черный), смешанного 0,8PMnN – 0,2PTO (сплошной серый) и эталонного PbO (красный пунктир); на вставке показана первая производная спектров XANES в области 13000 – 13060 эВ;
- (b) K-край Nb чистого PMnN (сплошной черный), смешанного 0,8PMnN – 0,2PTO (сплошной серый) и эталонного Nb₂O₅ (красный пунктир);
- (c) K-край Mn чистого PMnN (синий) и эталонных образцов MnO, Mn₂O₃ и MnO₂ (зеленый, черный и красный)

Изменение валентности Mn [Mn⁽⁴⁺⁾O₂ (873 K) → Mn₂⁽³⁺⁾O₃ (1173 K) → Mn₃⁽²⁺⁾⁺⁽³⁺⁾O₄ (1573 K)] также наблюдалось у твердого раствора керамики YCu_xMn_{1-x}O₃ (x = 0.05, 0.10, 0.15) в процессе синтеза и спекания [103]. В соединении MnCO₃ Mn²⁺ фракционно окислялся до Mn⁴⁺ при 1300 °C на воздухе, а некоторое количество Mn²⁺ окислилось до Mn³⁺ [104]. При сравнении XANES

спектра $\text{Pb}_{0.70}\text{Mn}_{0.306}\text{Ta}_{0.66}\text{O}_{2.96}$ с помощью эталонных спектров Mn_2O_3 и MnO_2 мы обнаружили, что Mn имеет валентное состояние $+4$. Эти результаты представлены на рисунке 14.

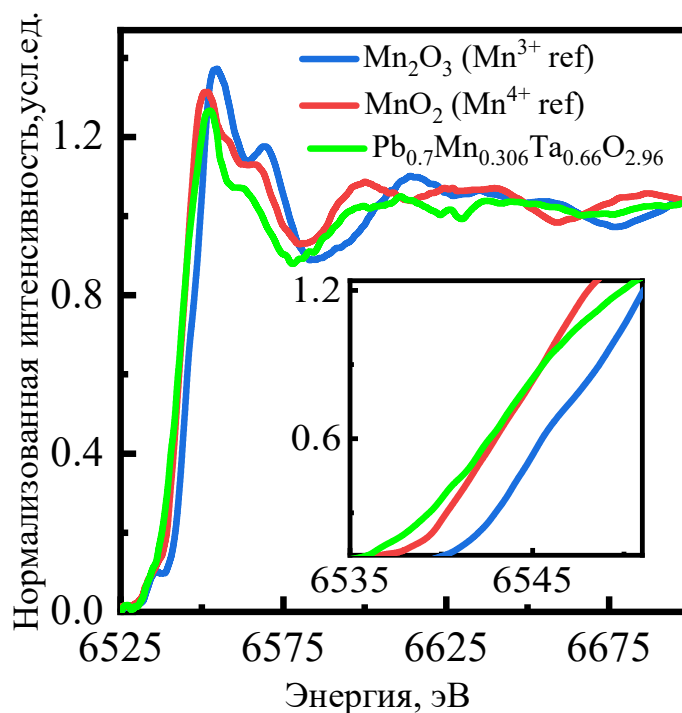


Рисунок 14 – Спектры рентгеновского поглощения (XANES) вблизи К-края Mn Mn_2O_3 , MnO_2 и $\text{Pb}_{0.70}\text{Mn}_{0.306}\text{Ta}_{0.66}\text{O}_{2.96}$

Сравнение результатов изучения спектров рентгеновского поглощения PMnN и PMnT показывает, что синтез первого состава дает результирующую усредненную степень окисления около 2^+ , а второй состав дает валентное состояние 4^+ .

2.5 Выводы 2 главы

1. Получены монофазные релаксорные мультиферроики $\text{PbMn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ и твердые растворы в композиции с классическим сегнетоэлектриком PbTiO_3 .
2. Получены нанометрового масштаба мультиферроики $\text{PbMn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ и твердые растворы в композиции с классическим сегнетоэлектриком PbTiO_3 .
3. Получены релаксорные мультиферроики $\text{PbMn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ и составы в композиции с классическим сегнетоэлектриком PbTiO_3 .

4. Получены нанометрового масштаба мультиферроики $\text{PbMn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ и составы в композиции с классическим сегнетоэлектриком PbTiO_3 .
5. Обнаружено, что твердофазным методом сегнетомагнетик $\text{PbMn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ синтезируется с примесными фазами.
6. Получены релаксороподобные мультиферроики $(1-x)\text{CoFe}_2\text{O}_4-x\text{PbTiO}_3$ как до, так и после наноструктурирования.
7. Проведена автоматизация измерительных процессов петли диэлектрического гистерезиса $P(E)$, магнитодиэлектрических свойств MD , магниторезистивности MR .
8. С помощью электронного микроскопа получены микрофотографии керамик и наноструктурированных порошков, проведен элементный микроанализ. В составе $\text{PbMn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ обнаружена пирохлорная фаза, состав $(1-x)\text{PbMn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ представляет собой твердые растворы без примесных фаз.
9. Синтез $(1-x)\text{CoFe}_2\text{O}_4-x\text{PbTiO}_3$ сопровождается образованием композита, гексаферрита $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ и анион-катион дефицитных составов $\text{PbFe}_{0.42}\text{Ti}_{0.86}\text{O}_{3.35}$ - $\text{PbFe}_{0.52}\text{Ti}_{0.95}\text{O}_{3.68}$ и $\text{PbCo}_{1.55}\text{Fe}_{9.46}\text{Ti}_{1.21}\text{O}_{19.16}$ - $\text{PbCo}_{1.69}\text{Fe}_{8.24}\text{Ti}_{1.26}\text{O}_{17.57}$.
10. С помощью рентгеновского спектрометра получены энергетические спектры и обнаружен разброс концентраций по элементам в зависимости от состава образцов $(1-x)\text{PbMn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ и $(1-x)\text{PbMn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$.
11. Анализ спектров К-края Nb как чистого $\text{PbMn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$, так и твердого раствора $0.8\text{PbMn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-0.2\text{PbTiO}_3$ идентичны эталону Nb_2O_5 .
12. Обнаружено, что анализ спектра $0.8\text{PbMn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-0.2\text{PbTiO}_3$ и линейной комбинации спектров эталонов MnO , Mn_2O_3 и MnO_2 дает результирующую усредненную пробу окисления, близкую к Mn^{2+} .
13. Из сравнения спектра XANES $\text{Pb}_{0.70}\text{Mn}_{0.306}\text{Ta}_{0.66}\text{O}_{2.96}$ и эталонных спектров Mn_2O_3 и MnO_2 обнаружено, что Mn имеет степень окисления +4.

Глава 3 Реальная структура составов $(1-x)\text{PbMn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$, $(1-x)\text{PbMn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ и $(1-x)\text{CoFe}_2\text{O}_4-x\text{PbTiO}_3$

3.1 Рентгенодифрактометрическое изучение кристаллической структуры составов макро- и наномасштабов $(1-x)\text{PbMn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$, $(1-x)\text{PbMn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ и $(1-x)\text{CoFe}_2\text{O}_4-x\text{PbTiO}_3$

В [63] было установлено, что в зависимости от условий синтеза могут быть получены твердые растворы $\text{PbMn}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$, симметрия которых не сильно отличается от кубической симметрии, однако точно определить сингонию авторам не удалось. В работе [75] были приготовлены керамические образцы PMnN путем двухстадийного спекания на воздухе при температуре 1150°C в течение 3-х часов. Полученные образцы имели структуру типа перовскита, сингония определена как моноклиная с параметрами решетки $a = 12.193(3) \text{ \AA}$, $b = 11.966(6) \text{ \AA}$, $c = 12.144(2) \text{ \AA}$, $\beta = 90^\circ 10'$. Однако судя по приведенной дифрактограмме, на ней наблюдается пик, не соответствующий PMnN , что ставит под сомнение монофазность синтезированного состава и достоверность приписываемой ей авторами моноклиной сингонии.

Полнопрофильный анализ Ритвельда, проведенный нами с использованием программного пакета Powder Cell 2.3 [105], показал, что симметрию $\text{PbMn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ при комнатной температуре лучше всего описывает пространственная группа $R3m$ [A8, A9]. Съемка проводилась в геометрии Брэгга-Брентано в $\text{Cu K}\alpha_{1,2}$ -излучении. Линейный параметр элементарной ячейки равен $a = 4.019 \text{ \AA}$, угол ромбоэдричности составляет $\alpha = 90^\circ - 89.93^\circ$, а объем элементарной ячейки равен $V = 64.943 \text{ \AA}^3$. Точность измерения линейных параметров элементарной ячейки составляла $\pm 0.001 \text{ \AA}$. Рентгенограммы всех составов, изученных в данной работе, и зависимость параметров элементарной ячейки от концентрации PMnN приведены на рисунке 15. С ростом концентрации второй компоненты на дифрактограммах наблюдается расщепление брэгговских пиков, свойственное тетрагональному РТО.

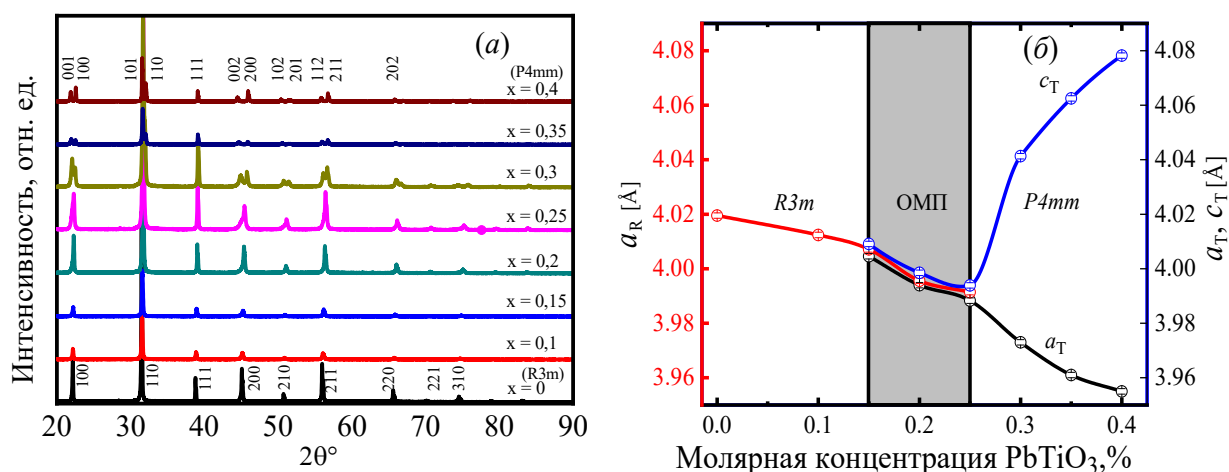


Рисунок 15 – Рентгеновские диффрактограммы (а) и зависимость параметров $(1-x)\text{PbMn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_{3-\delta}-x\text{PbTiO}_3$ от концентрации PbTiO_3 (б)

Концентрационная область, расположенная в интервале $0.15 \leq x \leq 0.25$, соответствует морфотропной области, ОМП – области сосуществования фаз тетрагональной и ромбоэдрической сингоний. Дифракционные профили этой области асимметрично уширены, параметры ячейки изменяются практически одинаковым образом. Как видно из рисунка 15(б), вне этого интервала наблюдаются одиночные ромбоэдрическая ($R3m$) и тетрагональная ($P4mm$) фазы. В то же время концентрационная зависимость параметров элементарных ячеек тетрагональной и ромбоэдрической фаз не прерывается в области сосуществования фаз и зависит от средней концентрации компонентов в фазах. Однако эта зависимость нелинейна, так как в нашем случае имеет место неизовалентное замещение катионов в твердом растворе.

Линейная зависимость параметров элементарных ячеек в ОМП для твердых растворов $\text{PbZ}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (PZT) ранее была обнаружена в [106], т.е. выполнялся закон Вегарда [107]. Но для PZT координационное число и валентность замещаемых атомов одинаковы, что является первоочередным условием выполнения закона Вегарда. Как видно из рисунка 15(б), разница между линейными параметрами тетрагональной и ромбоэдрической ячеек в этой области практически находится в пределах погрешности измерений параметров элементарной ячейки. Левее ОМП и в самой области с уменьшением концентрации РТО параметр элементарной ячейки

a ромбоэдрической фазы растет практически линейно. В то же время в области ОМП наблюдается уменьшение параметров элементарной ячейки и тетрагональной фазы, сопровождающееся резким скачком параметра c правее ОМП. Следовательно, правее ОМП мы переходим в область тетрагональной фазы.

Далее изучено влияние механоактивации на параметры элементарной ячейки и сингонию составов PMnN . На рисунке 16 приведены дифрактограммы, а на рисунке 17 – концентрационная зависимость наноструктурированных составов $(1-x)\text{PbMn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ при $x = 0$ и 0.2 .

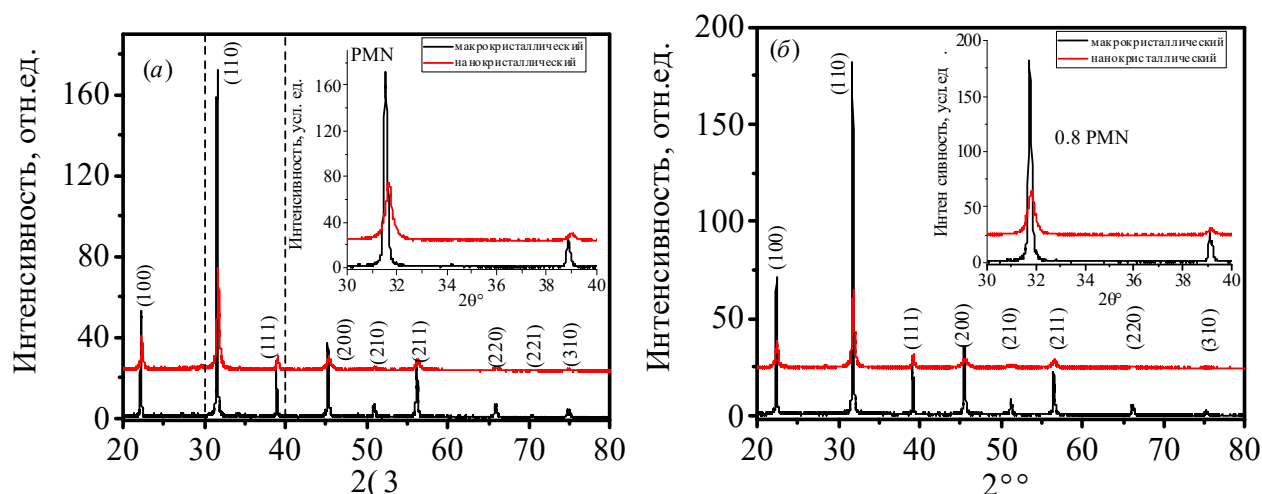


Рисунок 16 – Дифрактограммы $(1-x)\text{PbMn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$:

(a) $\text{PbMn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$, (б) $0.8\text{PbMn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-0.2\text{PbTiO}_3$

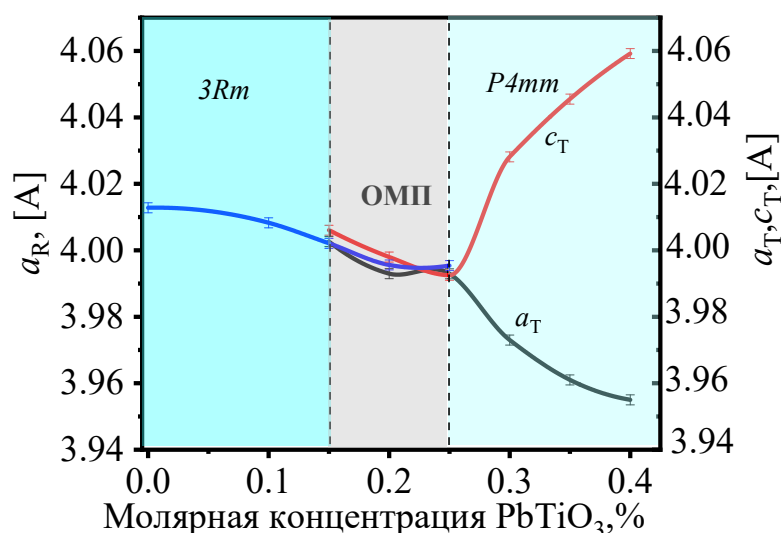


Рисунок 17 – Концентрационная зависимость параметров решетки наноструктурированных составов $(1-x)\text{PbMn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$

Анализ выделенных брэгговских пиков указывает на их уширение и сдвиг вправо по шкале угла дифракции. Это обусловлено уменьшением параметров элементарных ячеек, однако ни сингония, ни интервал области морфотропного фазового перехода не изменились (см. рисунок 17). В таблице 6 приведены параметры D и ζ , характеризующие структурное состояние кристаллов. Для расчета D мы воспользовались формулой Дебая-Шеррера для выделенного направления:

$$D = k\lambda/\beta_{hkl}\cos\theta, \quad (22)$$

где k – коэффициент, зависящий от формы частиц;

λ – длина волны рентгеновского излучения, Å;

β_{hkl} – полуширина брэгговского профиля, рад;

θ – угол дифракции, град.

Индексы Миллера выбранных плоскостей приведены в скобках в таблице 6. Микродеформации ζ вычисляли по формуле

$$\zeta = \beta_{hkl} \cos\theta/4 \quad (23)$$

Для расчета плотности дислокаций мы воспользовались формулой

$$\rho_D = 3/D^2 \quad (24)$$

Таблица 6 – Размеры областей когерентного рассеяния величины микродеформаций и плотность дислокаций $(1-x)\text{PbMn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$

До наноструктурирования			
Параметр	0.8PbMn_{0.33}Nb_{0.66}O₃-0.2 PbTiO₃	0.75PbMn_{0.33}Nb_{0.66}O₃-0.25 PbTiO₃	PbMn_{0.33}Nb_{0.66}O₃
D(перовскит), нм	(110) и (211) 56 и 37	(110) и (211) 40 и 26	(110) и (211) 53 и 34
ζ(перовскит)	6.5*10 ⁻⁴ и 9.7*10 ⁻⁴	8*10 ⁻⁴ и 1.3*10 ⁻³	6.8*10 ⁻⁴ и 1.0*10 ⁻³
ρ_D, см⁻²	9.5*10 ¹⁰	1.8*10 ¹¹	1.0* 10 ¹¹
После наноструктурирования			
D(перовскит), нм	(110) и (211) 27 и 21	(110) и (211) 23.5 и 22	(110) и (211) 28 и 18
ζ(перовскит)	1.3*10 ⁻³ и 1.7*10 ⁻³	1.5*10 ⁻³ и 1.6*10 ⁻³	1.2*10 ⁻³ и 1.9*10 ⁻³
ρ_D, см⁻²	4.1*10 ¹¹	4.3*10 ¹¹	3.8*10 ¹¹

Как видно из таблицы, размеры областей когерентного рассеяния D уменьшаются после наноструктурирования примерно в два раза, а микродеформации ζ увеличиваются более чем на один порядок.

Далее рассмотрим рентгеновские дифрактограммы $\text{PbMn}_{0.33}\text{Ta}_{0.66}\text{O}_3$ и составов $(1-x)\text{PbMn}_{0.33}\text{Ta}_{0.66}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$. На рисунке 18 приведены дифрактограммы эталонных образцов РМnТ, полученных как по колумбитному методу, так и из механической смеси исходных оксидов, синтезированных при соответствующей температуре. В результате индцирования, часть пиков рентгеновских профилей относится к кубической сингонии с параметром элементарной ячейки $a = 4.005 \text{ \AA}$, а другая часть относится к пироклорной фазе PbTa_2O_6 с параметрами решетки $a = b = c = 10.5558 \text{ \AA}$. Подбор различных температур и времени синтеза также не привели к желаемому результату. Поэтому вопрос получения беспримесного РМnТ пока остается открытым.

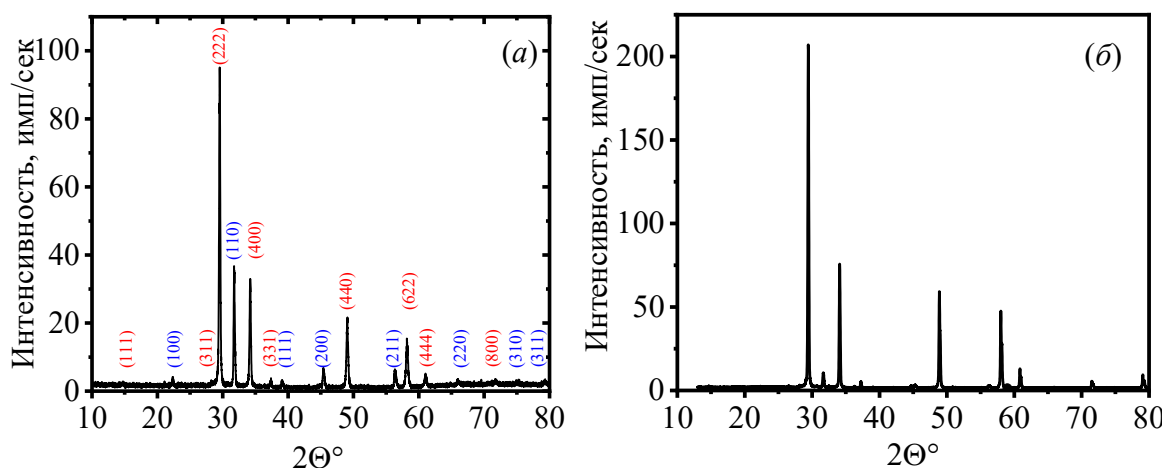


Рисунок 18 – Дифрактограмма эталонного образца $\text{PbMn}_{0.33}\text{Ta}_{0.66}\text{O}_3$, полученного по колумбитному методу (а), и синтезированного из механической смеси исходных оксидов (б). Отражения пироклорной фазы на левом рисунке указаны красным цветом

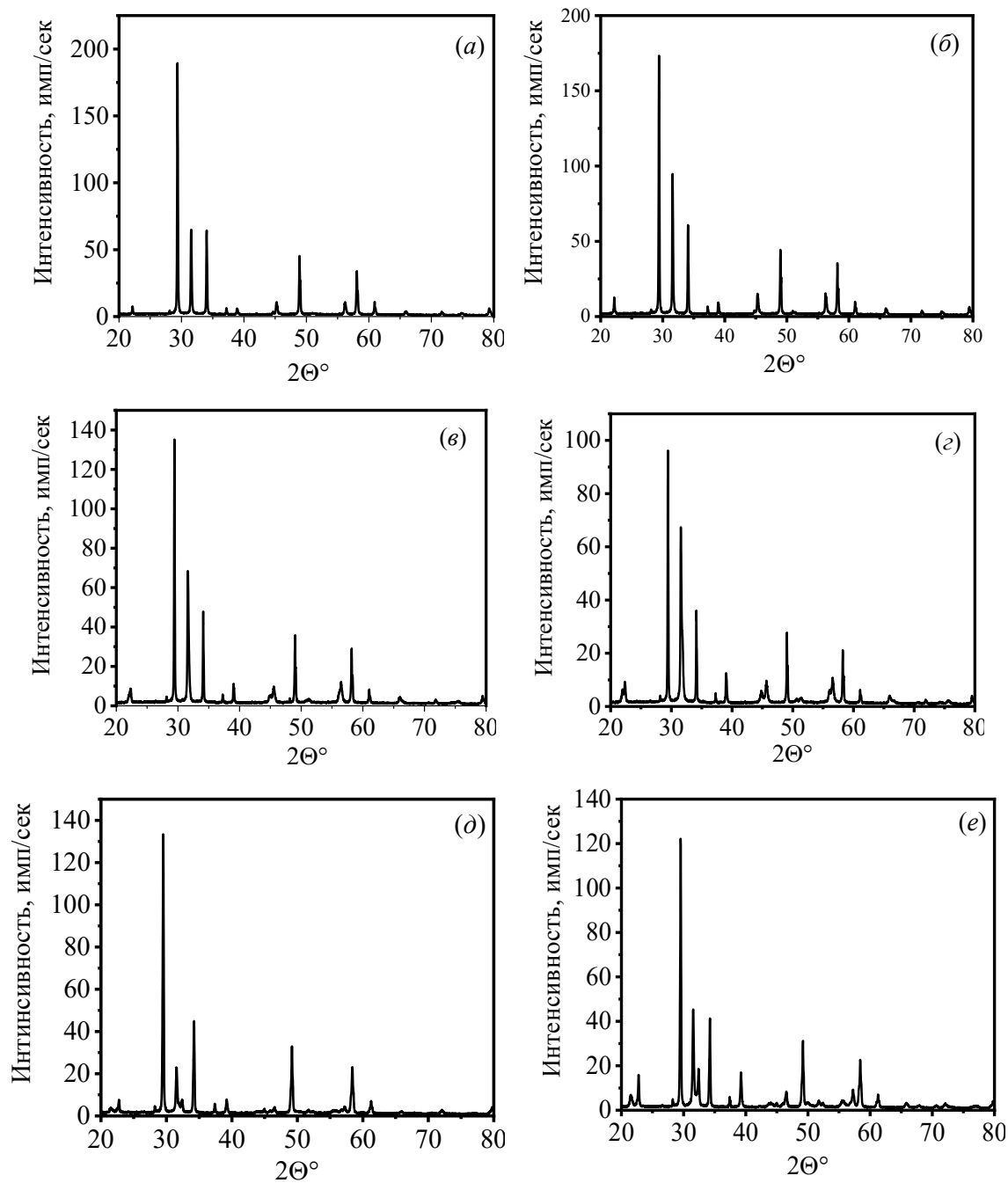


Рисунок 19 – Дифрактограммы твердых растворов $\text{PbMn}_{0.33}\text{Ta}_{0.66}\text{O}_3$ в композиции с PbTiO_3 : (а) $0.8\text{PbMn}_{0.33}\text{Ta}_{0.66}\text{O}_3 - 0.2\text{PbTiO}_3$, (б) $0.7\text{PbMn}_{0.33}\text{Ta}_{0.66}\text{O}_3 - 0.3\text{PbTiO}_3$, (в) $0.6\text{PbMn}_{0.33}\text{Ta}_{0.66}\text{O}_3 - 0.4\text{PbTiO}_3$, (г) $0.5\text{PbMn}_{0.33}\text{Ta}_{0.66}\text{O}_3 - 0.5\text{PbTiO}_3$, (д) $0.4\text{PbMn}_{0.33}\text{Ta}_{0.66}\text{O}_3 - 0.6\text{PbTiO}_3$, (е) $0.3\text{PbMn}_{0.33}\text{Ta}_{0.66}\text{O}_3 - 0.7\text{PbTiO}_3$

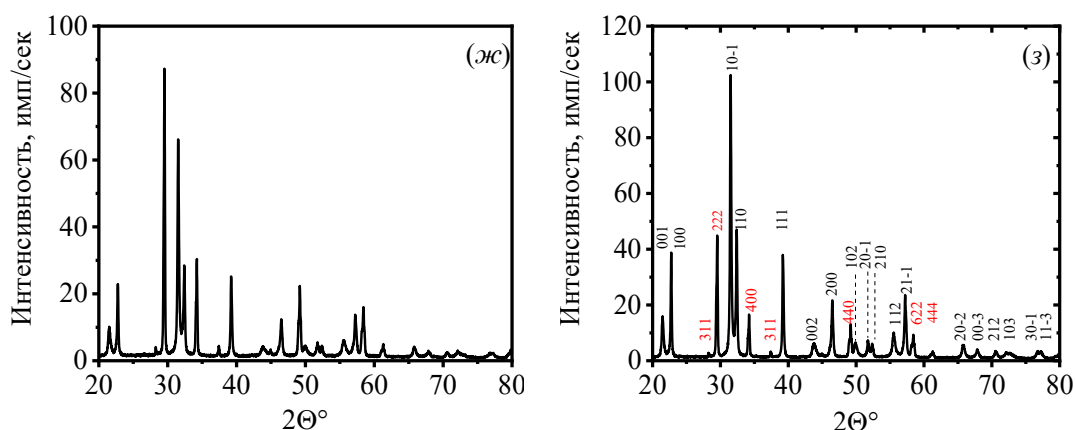


Рисунок 19 (продолжение) – Дифрактограммы твердых растворов $\text{PbMn}_{0.33}\text{Ta}_{0.66}\text{O}_3$ в композиции с PbTiO_3 : (ж) $0.2\text{PbMn}_{0.33}\text{Ta}_{0.66}\text{O}_3-0.8\text{PbTiO}_3$, (з) $0.1\text{PbMn}_{0.33}\text{Ta}_{0.66}\text{O}_3-0.9\text{PbTiO}_3$. Красный цвет индексов – пироклорная фаза, черный цвет – PbTiO_3

Как видно из рисунка 19(а – з), с ростом концентрации второй компоненты происходит трансформация дифрактограмм твердых растворов в дифрактограмму PbTiO_3 , однако на дифракционных профилях сохраняются пики, нехарактерные для титаната свинца. Стоит отметить, что при этом происходит подавление основного пика примесной фазы, расположенного левее $2\theta = 30^\circ$ и рост интенсивностей основных перовскитовых отражений. Также полностью исчезают пики псевдокубической фазы с параметром решетки $a = 4.005 \text{ \AA}$. Препятствий, связанных с выполнением геометрических или валентных условий для получения данных твердых растворов мы не видим, однако, как видно из элементного анализа, возможно происходит сегрегация исходных компонентов в некоторых кристаллических зернах.

В [108] при синтезе системы $\text{PbO-Ta}_2\text{O}_5$ наблюдались не только ромбоэдрическая и орторомбическая фазы, но и дефектная кубическая фаза пироклора с тем же интервалом составов, и показано, что стабильная фаза пироклора, соответствующая формуле $\text{Pb}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$, не была получена. На рисунке 20(а) представлены зависимости параметров элементарной ячейки всех фаз $(1-x)\text{PMnT-xPTO}$ от мольной доли РТО. Параметр пироклорной фазы a_{pyr} уменьшается во всем диапазоне легирования, а параметр перовскитовой фазы a_{per}

уменьшается в диапазоне 0.2 – 0.6 мольных долей РТО. Надежно фиксировать брэгговские пики РТ и рассчитать параметры тетрагональной ячейки a_T и c_T удалось только для мольной доли $x = 0,5$ и выше. По той же причине левее $x = 0.5$ поведение этих параметров нам пока неизвестно. Интервал $x = 0.5 - 0.6$ характеризуется резким увеличением c_T и таким же резким уменьшением a_T . Как видно из рисунка 20(б), полуширина пика Брэгга от плоскости (222) пирохлорной фазы (β_{222})_{пур} имеет резкий скачок при мольной доле РТО $x = 0.1$, и при дальнейшем увеличении x полуширина уменьшается с 0.29° до 0.14° . При этом концентрация пирохлорной фазы в диапазоне $0 \leq x \leq 0.5$ также уменьшается, а концентрация перовскитовой (псевдокубической) фазы увеличивается.

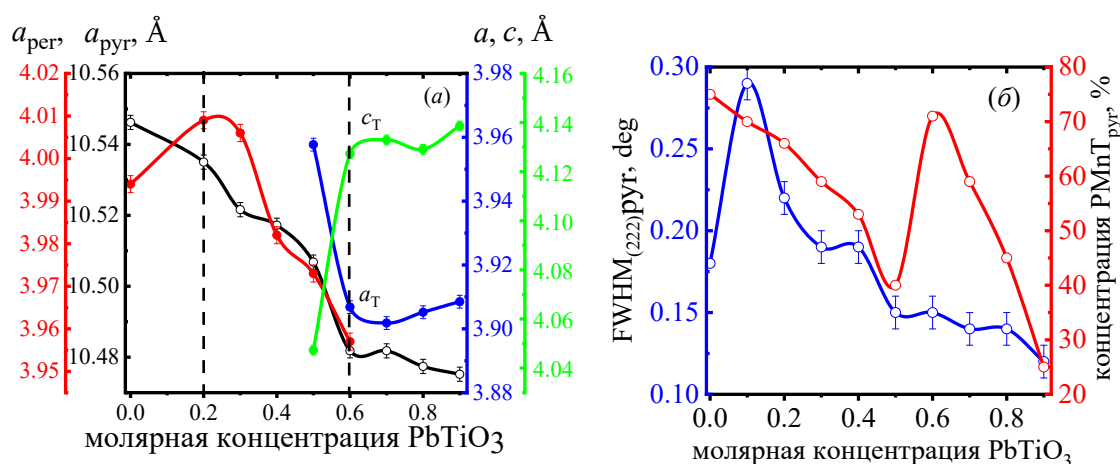


Рисунок 20 – (а) Расчетные параметры решетки для перовскита $a_{\text{пер}}$ (красный), пирохлора $a_{\text{пур}}$ (черный) и для тетрагональных фаз a_T и c_T (синий и зеленый соответственно); (б) FWHM(222) и концентрация пирохлорной фазы $(1-x)\text{PMnT}-x\text{РТО}$ в зависимости от x

Далее в точке $x = 0.6$ наблюдается резкое увеличение концентрации пирохлорной фазы на 30%, правее $x = 0.6$ она также резко уменьшается. Диапазон мольных долей $0.5 \leq x \leq 0.6$ примечателен еще и тем, что, начиная с $x = 0.5$ выделяется тетрагональное расщепление, а при $x = 0.6$ наблюдается скачок параметров элементарной ячейки этой фазы. Однако при $x \geq 0.6$ дифракционные пики псевдокубической фазы перекрываются с пиками тетрагональной фазы.

Следовательно, введение титаната свинца в состав композитных PMnT приводит к релаксации механических напряжений в пироклорной фазе, а также к уменьшению концентрации пироклорной фазы и параметров ее элементарной ячейки. На рисунке 21 приведены дифрактограммы четырех составов $(1-x)\text{PbMn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ до и после наноструктурирования, а на рисунке 22 – концентрационные зависимости параметров элементарных ячеек составов, наноструктурированных при давлении 1 ГПа. Отличительной особенностью результатов является незначительное увеличение параметров перовскитной и пироклорной фаз.

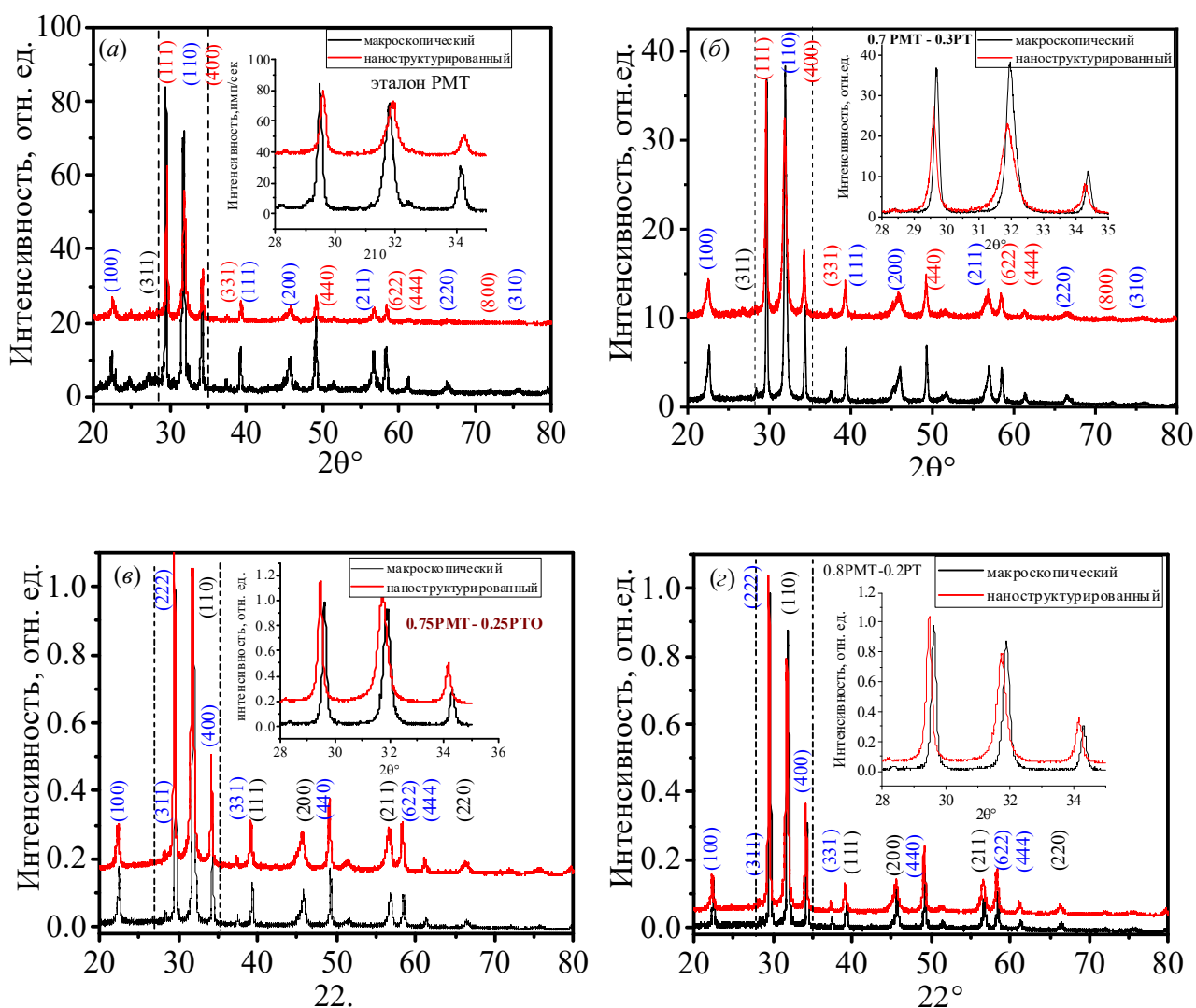


Рисунок 21 – Дифрактограммы $(1-x)\text{PbMn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$:

(а) $\text{PbMn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$, (б) $0.7 \text{PbMn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-0.3\text{PbTiO}_3$,

(в) $0.75 \text{PbMn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-0.25\text{PbTiO}_3$, (г) $0.80 \text{PbMn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-0.20\text{PbTiO}_3$

Параметр пироклорной фазы имеет максимальное значение при $x = 0.2$, а параметры элементарной ячейки PbTiO_3 уменьшаются незначительно.

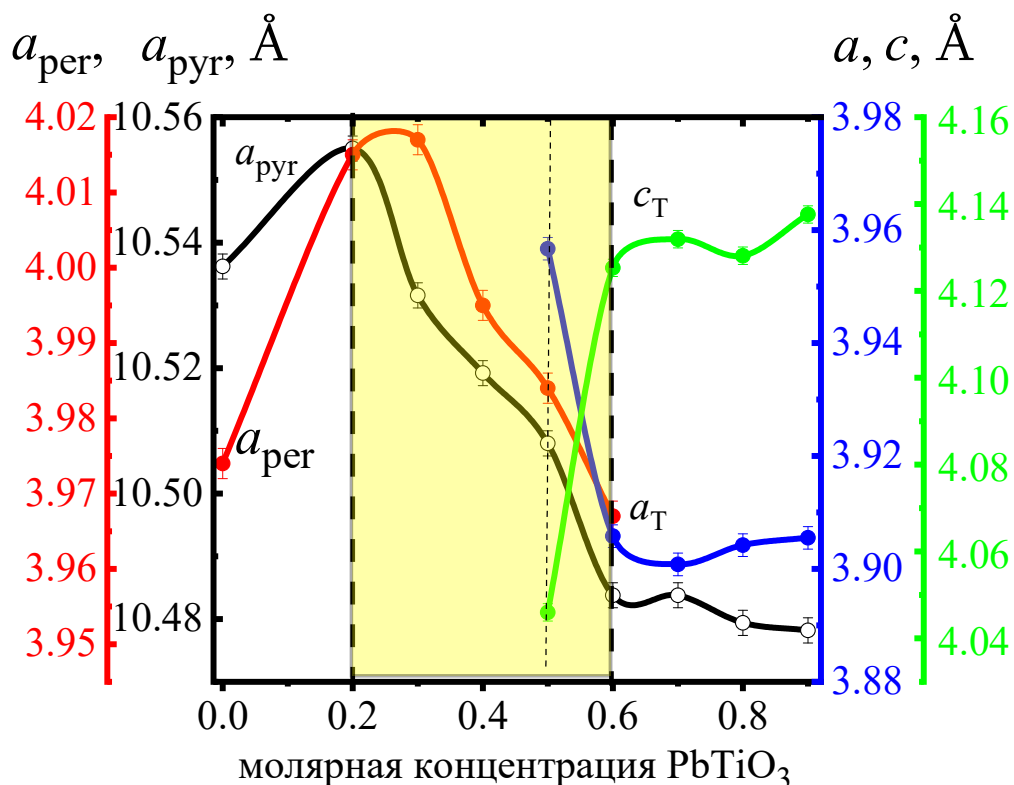


Рисунок 22 – Концентрационная зависимость параметров элементарных ячеек $(1-x)\text{PbMn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$, наноструктурированных при давлении 1 ГПа

В концентрационном интервале $x = 0.5 - 0.6$ сосуществуют все три фазы. Однако эту область нельзя называть морфотропной областью, так как пироклорная фаза является центросимметричной. В таблице 7 приведены D и ζ четырех составов $(1-x)\text{PbMn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ до и после наноструктурирования перовскитовой и пироклорной фаз для двух отражений в каждом случае. После наноструктурирования D уменьшается, а ζ увеличивается, за исключением PMnT , для которого микродеформации практически одного порядка.

Далее была рассчитана плотность дислокаций ρ_D каждого из выше приведенных составов (таблица 8). Как видно из таблицы 8, плотность дислокаций как перовскитовой, так и пироклорной фаз после наноструктурирования увеличивается от 1.5 до 4.2 раз в зависимости от фазы и концентрации x .

Таблица 7 – Размеры областей когерентного рассеяния и величины микродеформаций $(1-x)\text{PbMn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ до и после наноструктурирования

До наноструктурирования				
Параметр	0.7PMT- 0.3 PTO	0.75PMT- 0.25 PTO	0.8PMT - 0.2 PTO	PMT
D(перовскит), нм.	(110) и (111) 28 и 39	(110) и (111) 28 и 39	(110) и (111) 38 и 35	(110) и (111) 28 и 34
(пирохлор)	(400) и (440) 47 и 39	(400) и (440) 46 и 37	(400) и (440) 46 и 37	(400) и (440) 71 и 43
ζ(перовскит)	$1.3 \cdot 10^{-3}$ и $9 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$ и $9 \cdot 10^{-4}$	$9,6 \cdot 10^{-4}$ и $1 \cdot 10^{-3}$	$1,28 \cdot 10^{-3}$ и $1,05 \cdot 10^{-3}$
(пирохлор)	$7.6 \cdot 10^{-4}$ и $9.0 \cdot 10^{-4}$	$7.8 \cdot 10^{-4}$ и $9.9 \cdot 10^{-4}$	$7.7 \cdot 10^{-4}$ и $9.6 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$ и $8.4 \cdot 10^{-4}$
После наноструктурирования				
D(перовскит), нм.	(110) и (111) 18 и 32	(110) и (111) 22 и 34	(110) и (111) 27 и 26	(110) и (111) 23.5 и 37.5
(пирохлор)	(400) и (440) 35 и 32	(400) и (440) 42 и 32	(400) и (440) 39 и 32	(400) и (440) 34 и 32
ζ(перовскит)	$1.9 \cdot 10^{-3}$ и $1.1 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$ и $1 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$ и $1,3 \cdot 10^{-3}$	$1.5 \cdot 10^{-3}$ и $9.6 \cdot 10^{-4}$
(пирохлор)	$1.0 \cdot 10^{-3}$ и $1.1 \cdot 10^{-3}$	$3.4 \cdot 10^{-4}$ и $1.1 \cdot 10^{-3}$	$9.2 \cdot 10^{-4}$ и $1.1 \cdot 10^{-3}$	$1.0 \cdot 10^{-3}$ и $1.1 \cdot 10^{-3}$

Таблица 8 – Плотность дислокаций $(1-x)\text{PbMn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ до и после наноструктурирования

До наноструктурирования				
Параметр	0.7PMT- 0.3 PTO	0.75PMT- 0.25 PTO	0.8PMT - 0.2 PTO	PMT
ρ_D(перовскит), см^{-2}	$3.8 \cdot 10^{11}$	$3.8 \cdot 10^{11}$	$2 \cdot 10^{11}$	$3.8 \cdot 10^{11}$
(пирохлор)	$1.3 \cdot 10^{11}$	$1.4 \cdot 10^{11}$	$1.4 \cdot 10^{11}$	$5.9 \cdot 10^{10}$
После наноструктурирования				
ρ_D(перовскит), см^{-2}	$9.2 \cdot 10^{11}$	$6.2 \cdot 10^{11}$	$4.1 \cdot 10^{11}$	$5.4 \cdot 10^{11}$
(пирохлор)	$2.4 \cdot 10^{11}$	$1.7 \cdot 10^{11}$	$1.9 \cdot 10^{11}$	$2.5 \cdot 10^{11}$

Далее рассмотрим структурные особенности и фазовое состояние составов $(1-x)\text{CoFe}_2\text{O}_4-x\text{PbTiO}_3$ [A5, A13]. Рентгеновские дифрактограммы, полученные при комнатной температуре от всех керамических образцов, приведены на рисунке

23(a), а на рисунке 23(б) представлен выделенный угловой интервал, где наиболее заметно смещение брэгговских пиков соответствующих фаз в зависимости от молярной концентрации PbTiO_3 . Как видно из рисунка 23(б), на дифрактограммах обнаруживаются дополнительные пики, не относящиеся ни к CoFe_2O_4 , ни к PbTiO_3 . Тщательный анализ брэгговских пиков методом полнопрофильного анализа Ритвельда позволило нам отнести их к дополнительной фазе, которая индцировалась как гексаферрит $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ (PFO) (PDF 41-1373). Пространственная группа симметрии ($Fd\bar{3}m$) - O^7_h . Известно, что PFO относится к гексаферритам М-типа, $\text{MFe}_{12}\text{O}_{19}$ (М – Ba, Sr, Pb), характеризующихся гексагональной базоцентрированной ячейкой, состоящей из 3-х примитивных ромбических ячеек [109 - 117].

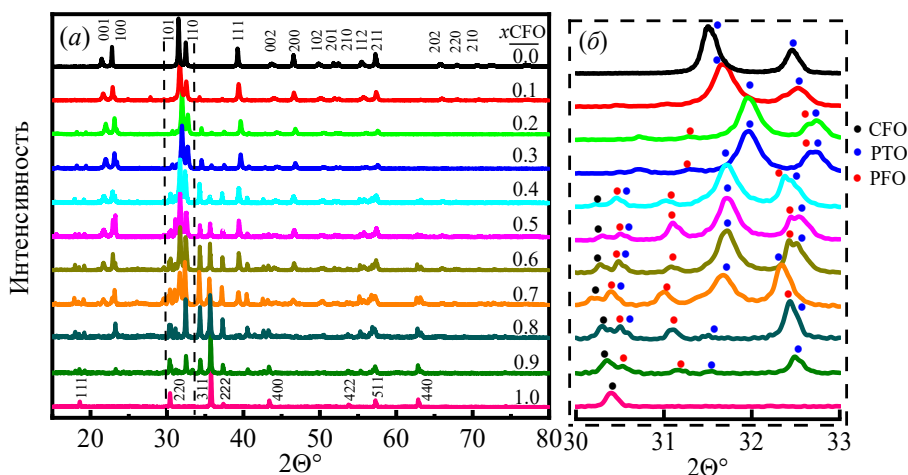


Рисунок 23 – (а) Дифрактограммы составов $x\text{CoFe}_2\text{O}_4-(1-x)\text{PbTiO}_3$;
(б) выделенный угловой интервал дифракции

Каждая такая ячейка состоит из 2-х формульных единиц $\text{MFe}_{12}\text{O}_{19}$ в составе 64 ионов, в том числе 38 ионов O^{2-} , 24 иона Fe^{3+} и 2 иона Pb^{2+} . Гексагональная ячейка такой структуры состоит из 10 слоев ионов O^{2-} . Как видно из рисунка 23(б), с ростом концентрации РТО, наблюдается немонотонное смещение брэгговских пиков РТО и подавление интенсивностей пиков CFO. Образование PFO – фазы наблюдается уже с $x = 0.1$. При этом его параметр a уменьшается, в то время, когда параметр c практически не изменяется или изменяется в пределах погрешности

измерения (смотри рисунок 24(а-в)). Из рисунка 24(б) видно, что в интервале $x = 0.3 - 0.7$ наблюдается рост и дальнейшее уменьшение однородного параметра деформации δ РТО. Одной из причин увеличения δ может быть частичное замещение ионов Ti^{4+} ($r = 0.61 \text{ \AA}$) ионами Fe^{3+} ($r = 0.55 \text{ \AA}$) и/или Co^{2+} ($r = 0.65 \text{ \AA}$). В таком случае образуется твердый раствор с другими параметрами ячейки. По всей видимости, концентрация такого твердого раствора мала в наших составах, и в пределах чувствительности рентгеновского дифракционного анализа брэгговские пики, соответствующие ему, мы не фиксировали. Другой составной частью процесса совместного синтеза CFO и РТО является образование гексаферрита $PbFe_{12}O_{19}$, для чего необходимо практически полное или близкое к полному замещение ионов Ti^{4+} в РТО ионами Fe^{3+} .

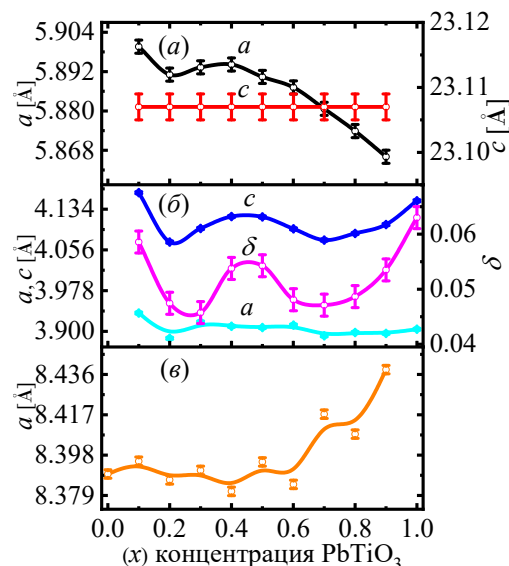


Рисунок 24 – Концентрационная зависимость параметров решетки фаз составов $(1-x)(CoFe_2O_4)-x(PbTiO_3)$: (а) $PbFe_{12}O_{19}$; (б) $PbTiO_3$; (в) $CoFe_2O_4$

В данном случае концентрация РФО является достаточной для преодоления порога чувствительности рентгеновской дифракции, его дифракционные профили хорошо разрешаются из-за больших параметров решетки, что и позволило нам идентифицировать соответствующие ему брэгговские пики. Параметр элементарной ячейки a CFO имеет минимальное значение при $x = 0.4$ (смотри рисунок 24(в)). Отметим, что локальный экстремум концентрационной

зависимости параметра a PFO также наблюдается при $x = 0.4$ (рисунок 24(a)). Следовательно, можно предположить, что существует концентрационный интервал композита $(1-x)(\text{CoFe}_2\text{O}_4)-x(\text{PbTiO}_3)$, где структурные параметры компонентов наиболее чувствительны к их концентрациям. В таком случае ожидаем также и наибольший отклик физических свойств составов из этого концентрационного диапазона на различные внешние воздействия.

Далее на рисунке 25 приведены рентгеновские дифрактограммы составов $(1-x)\text{CoFe}_2\text{O}_4-x\text{PbTiO}_3$ с концентрацией $x = 0.0; 0.2; 0.4; 0.6$ до и после наноструктурирования. Рентгенофазовый анализ составов был проведен с использованием программного пакета Powder Cell 2.3. В качестве аппроксимирующей функции была взята функция Псевдо-Войта 1. Параметры элементарных ячеек уточнялись методом Ритвельда. При этом варьировались координаты расположения атомов, заселенность, изотропный тепловой фактор Дебая-Валлера. Характерным для дифрактограмм наноструктурированных

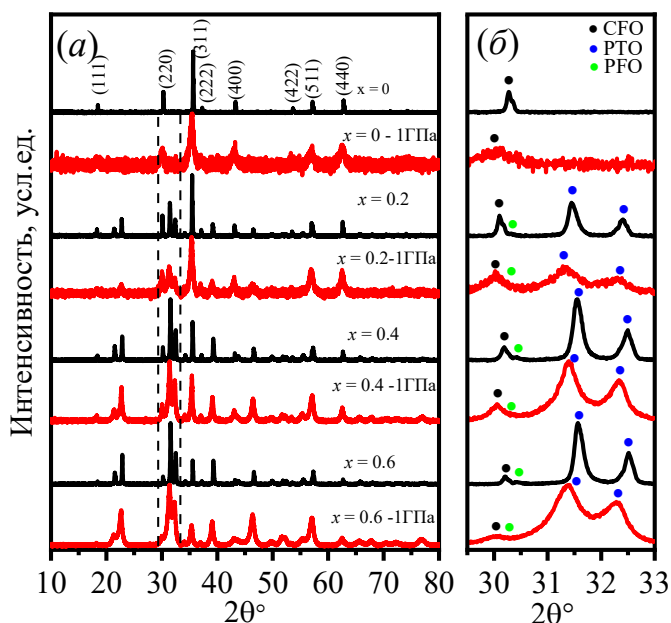


Рисунок 25 – Дифрактограммы составов $(1-x)\text{CoFe}_2\text{O}_4-x\text{PbTiO}_3$ до и после наноструктурирования (a) и их выделенные части (б)

составов является уширение профилей и увеличенный диффузный фон. На выделенном участке дифрактограммы заметен сдвиг брэгговских профилей по оси

угла дифракции 2θ (смотри рисунок 25(б)), который обусловлен как дополнительной фазой, образующейся в процессе синтеза композита, так и структурными дефектами. На дифрактограммах с концентрациями $x > 0.0$ заметны пики, соответствующие как CFO, так и PTO, и PFO. Симметрия пространственной группы PTO при комнатной температуре сохраняется ($P4mm$), а CFO – ($Fd3m$), а PFO – ($P6_3/mmc$ (PDF # 41–1373)). На рисунке 26 представлены графики зависимостей параметров элементарных ячеек компонентов композита $(1-x)\text{CoFe}_2\text{O}_4-x\text{PbTiO}_3$.

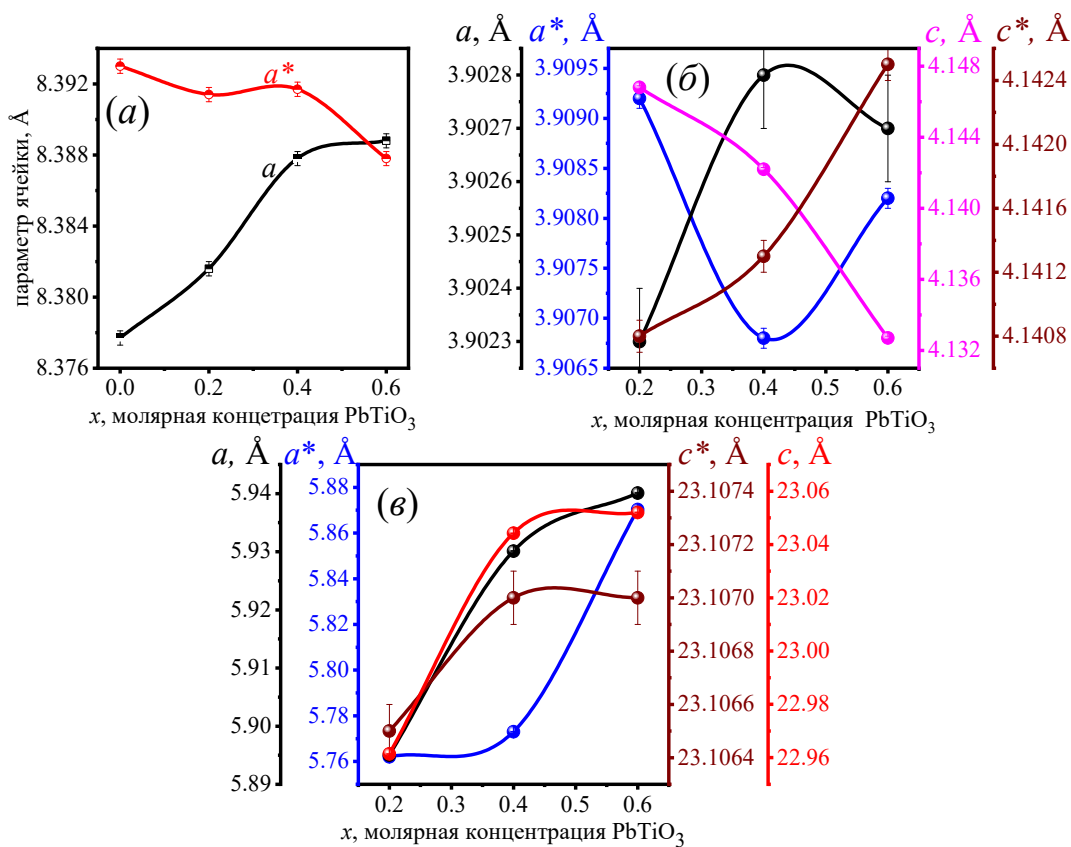


Рисунок 26 – Молярные зависимости параметров элементарных ячеек компонентов: (а) CoFe_2O_4 , (б) PbTiO_3 , (в) $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$. Параметр после наноструктурирования показан со звездочкой

Как видно из рисунка 26(а), параметр элементарной ячейки a CFO с ростом x растет, a^* уменьшается независимо от x . Параметр c PTO уменьшается с ростом x , а с ростом x до 0.4 параметр a растет, далее он уменьшается. Концентрационная точка $x = 0.4$ интересна тем, что в этой точке наблюдаются минимум параметра a^*

и максимум параметра a . Параметр c^* растет во всем концентрационном интервале. Сравнение параметров c и c^* показывает, что максимальное изменение c в концентрационном интервале x составляет $\Delta c = 0.016 \text{ \AA}$, в то время, когда изменение c^* равно $\Delta c^* = 0.0016 \text{ \AA}$, и его абсолютное значение растет после механоактивации, что обусловлено структурными дефектами, сгенерированными в процессе наноструктурирования. Скачок параметра a PFO в крайней концентрационной точке $x = 0.6$ составляет $\Delta a = 0.045 \text{ \AA}$, а после наноструктурирования в этой же точке Δa составляет 0.12 \AA . В то же время изменение параметра c^* практически близко к погрешности измерения, т.е. можно сделать вывод о том, что при механическом силовом воздействии элементарная ячейка PFO расширяется в плоскости, перпендикулярной оси симметрии 6-го порядка. В наших составах дифракционные профили от различных компонент накладываются, и поэтому мы воспользовались методом определения D с помощью формулы Дебая-Шеррера для выделенных кристаллографических направлений. Однако надо иметь в виду, что размеры частиц, оцениваемые как D , представляют собой средние значения только в направлении перпендикуляра к плоскости hkl . Оценка D CFO, PTO и PFO проведена по одиночным ненакладывающимся пикам (220), (101) и (114) соответственно, а результаты представлены в таблице 9, из которой видно, что наноструктурирование методом механического силового воздействия приводит, как и следовало ожидать, к существенному уменьшению D . Микродеформации оценивались по формуле (23). Далее были рассчитаны плотности дислокаций ρ_D из значений D по формуле (24) [118]. Результаты представлены в таблице 10. Как показано в таблице 10, плотность дислокаций ρ_D каждого компонента не постоянна, и она максимальна для $x = 0.2$. Размеры D практически постоянны для компонентов. После наноструктурирования, как и ожидалось, значение D уменьшается, в то время как плотность дислокаций ρ_D увеличивается для всех концентраций. Отметим, что плотность и пористость керамических образцов определялись методом гидростатического взвешивания и приведены в таблице 11.

Таблица 9 – Размеры областей когерентного рассеяния D и микродеформации ζ компонент составов $(1-x)\text{CFO}-x\text{PFO}$

Состав-давление	D , нм				ζ			
	$x = 0.0$	$x = 0.2$	$x = 0.4$	$x = 0.6$	$x = 0.0$	$x = 0.2$	$x = 0.4$	$x = 0.6$
CFO	56	54.3	43	64.7	4.8×10^{-4}	5×10^{-4}	4.8×10^{-5}	7.2×10^{-4}
CFO - 1GPa	6.8	15	18	26	2.1×10^{-3}	1.7×10^{-3}	1.4×10^{-3}	1.2×10^{-3}
PFO	-	39	37	39	-	7×10^{-4}	4.8×10^{-4}	9.6×10^{-4}
PFO - 1GPa	-	6.5	20	9.8	-	7.6×10^{-4}	9.6×10^{-4}	2.5×10^{-3}
PFO	-	52	49	49	-	7.2×10^{-4}	3.3×10^{-4}	4×10^{-4}
PFO - 1GPa	-	9.4	26	15.7	-	2.2×10^{-3}	1.3×10^{-3}	1.7×10^{-3}

Таблица 10 – Плотности дислокаций ρ_D компонент композита $(1-x)\text{CFO}-x\text{PFO}$ до и после механической активации

Состав-давление	ρ_D , см ⁻²			
	$x = 0.0$	$x = 0.2$	$x = 0.4$	$x = 0.6$
CFO	9.6×10^{10}	1.0×10^{11}	1.6×10^{11}	7.2×10^{10}
CFO – 1GPa	6.5×10^{12}	1.3×10^{12}	9.3×10^{11}	4.4×10^{11}
PFO	-	2.0×10^{11}	2.2×10^{11}	2.0×10^{11}
PFO – 1GPa	-	7.1×10^{12}	7.5×10^{11}	3.1×10^{12}
PFO	-	1.1×10^{11}	1.2×10^{11}	1.2×10^{11}
PFO – 1GPa	-	3.4×10^{12}	4.4×10^{11}	1.1×10^{12}

Как показано в таблице 11, плотность композиций $(1-x)\text{CFO}-x\text{PFO}$ изменяется немонотонно после наноструктурирования, в то время как пористость значительно уменьшается. Неравномерное изменение плотности может быть связано с неконтролируемостью концентрации фазы PFO, которая образуется в процессе синтеза композита.

Таблица 11 – Плотность и пористость составов $(1-x)\text{CFO}-x\text{PFO}$ до и после наноструктурирования

Состав - давление	Плотность (г/см ³)	Пористость (%)
CFO	4.259	40.15
CFO (1GPa)	5.108	16.44
0.8CFO-0.2PFO	5.116	25.34
0.8CFO-0.2PFO (1GPa)	4.979	13.72
0.6CFO-0.4PFO	4.983	25.99
0.6CFO-0.4PFO (1GPa)	4.957	21.16
0.4CFO-0.6PFO	5.372	27.50
0.4CFO-0.6PFO (1GPa)	5.496	20.38

Объем элементарной ячейки PFO при комнатной температуре составляет 694.82 \AA^3 , что значительно больше объемов элементарных ячеек CFO и PTO, которые, как сообщается, составляют 588.61 \AA^3 [119] и 65.3 \AA^3 [120] соответственно. Эта разница в объеме элементарной ячейки влияет на общую плотность композита. Наблюдаемое уменьшение пористости после наноструктурирования, вероятно, связано с введением структурных дефектов во время механической активации. Эти дефекты снижают энергию активации, необходимую для диффузионных процессов во время спекания керамики [A14, A7]. Отсюда следует, что керамика, полученная из наноструктурированных порошков $(1-x)\text{CFO}-x\text{PFO}$, обладает большей плотностью, чем керамика, полученная обычным классическим методом.

Таким образом, анализируя результаты рентгеновской дифрактометрии можно сформулировать **первое** научное положение, выносимое на защиту:

при комнатной температуре симметрия твердого раствора $\text{PbMn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ описывается пространственной группой $R3m$ и сохраняется после наноструктурирования под давлением 1 GPa. В концентрационном интервале $0.15 \leq x \leq 0.25$ твердый раствор $(1-x)\text{PbMn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ соответствует морфотропной области, граничащей с областями ромбоэдрической $R3m$ и тетрагональной сингонии $P4mm$.

3.2 Выводы 3 главы

1. Установлено, что симметрия $\text{PbMn}_{0.33}\text{Nb}_{0.66}\text{O}_3$ при комнатной температуре соответствует пространственной группе $R3m$.
2. Рентгендифрактометрическим методом показано, что при $0.15 \leq x \leq 0.25$ состав $(1-x)\text{PbMn}_{0.33}\text{Ta}_{0.66}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ соответствует морфотропной области – области сосуществования фаз тетрагональной ($P4mm$) и ромбоэдрической сингоний ($R3m$).
3. По рентгеновским дифрактограммам составы $(1-x)\text{PbMn}_{0.33}\text{Ta}_{0.66}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ определены как совокупность составов с кубической сингонией с параметром элементарной ячейки $a = 4.005 \text{ \AA}$ и пироклорной фазы PbTa_2O_6 с параметрами решетки $a = b = c = 10.5558 \text{ \AA}$.
4. Совместное спекание CoFe_2O_4 и PbTiO_3 приводит к образованию композита $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-PbTiO}_3$ и дополнительных фаз: гексаферрита $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$, твердых растворов $\text{PbFe}_{0.42}\text{Ti}_{0.86}\text{O}_{3.35}\text{-PbFe}_{0.52}\text{Ti}_{0.95}\text{O}_{3.68}$ и $\text{PbCo}_{1.55}\text{Fe}_{9.46}\text{Ti}_{1.21}\text{O}_{19.16}\text{-PbCo}_{1.69}\text{Fe}_{8.24}\text{Ti}_{1.26}\text{O}_{17.57}$.
5. Наноструктурирование составов $(1-x)\text{CFO-xPTO}$ приводит к уменьшению элементарной ячейки CFO во всех концентрационных точках, параметр a PTO-компоненты имеет максимум, параметр a^* – минимум в концентрационной точке $x = 0.4$, а c^* растет во всем концентрационном интервале.
6. Обнаружено, что керамика $(1-x)\text{CFO-xPTO}$, полученная из наноструктурированных порошков обладает большой плотностью и малым содержанием пор. Для PFO характерен скачок параметра a^* , равный 0.12 \AA при практически постоянном параметре c^* .

**Глава 4 Физические свойства составов $(1-x)\text{PbMn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$,
 $(1-x)\text{PbMn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ и $(1-x)\text{CoFe}_2\text{O}_4-x\text{PbTiO}_3$, сопровождающиеся
эффектами диссипации электрической энергии**

4.1 Диэлектрические свойства

Диэлектрические измерения относятся к диссипативным методам исследования сегнетоэлектриков и сегнетомагнетиков и позволяют определить температуру фазового перехода T_c , тип фазового перехода, температуру Кюри-Вейсса T_{c-w} , температуру Нееля T_N и другие параметры. Изучение диэлектрических спектров кристаллических материалов дает также представление об их структуре, границах зерен, транспортных свойствах и способностях накопления заряда межфазными границами.

Ниже представлены результаты изучения диэлектрических свойств $(1-x)\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x(\text{PbTiO}_3)$ на различных частотах измерительного поля. Основной особенностью спектральных профилей PMnN является широкая аномалия, которая с увеличением частоты измерительного поля смещается в сторону более высоких температур (рисунок 27). Сдвиг можно оценить, взяв координаты положения пика, т. е. $\varepsilon_{\max}(f)$ и $T_{\max}(f)$ [121]. Параметр относительной дисперсии рассчитывался как $\Delta\varepsilon'/\varepsilon' = [\varepsilon'(1\text{кГц}) - \varepsilon'(100\text{кГц})]/\varepsilon'(1\text{кГц})$, что равно 0.67. Относительный сдвиг температуры $\Delta T_{\max}/T_{\max} = [T_{\max}(100\text{кГц}) - T_{\max}(1\text{кГц})]/T_{\max}(100\text{кГц})$ равен 0.36.

Из зависимостей $\varepsilon'(T)$ на рисунке 27 видно, что с увеличением концентрации РТО степень размытия фазового перехода $(1-x)\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x(\text{PbTiO}_3)$ начинает уменьшаться, релаксационное поведение подавляется, и на высоких частотах измерительного поля справа появляется дополнительный максимум (рисунок 27(д)), соответствующий тетрагональной фазе. При этом характер фазового перехода изменяется от релаксороподобного состояния к нормальному сегнетоэлектрическому состоянию. Температурные зависимости диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ этих составов приведены на рисунке 28, из которых видно, что в окрестности температуры фазового перехода потери на низких частотах достигают

достаточно больших значений, а поведение зависимостей имеет релаксационный характер.

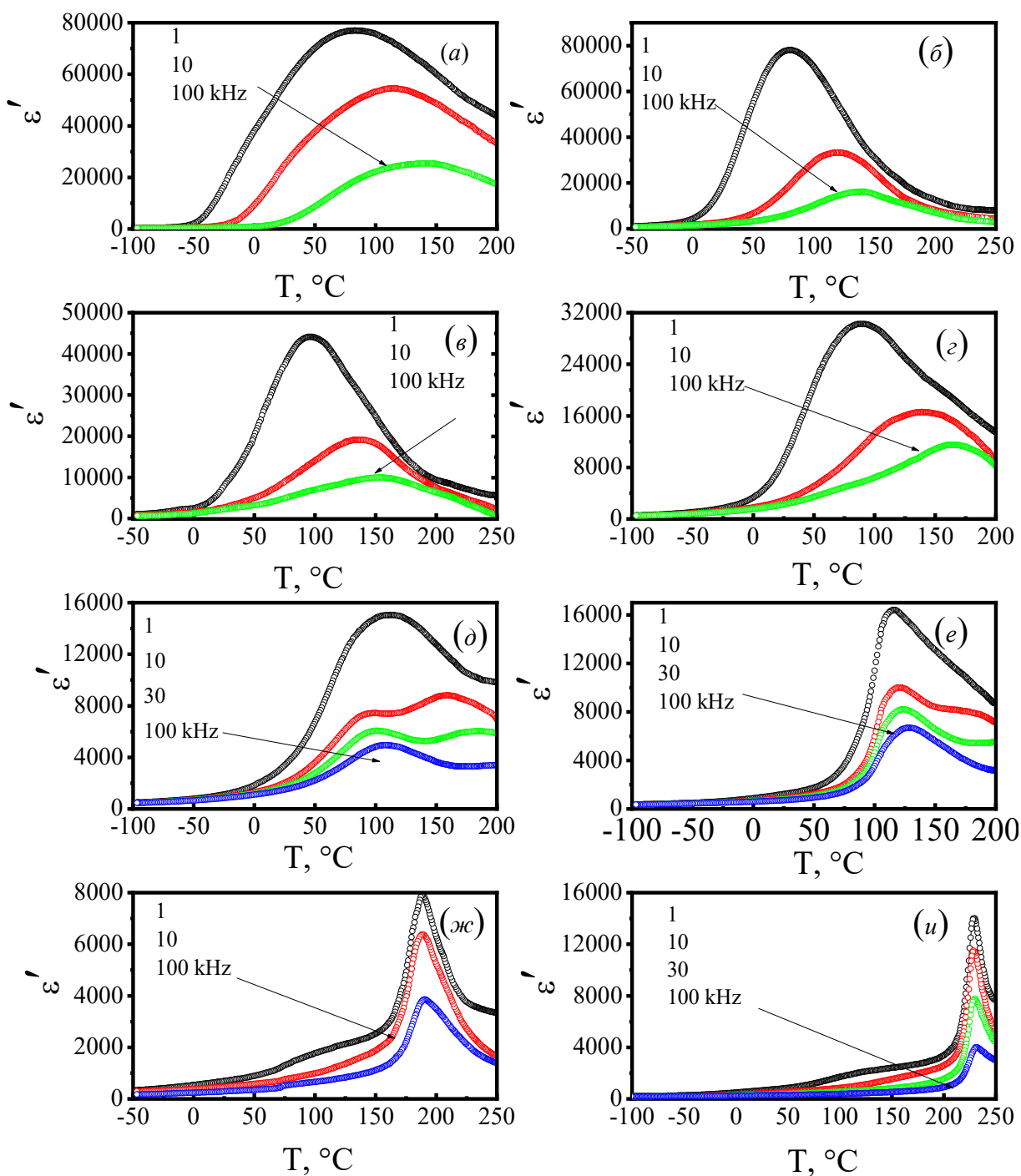
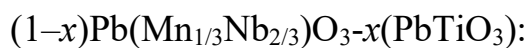


Рисунок 27 – Температурные зависимости ϵ' составов



(a) $x = 0$, (б) $x = 0.1$, (в) $x = 0.15$, (г) $x = 0.2$,

(д) $x = 0.25$, (е) $x = 0.3$, (ж) $x = 0.35$, (з) $x = 0.4$

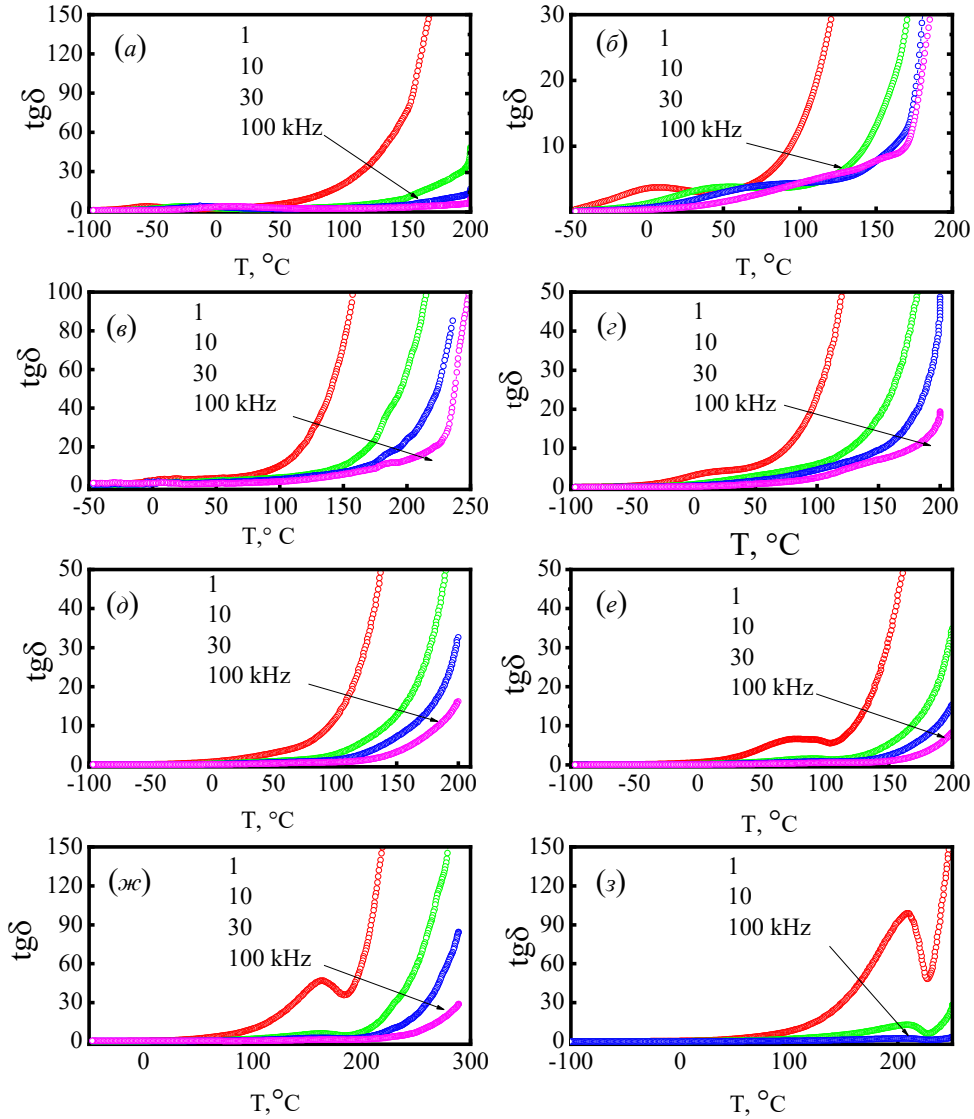


Рисунок 28 – Температурные зависимости $tg \delta$ $(1-x)\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x(\text{PbTiO}_3)$:

- (a) $x = 0$, (б) $x = 0.1$, (в) $x = 0.15$, (д) $x = 0.2$,
(e) $x = 0.25$, (ж) $x = 0.3$, (з) $x = 0.35$, (и) $x = 0.4$

Параметры, на которые не влияет кристалличность образца, представляют особый интерес для характеристики сегнетоэлектриков. В частности, такими параметрами являются постоянная Кюри-Вейсса (C_{c-w}) и разность $T_m - T_{c-w}$, где T_m – температура максимума ϵ , а T_{c-w} – температура Кюри-Вейсса. Для оценки C_{c-w} мы воспользовались законом Кюри-Вейсса, описываемым формулой:

$$1/\epsilon = (T - T_m)/C_{c-w}, \quad (25)$$

Как показано на рисунке 29, значения C_{c-w} и $T_m - T_{c-w}$ монотонно изменяются с увеличением концентрации РТО. Будучи равной нулю для фазовых переходов второго рода, величина $T_m - T_{c-w}$ характеризует близость наблюдаемого фазового перехода к фазовому переходу второго рода.

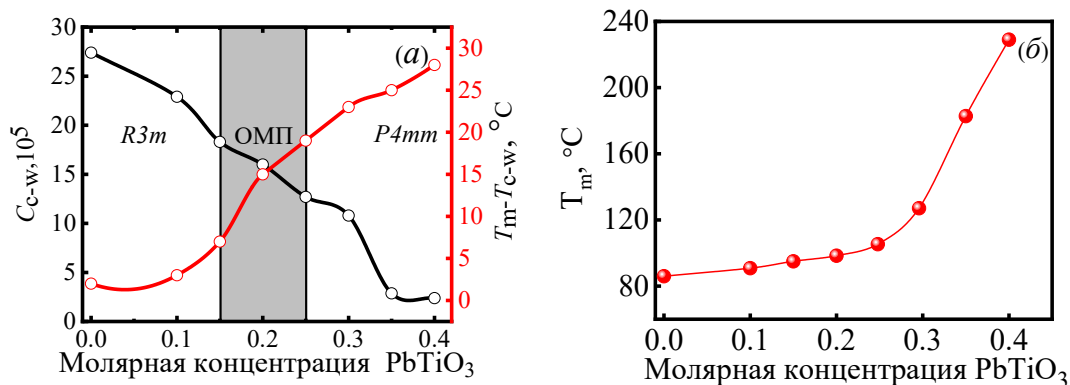


Рисунок 29 – Концентрационные зависимости постоянной Кюри-Вейсса, разности температур $T_m - T_{c-w}$ (а) и температуры Кюри (б) $(1-x)\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$

Согласно литературным данным [122], для номинально чистого PbTiO_3 значения C_{c-w} и $T_m - T_{c-w}$ составляют 1.54×10^5 $^{\circ}\text{C}$ и ~ 10 $^{\circ}\text{C}$ соответственно. Из рисунка 29(а) видно, что с ростом концентрации PbTiO_3 C_{c-w} монотонно уменьшается, а разность $T_m - T_{c-w}$ растет плавно. Температура фазового перехода T_m с изменением концентрации PbTiO_3 нелинейно увеличивается (рисунок 29(б)). По всей видимости, с дальнейшим приближением концентрации состава $(1-x)\text{PMnN-xPTO}$ к PbTiO_3 на зависимости $T_m - T_{c-w}$ должен наблюдаться перегиб и монотонное приближение этой разности к 10 $^{\circ}\text{C}$. Результаты измерений представлены в таблице 12.

Ранее в [123] было показано, что введение РТО в $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ позволяет повысить степень дальнего порядка, и при больших мольных долях РТО в твердых растворах сегнетоэлектриков происходит переход от релаксорного поведения ϵ к поведению ϵ классических сегнетоэлектриков.

Таблица 12 – Зависимости температуры фазового перехода T_m , разности температур $T_m - T_{c-w}$ и постоянной Кюри-Вейсса C_{c-w} $(1-x)\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x(\text{PbTiO}_3)$ от концентрации PbTiO_3

Состав	$T_m, ^\circ\text{C}$	$T_m - T_{c-w}, ^\circ\text{C}$	$C_{c-w} \times 10^5, ^\circ\text{C}$
$\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$	82	2	27,4
$0.9\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.1 \text{PbTiO}_3$	86	3	22,9
$0.85\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.15 \text{PbTiO}_3$	95	7	18,3
$0.8\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.2 \text{PbTiO}_3$	101	15	16
$0.75\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.25 \text{PbTiO}_3$	110	19	12,7
$0.7\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.3 \text{PbTiO}_3$	115	23	10,8
$0.65\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.35 \text{PbTiO}_3$	190	25	2,87
$0.6\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.4 \text{PbTiO}_3$	229	28	2,38

По сегнетоэлектрическим свойствам $\text{PbMn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ принадлежит к группе соединений с общей формулой $\text{PbV}^{2+}_{1/3}\text{V}^{5+}_{2/3}\text{O}_3$, типичными представителями которых являются $\text{PbMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ [124], $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ и другие соединения [125]. Особенности этих соединений являются: размытый фазовый переход; высокая диэлектрическая проницаемость ($\sim 10^3$); образование перовскитовой фазы через промежуточную пироклорную фазу; релаксорное поведение диэлектрической проницаемости в области фазового перехода. Типичные температурно-частотные зависимости ϵ' и $\text{tg } \delta$ PMnT-РТО представлены на рисунках 30 и 31 соответственно. Как видно из рисунка 30, фазовый переход размыт, а ϵ' характеризуется релаксорным поведением. Обычно плоское плато на зависимости $\epsilon'(T)$ не характерно для отдельной релаксорной фазы на низких частотах, однако присутствие пироклорной фазы может в некоторой степени сглаживать фазовый переход перовскитовой фазы. Возможно также, что это результат фазовых переходов между перовскитной и пироклорной (но не сегнетоэлектрической) фазами. Известно, что высокая электронная поляризуемость ионов Pb^{2+} может быть причиной фазовых переходов в свинецсодержащих пироклорах. На это указывалось ранее Исуповым В. А. [126]. Закон Кюри-Вейсса не действует для пироклоров выше температуры максимума диэлектрической проницаемости T_m , а в области низкотемпературного спада диэлектрическая поляризация носит релаксационный характер. Как видно из рисунков 30(а-ж), с увеличением мольных

долей легирующей примеси РТО, на зависимости $\varepsilon'(T)$ наблюдаются две аномалии, обусловленные сосуществованием фаз.

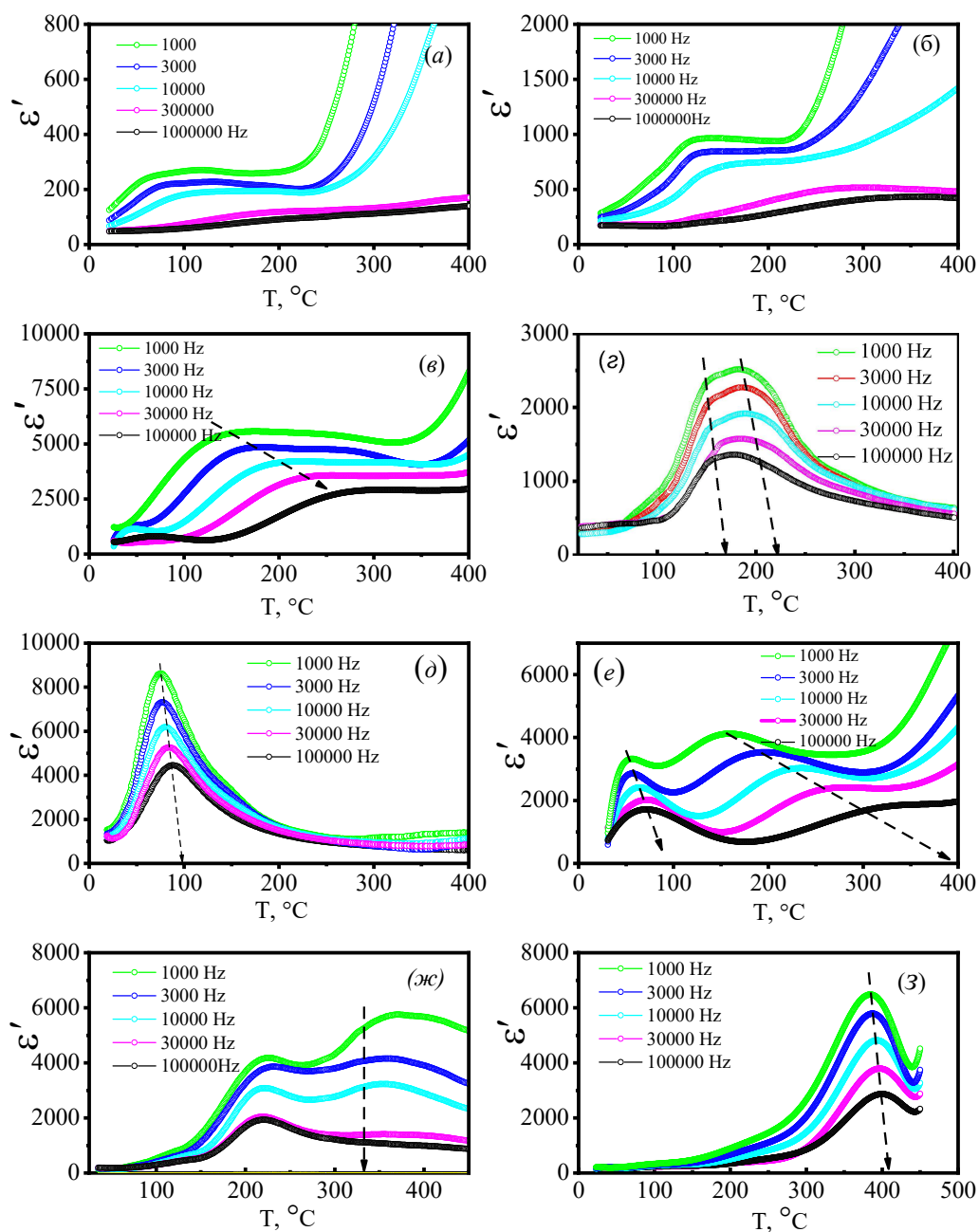


Рисунок 30 – Температурные зависимости ε' $(1-x)\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3-x(\text{PbTiO}_3)$:

(а) $x = 0.0$, (б) $x = 0.2$, (в) $x = 0.3$, (г) $x = 0.4$,

(д) $x = 0.5$, (е) $x = 0.6$, (ж) $x = 0.8$, (з) $x = 0.9$

Также на зависимости $\varepsilon'(T)$ наблюдается значительное подавление первого максимума, увеличение второго максимума (рисунок 30(д-ж)) и подавление

релаксорного поведения $\varepsilon'(T)$. Ниже приведены графики зависимостей $\operatorname{tg} \delta$ образцов $(1-x)\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3-x(\text{PbTiO}_3)$ от концентрации PbTiO_3 . С увеличением x , кривые $\operatorname{tg} \delta(T)$ характеризуются более крутым подъемом, чем кривые $\operatorname{tg} \delta(T)$ PMnT (рисунок 31(д)).

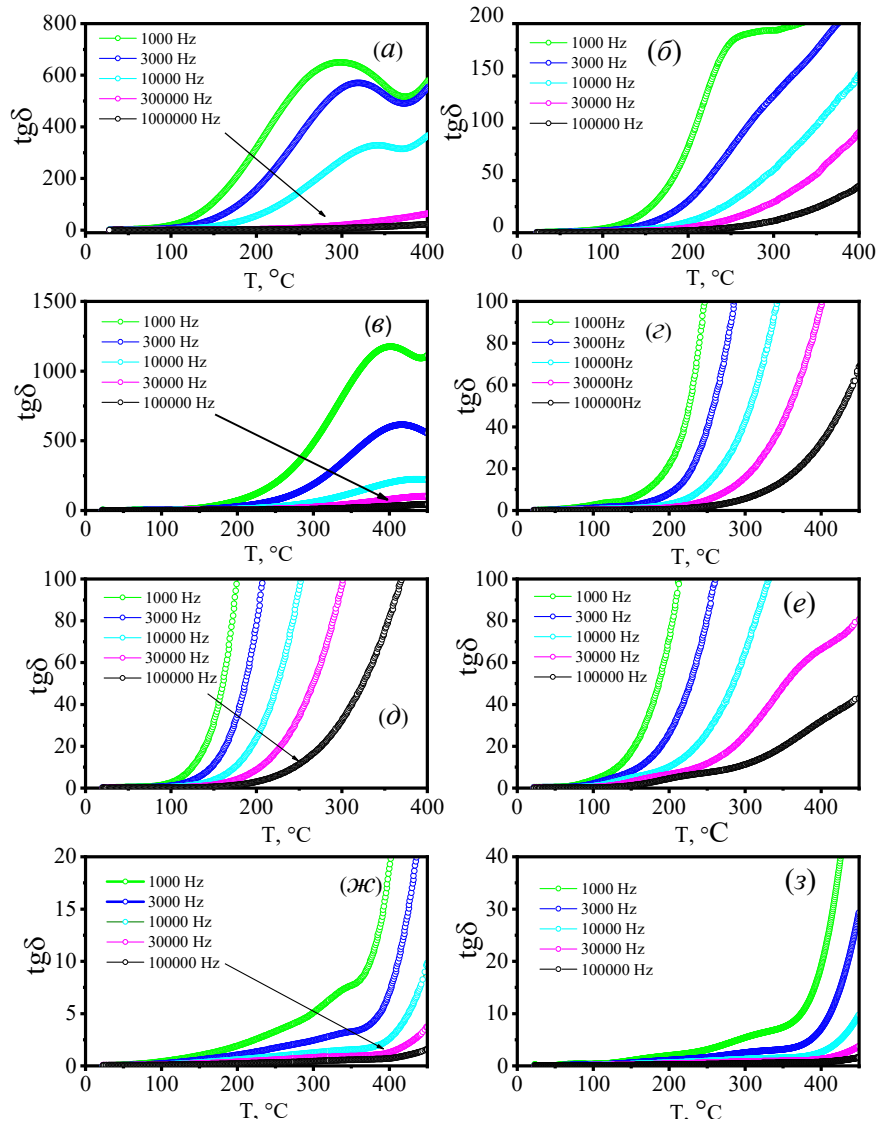


Рисунок 31 – Температурно-частотные зависимости $\operatorname{tg} \delta$ $(1-x)\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3-x(\text{PbTiO}_3)$: (а) $x = 0.0$; (б) $x = 0.2$; (в) $x = 0.3$; (г) $x = 0.4$; (д) $x = 0.5$; (е) $x = 0.6$; (ж) $x = 0.8$; (з) $x = 0.9$

Ниже рассмотрены диэлектрические свойства керамических составов $(1-x)\text{CoFe}_2\text{O}_4-x\text{PbTiO}_3$. Диэлектрическая проницаемость ε поликристаллических материалов является величиной, зависящей от частоты ω измерительного поля. Измерения на переменном токе позволяют изучить следующие комплексные

величины: диэлектрическая проницаемость $\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega)$, проводимость $\sigma^*(\omega) = \sigma'(\omega) + i\sigma''(\omega) = i\omega\varepsilon_0\varepsilon^*$, сопротивление (импеданс) $Z^*(\omega) = Z'(\omega) - iZ''(\omega)$ и электрический модуль $M^*(\omega) = M'(\omega) + iM''(\omega)$. Связь между этими величинами далее приведена таблице.

Для выделения тех или иных особенностей цепи достаточно ограничиться некоторыми из выше приведенных комплексных представлений. Однако такое ограничение не всегда позволяет получить информацию об электрической цепи с нелинейными элементами, поэтому мы представим результаты изучения поведения $\varepsilon^*(\omega)$, $M^*(\omega)$ и $Z^*(\omega)$ составов в широком интервале температур и частот. На рисунках 32(a–d) представлены температурно-частотные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости $\varepsilon'(T)$ и зависимости мнимой части электрического модуля $M''(\omega)$ от реальной части электрического модуля, $M'(\omega)$ для составов с $x = 0, 0.3, 0.6$ и 0.9 . Как видно из рисунков 32(a–d), на зависимости $\varepsilon'(T)$ каждого состава можно выделить две температурные области. Первая представляет область с явно выраженным релаксационным поведением Максвелл-Вагнеровской поляризации. В работе [127] предполагают, что релаксация в этой области вызвана полярными дефектами, вызванными гетеровалентным замещением Ti^{4+} ионами Fe^{3+} или Co^{2+} . Это предположение неверно, так как релаксационное поведение $\varepsilon'(T)$, как это видно из рисунка 32(a), характерно и для стартового образца CFO. Для него первая область заключена примерно в интервале от 180 до 250 °C, для составов с $x = 0.9$ в интервале 150 – 300 °C, для $x = 0.6$ в интервале 300 – 370 °C и $x = 0.3$ в интервале 350 – 420 °C. Как видно из этих данных, с ростом концентрации РТО происходит сдвиг граничных температур интервалов в сторону высоких температур. Правее верхних границ первых областей для всех составов расположены вторые области, где выше 400 °C наблюдается резкое уменьшение высокочастотных ветвей $\varepsilon'(T)$. Такое поведение $\varepsilon'(T)$ является характерным для ферритов и обусловлено их высокой проводимостью на высоких частотах. На низких частотах зависимости $\varepsilon'(T)$ характерно слабовыраженное релаксационное поведение, и оно, скорее всего, связано

со структурными изменениями, обусловленными магнитным фазовым переходом второго рода, наблюдаемым в РФТ в окрестности ~ 430 °С.

На диаграмме Коула-Коула CFO видно наличие одного полукруга, что указывает на доминирующую роль объема зерен в механизме проводимости (рисунок 32(*a'*)). Диаграммы Коула-Коула, приведенные на рисунках 32(*b' - z'*), соответствуют гетерофазным составам, и им характерно наличие нескольких дуг. На рисунке 32(*b'*) первая дуга подавлена эффектом, связанным с объемом зерна. Маленькие дуги на низких частотах на рисунках 32(*b', z'*) связаны со вкладом границ зерен, а вторые и последующие большие дуги обусловлены вкладами объемных частей зерен различных фаз. В таком случае мы должны наблюдать два и более релаксационных процессов с соответствующими временами релаксации, хотя это не всегда четко наблюдается при диэлектрических измерениях.

На рисунке 33 приведены частотные зависимости электрических модулей $M'(\omega)$ и $M''(\omega)$, измеренные при различных температурах. Из рисунков 33(*a, б, в, г*) видно, что частоты насыщения кривых $M'(\omega)$ находятся выше 10^5 Гц, а из рисунка 33(*a'*) следует, что мнимая составляющая модуля $M''(\omega)$ CFO независимо от температуры имеет единственное время релаксации, определяемое из формулы:

$$\tau = 1/2 \pi f_m, \quad (26)$$

где f_m – частота максимума $M''(\omega)$.

В то же время, с увеличением концентрации РТО (рисунки 33(*b', z'*)) наблюдается тенденция к асимметрии кривых $M''(\omega)$, а на рисунках 33(*b', в'*) явно видны аномалии на графиках, что может быть объяснено наличием более одного релаксатора. Это характеризует недебаевский тип релаксации. Частотный диапазон левее M''_{\max} определяет диапазон, в котором носители заряда являются подвижными на больших расстояниях, правее M''_{\max} движение носителей ограничено потенциальной ямой, и они подвижны на меньших расстояниях.

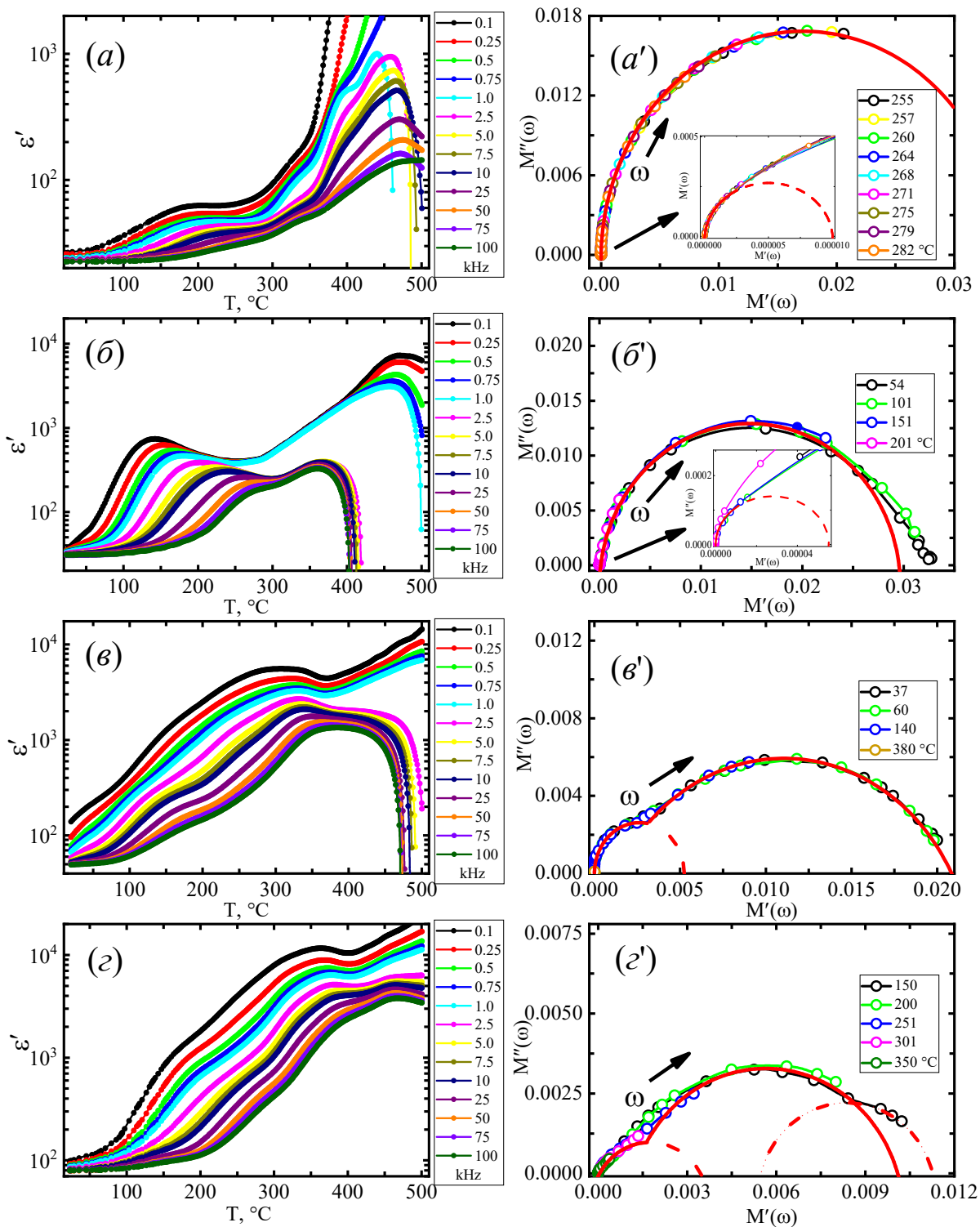


Рисунок 32 – Температурные зависимости ϵ' и диаграммы Коула-Коула в комплексной плоскости электрического модуля $M^*(\omega)$ составов CFO (a, a'), 0.9CFO-0.1PTO (б, б'), 0.6CFO-0.4PTO (в, в'), 0.3CFO-0.7PTO (г, г')

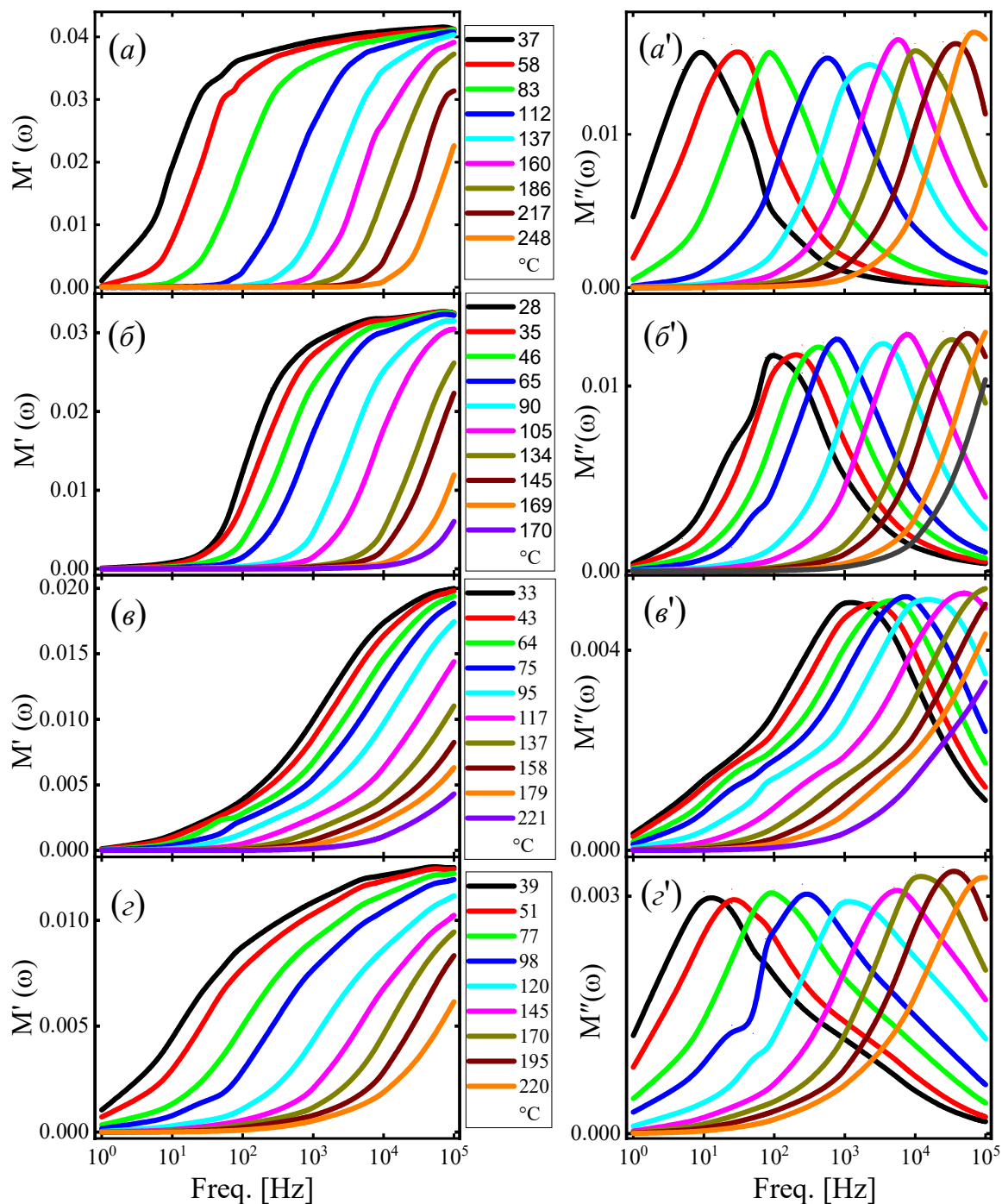


Рисунок 33 – Частотные зависимости $M'(\omega)$ и $M''(\omega)$ электрического модуля составов CoFe_2O_4 (a, a'), $0.9\text{CoFe}_2\text{O}_4-0.1\text{PbTiO}_3$ (b, b'), $0.6\text{CoFe}_2\text{O}_4-0.4\text{PbTiO}_3$ (e, e'), $0.3\text{CoFe}_2\text{O}_4-0.7\text{PbTiO}_3$ (z, z')

4.2 Анализ диэлектрических спектров $(1-x)\text{PbMn}_{0.33}\text{Nb}_{0.66}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ и $(1-x)\text{PbMn}_{0.33}\text{Ta}_{0.66}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$

В сегнетоэлектриках-релаксорах связь между частотой измерительного поля и температурой максимума диэлектрической проницаемости T_m часто удовлетворяет формуле Фогеля-Фульчера ($\Phi - \Phi$)

$$f = f_0 e^{\frac{-E_a}{T_m - T_{VF}}}, \quad (27)$$

где E_a – энергия активации локальной поляризации;

f_0 – частота попыток преодоления потенциального барьера или предельная частота отклика диполей;

k – постоянная Больцмана;

T_{VF} – температура Фогеля-Фульчера, интерпретируемая как температура «замерзания» электрических диполей (температура, при которой дипольная система теряет свою эргодичность) или перехода в состояние дипольного стекла. Диэлектрические спектры таких составов по осям температуры левее температуры T_m характеризуется широким и сильно зависящим от частоты измерительного поля диэлектрическим максимумом ϵ_m , который с увеличением частоты смещается в сторону более высоких температур. Эта частотная дисперсия объясняется температурной эволюцией широкого распределения времен релаксации $f(\tau)$. Бесконечное или очень большое время релаксации τ обычно означает стекловидное «замораживание» спектра. Это модель дипольного стекла.

Однако Таганцев А. К. утверждал, что подобная ситуация может иметь место и в диэлектриках, если статическая диэлектрическая проницаемость $\epsilon_s(T)$ имеет максимум при T_{VF} [128]. В связи с этим релаксационный спектр может уширяться при охлаждении от T_{VF} без бесконечного роста τ , т.е. формула $\Phi - \Phi$ не обязательно означает «замораживание» спектра. Позже было выдвинуто предположение, что релаксорное состояние $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ представляет собой сегнетоэлектрическое состояние, разбитое на нанодомены, а не состояние дипольного стекла под

действием случайных электрических полей [129,130], которое возникает из-за заряженных флуктуаций состава.

Выделение фазы со структурой дипольного стекла (метастабильная структура) является достаточно сложным вопросом для разупорядоченных систем, так как в этом состоянии могут находиться не только релаксоры, но и сегнетоэлектрики с размытым фазовым переходом.

Большинство моделей релаксоров основано на локальной конкуренции порядка и беспорядка кристаллической структуры, которая приводит к возникновению полярных нанообластей (ПНО). Эти ПНО встроены в неупорядоченную матрицу [131]. Считается, что диэлектрические свойства релаксоров обусловлены сложным откликом этих ПНО и неупорядоченной матрицы. При нагреве сегнетоэлектрическая фаза при T_m превращается в релаксорную фазу, которая является макроскопически кубической, но содержит ПНО. При температуре Бернса (T_B), значительно превышающей T_m , эти ПНО исчезают, и кристалл становится истинно параэлектрическим при $T > T_B$ [132].

Далее рассмотрим возможность адекватного описания диэлектрических спектров наших составов уравнением Ф – Ф. Для анализа нами были взяты спектры ε' составов $(1-x)\text{PbMn}_{0.33}\text{Nb}_{0.66}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ и $(1-x)\text{PbMn}_{0.33}\text{Ta}_{0.66}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$, которые были приведены ранее на рисунках 27, 28, 30 и 31. Более подробно соответствующие кривые ε' , $1/\varepsilon'(T)$ и ε'' приведены в **Приложениях А и Б**.

Уравнение Ф – Ф представляет собой модифицированное выражение Аррениуса, которое учитывает степень взаимодействия между случайными локальными релаксационными процессами, в данном случае дипольным откликом. В данной работе подгонка по уравнению Ф – Ф была «свободной», где параметры T_{VF} , f_0 и E_a могут свободно варьироваться. Результаты подгонки приведены на рисунке 34. Как видно из рисунка 34, уравнением Ф – Ф можно описать диэлектрические спектры $(1-x)\text{PbMn}_{0.33}\text{Nb}_{0.66}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ вблизи T_m . Параметры подгонки имеют разброс, но укладываются в физически разумных пределах.

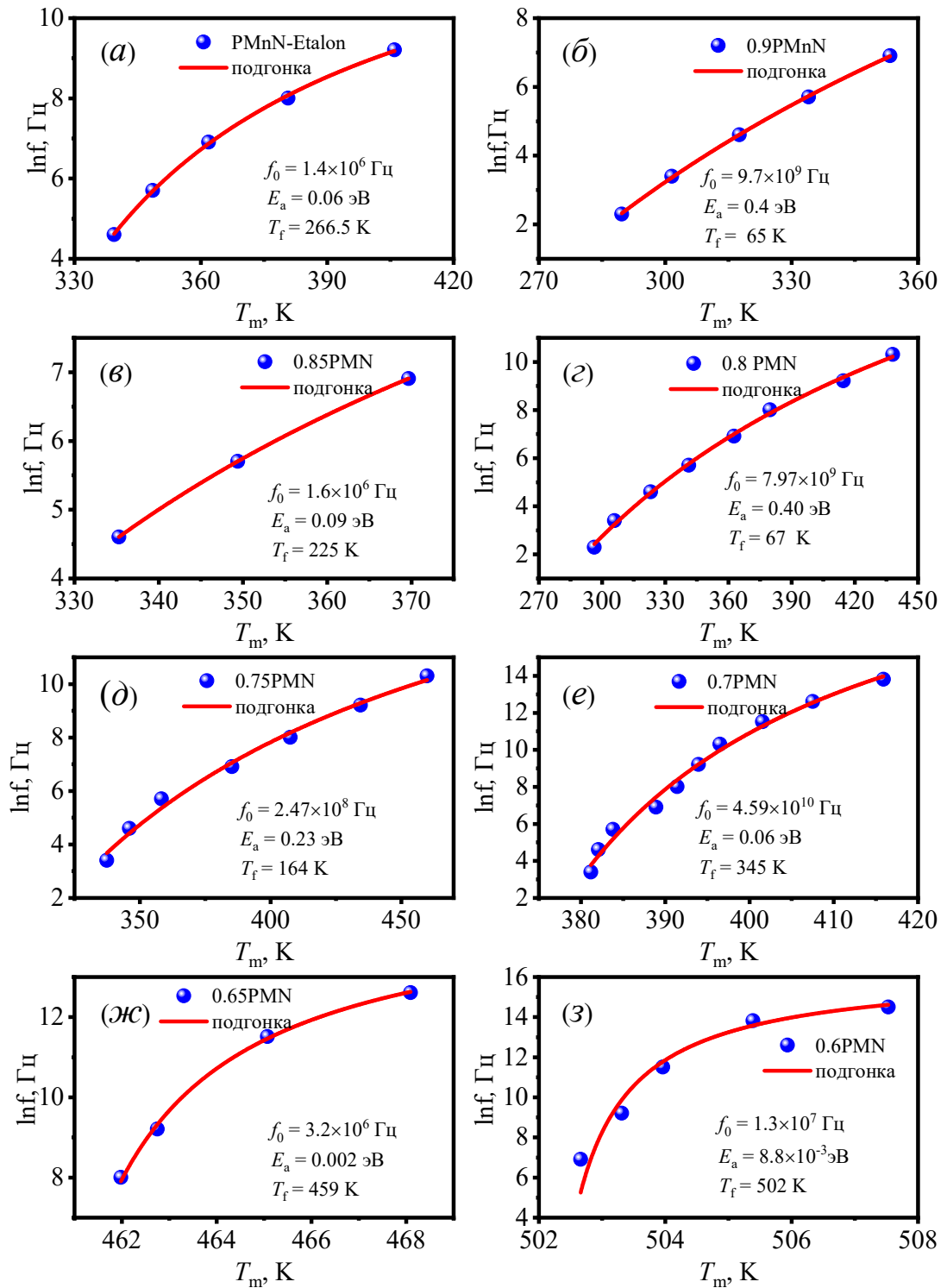


Рисунок 34 – Подгонка по уравнению $\Phi - \Phi$ диэлектрических спектров составов $(1-x)\text{PbMn}_{0.33}\text{Nb}_{0.66}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$:

(a) стартовый образец, (б) $x = 0.1$, (в) $x = 0.15$, (г) $x = 0.2$,
 (д) $x = 0.25$, (е) $x = 0.3$, (ж) $x = 0.35$, (з) $x = 0.4$

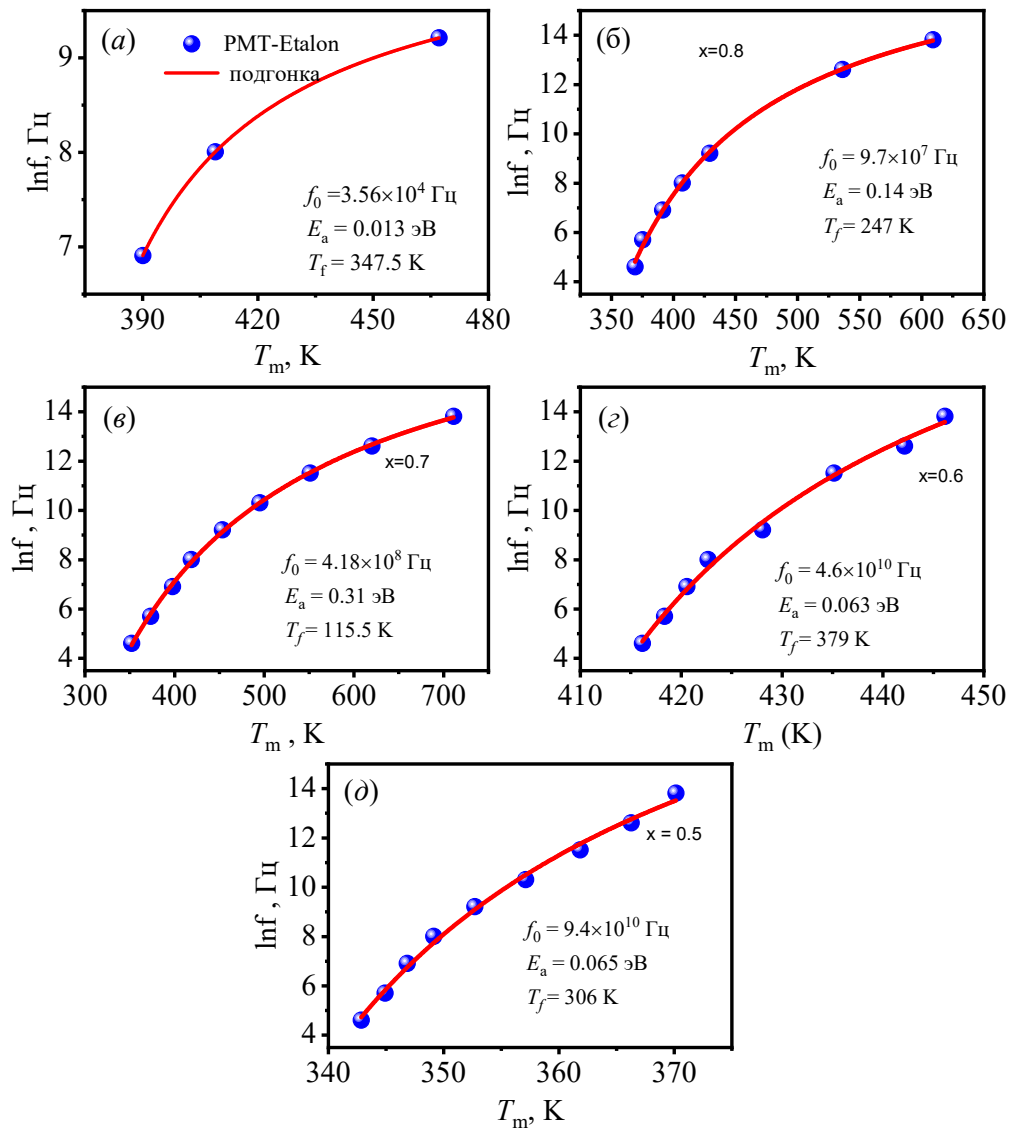


Рисунок 35 – Подгонка по уравнению $\Phi - \Phi$ диэлектрических спектров составов $(1-x)\text{PbMn}_{0.33}\text{Ta}_{0.66}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$: (a) стартовый образец, (б) $x = 0.8$, (e) $x = 0.7$, (z) $x = 0.6$, (д) $x = 0.5$

Далее таким же образом применяя подгонку $\Phi - \Phi$ к диэлектрическим спектрам составов $(1-x)\text{PbMn}_{0.33}\text{Ta}_{0.66}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$, мы получили графики, приведенные на рисунке 35. Здесь параметры f_0 , E_a и T_f также представляют собой физически обоснованные значения.

В то же время для $(1-x)\text{PbMn}_{0.33}\text{Nb}_{0.66}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ и $(1-x)\text{PbMn}_{0.33}\text{Ta}_{0.66}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ характерен достаточно широкий разброс T_f от образца к образцу, что возможно обусловлено флуктуацией составов, что также является одной из причин

размытия фазовых переходов. На зависимостях $\varepsilon''(T)$ составов на тех же частотах не обнаруживается характерный для классических релаксоров максимум в области фазового перехода (**приложения А и Б**). Это обусловлено большой проводимостью составов при высоких температурах.

Далее для оценки степени размытия фазового перехода взята следующая формула:

$$\frac{1}{\varepsilon} = \frac{1}{\varepsilon_m} + \frac{(T-T_m)^\gamma}{2\delta^2}, \quad (28)$$

где $1 \leq \gamma \leq 2$ – показатель размытия, равный единице для классических сегнетоэлектриков, и двум для релаксоров-сегнетоэлектриков. Параметр δ характеризует степень размытия фазового перехода. Также были построены соответствующие графики зависимости $\ln(1/\varepsilon - 1/\varepsilon_m)$ от $\ln(1/T - 1/T_m)$ составов $(1-x)\text{PbMn}_{0.33}\text{Nb}_{0.66}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ и $(1-x)\text{PbMn}_{0.33}\text{Ta}_{0.66}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ на различных частотах измерительного поля. Значения параметров γ и δ приведены в таблицах 13 и 14, а графики – в **Приложениях Г и Д**. Как видно из таблиц 13 и 14, бóльшая часть значений γ расположена в интервале $1 < \gamma < 2$.

Таблица 13 – Зависимость γ и δ $(1-x)\text{PbMn}_{0.33}\text{Nb}_{0.66}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ от x

состав	0.1 кГц		1 кГц		10кГц		100 кГц	
	γ	δ	γ	δ	γ	δ	γ	δ
PMN	1.94	115	2.0	113	1.96	69	-	-
0.85PMN-0.15PT	1.7	29.7	1.97	39.6	2.0	46.5	-	-
0.75PMN-0.25PT	1.77	32.5	1.84	51.3	2.0	50.6	1.77	31.6
0.7PMN-0.3PT	1.74	25	1.6	22.7	1.74	25.2	1.77	31.6
0.65PMN-0.35PT	1.66	11.1	1.64	11.1	1.68	12.76	1.77	19.3
0.6PMN-0.4PT	1.84	8.4	1.98	9.8	1.84	8.4	1.9	10.2

Таблица 14 – Зависимость γ и δ $(1-x)\text{PbMn}_{0.33}\text{Ta}_{0.66}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ от x

состав	1 кГц		3 кГц		10 кГц		100 кГц	
	γ	δ	γ	δ	γ	δ	γ	δ
0.8PMT-0.2PT	1.88	159	-	-	-	-	-	-
0.7PMT-0.3PT	1.6	140	1.72	111	1.68	142	1.72	153
0.6PMT-0.4PT	2	84	2	71	2	84	1.82	50
0.5PMT-0.5PT	1.57	16	1.57	16	1.5	15	1.5	16
0.4PMT-0.6PT	1.77	65	1.76	71	1.78	69	-	-
0.2PMT-0.8PT	1.82	51	1.54	43	1.77	42	1.78	34
0.1PMT-0.9PT	2	51	2	51	2	49	2	58

4.3 Метод импедансной спектроскопии

Импедансная спектроскопия также относится к релаксационному методу и позволяет анализировать параметры нелинейных элементов электрической цепи и то, как они изменяются при слабых внешних воздействиях. К таким параметрам относятся сопротивление и емкость границ и объема зерен керамических конденсаторов. Импеданс (Z^*) представляет собой полное сопротивление устройства протекающему переменному току на заданной частоте, которое можно представить следующим образом:

$$Z^* = Z' - j Z'', \quad (29)$$

где Z' – активная (действительная), а Z'' – реактивная (мнимая) составляющие.

Переход от одного параметра к другим можно легко осуществить, пользуясь таблицей 15.

На рисунке 36 представлены графики зависимостей $Z''(f)$, $Z'(f)$ и $Z''(Z')$ нескольких концентраций $(1-x)\text{PbMn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$. В интервале частот $10^4 - 10^5$ Гц зависимости $Z'(f)$ с ростом температуры сливаются в одну линию, а $Z''(f)$ подавляется и имеет слабое релаксационное поведение. Это позволяет нам утверждать, что проводимость $(1-x)\text{PbMn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ является термически активированным процессом. Составу $0.7\text{PbMn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-0.3\text{PbTiO}_3$ характерны по две четкие дуги в координатах Найквиста (рисунок 36(в)). Низкочастотная

(правая) дуга обусловлена проводимостью границ зерен, а высокочастотная дуга – объемной проводимостью зерна. Отсутствие низкочастотного луча годографа свидетельствует об электронном характере проводимости.

Таблица 15 – Соотношение между импедансом и его производными

параметр	Z	Y	ε	M
Z		$Z' = \frac{Y'}{Y'^2 + Y''^2}$ $Z'' = \frac{-Y''}{Y'^2 + Y''^2}$	$Z' = \frac{\varepsilon''}{\omega C_0(\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2)}$ $Z'' = \frac{-\varepsilon'}{\omega C_0(\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2)}$	$Z' = \frac{M''}{\omega C_0}$ $Z'' = \frac{-M'}{\omega C_0}$
Y	$Y' = \frac{Z'}{Z'^2 + Z''^2}$ $Y'' = -\frac{Z''}{Z'^2 + Z''^2}$		$Y' = \omega C_0 \varepsilon''$ $Y'' = \omega C_0 \varepsilon'$	$Y' = \frac{\omega C_0 M''}{M'^2 + M''^2}$ $Y'' = \frac{\omega C_0 M'}{M'^2 + M''^2}$
ε	$\varepsilon' = -\frac{Z''}{\omega C_0(Z'^2 + Z''^2)}$ $\varepsilon'' = -\frac{Z'}{\omega C_0(Z'^2 + Z''^2)}$	$\varepsilon' = \frac{Y''}{\omega C_0}$ $\varepsilon'' = \frac{Y'}{\omega C_0}$		$\frac{M'}{M'^2 + M''^2}$ $\frac{M''}{M'^2 + M''^2}$
M	$M' = -\omega C_0 Z''$ $M'' = -\omega C_0 Z'$	$\varepsilon' = \frac{\omega C_0 Y''}{Y'^2 + Y''^2}$	$M' = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2}$ $M'' = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2}$	

Для других концентраций $(1-x)\text{PbMn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ (рисунки 36 (a'' , b'' , z'')) рассуждения аналогичны, однако для них нет четкого разделения на дуги, и нельзя утверждать о преобладании объемной составляющей проводимости. Из диаграмм Найквиста заметно уменьшение реальной составляющей Z' с увеличением концентрации PbTiO_3 . Для более детального анализа приведем соответствующие эквивалентные схемы и параметры подгонки экспериментальной кривой. Обработка спектров осуществлялась с помощью программы EIS Spectrum Analyser.

На рисунках 37($a, b, в, z$) приведены теоретические и экспериментальные кривые импеданса нескольких образцов $(1-x)\text{PbMn}_{0.33}\text{Nb}_{0.66}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$, а на вставках – эквивалентные схемы, зависящие от концентрации x . Зависимость параметров элементов соответствующих схем от температуры приведены на рисунках 37(a' , b' , $в'$, z'). Характерным для сопротивлений объема зерен R_g является их плавное уменьшение с ростом температуры. Для составов с $x = 0.2$ и 0.25

C_g растет с ростом температуры в интервале $\sim 85 - 90$ °C. Аномальный рост CPE_g в этом интервале, возможно, обусловлен адсорбцией влаги, присутствующей в образцах, или объемным зарядом. В дальнейшем емкости уменьшаются, и их значения стабилизируются после 150 °C. Для состава с $x = 0.3$ характерен рост CPE_g после 150 °C. Рост R_{gb} в окрестности 90 °C характерен для $x = 0.2$ и 0.3.

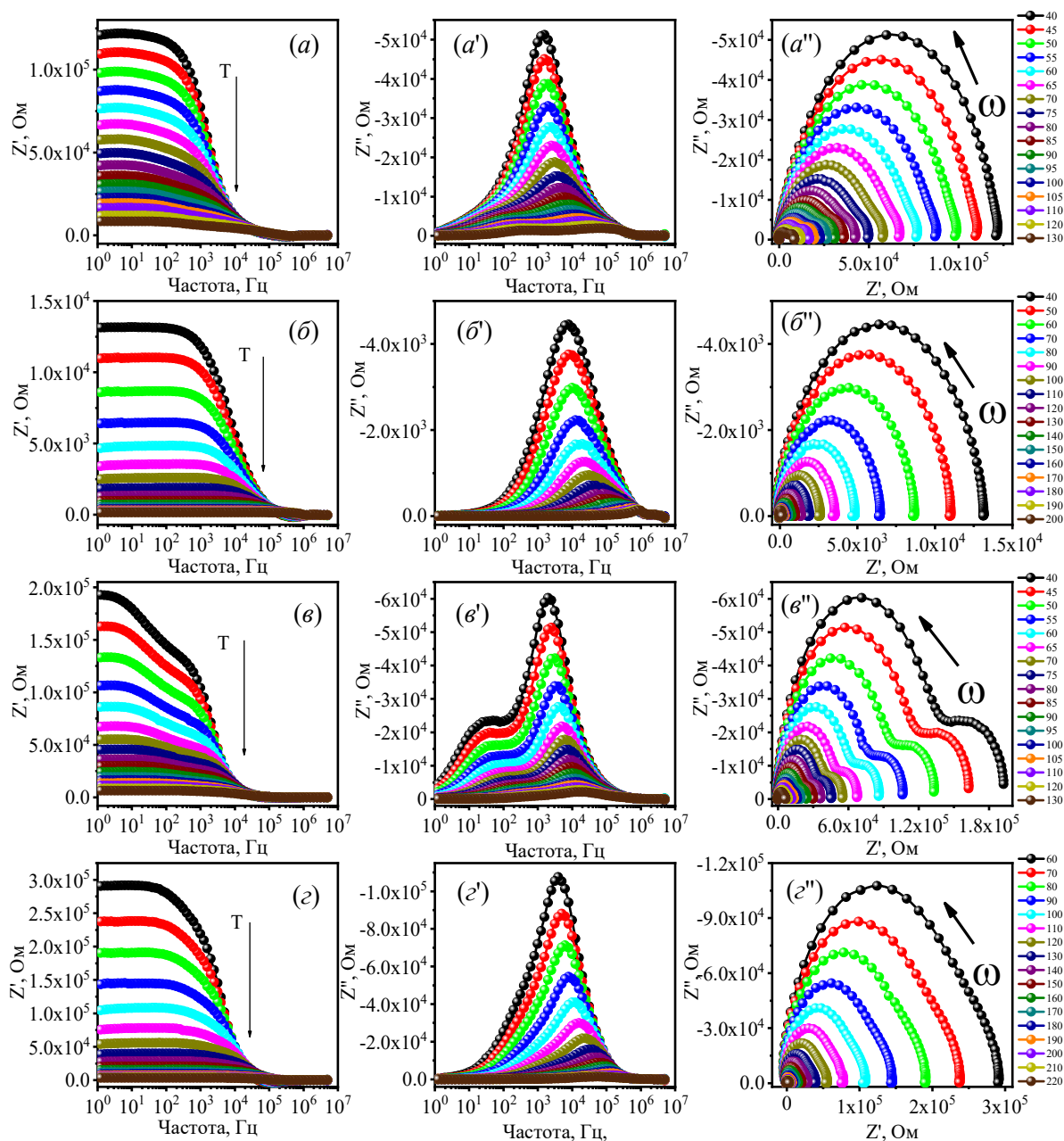


Рисунок 36 – Зависимости Z' и Z'' от частоты, Z'' от Z'

$(1-x) \text{PbMn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$:

$(a, a', a'') x = 0.2$; $(b, b', b'') x = 0.25$; $(v, v', v'') x = 0.3$; $(z, z', z'') x = 0.35$

На эквивалентных схемах сопротивление электродов R_{el} последовательно соединено с сопротивлениями, соответствующими объему и границе зерна, которые, в свою очередь, шунтированы соответствующими емкостями.

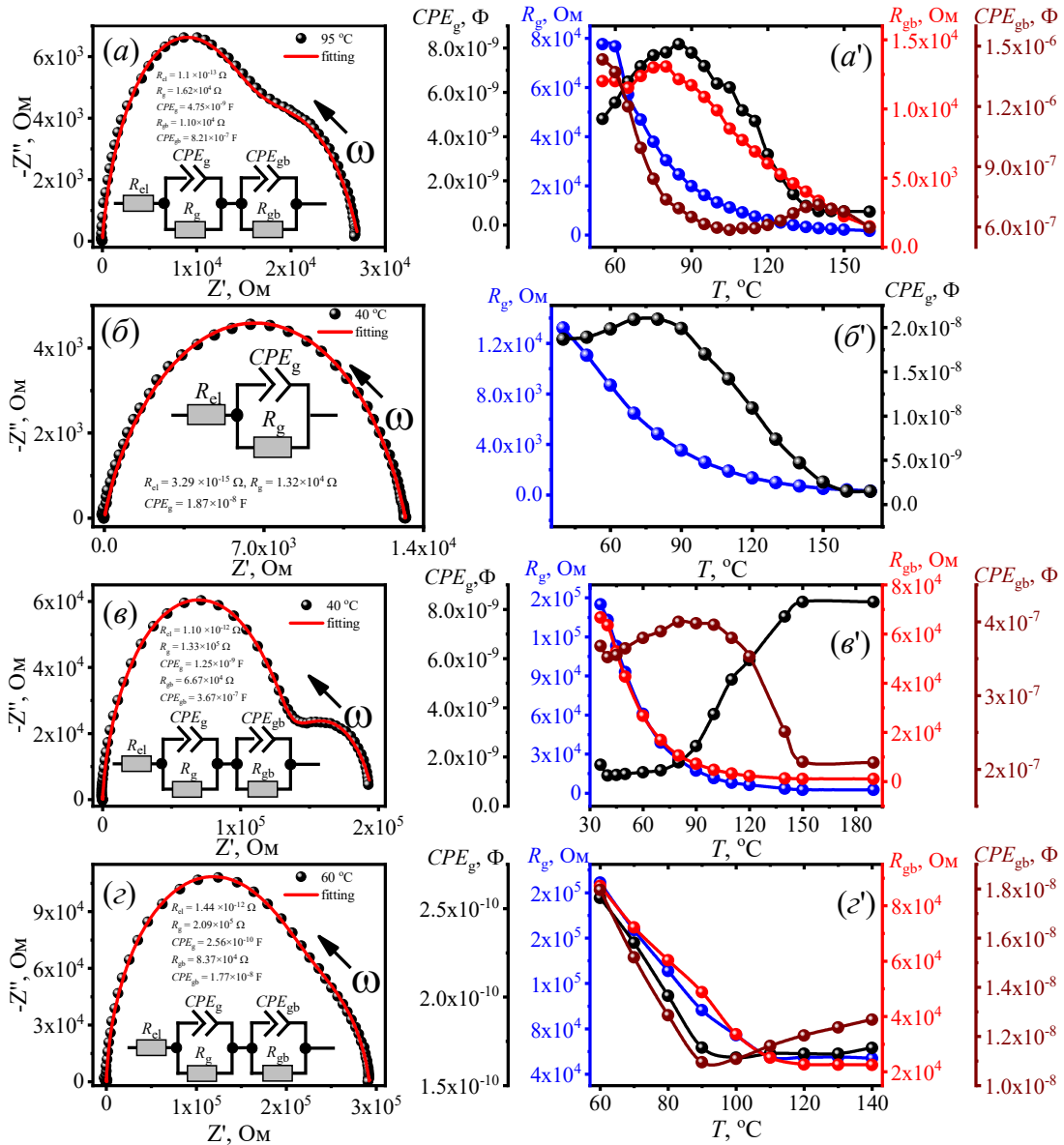


Рисунок 37 – Теоретическая и экспериментальная кривые импеданса образцов $(1-x)\text{PbMn}_{0.33}\text{Nb}_{0.66}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ при $x = 0.2$ (a), $x = 0.25$ (б), $x = 0.3$ (e), $x = 0.35$ (z) и температурная зависимость параметров эквивалентных схем (a', б', e', z')

Дуга, расположенная в низкочастотной части графика, соответствует R_{gb} (рисунок 37(e)). Следует отметить, что в эквивалентных схемах CPE – это параметр, зависящий от частоты, импеданс которого можно выразить так:

$$Z_{CPE} = A^{-1}(j\omega)^{-n} \quad (30)$$

где A – коэффициент пропорциональности, n – экспоненциальный показатель, обозначающий отклонение фазы, $0 \leq |n| \leq 1$. При целых n CPE вырождается в классические элементы со сосредоточенными параметрами C , R и L .

Далее на рисунке 38 представлены графики зависимости Z' и Z'' от температуры и соответствующие диаграммы в координатах Найквиста стартового состава $PbMn_{1/3}Ta_{2/3}O_3$. Здесь отсутствует вторая дуга, и центры дуг диаграмм в координатах Найквиста расположены ниже оси абсцисс.

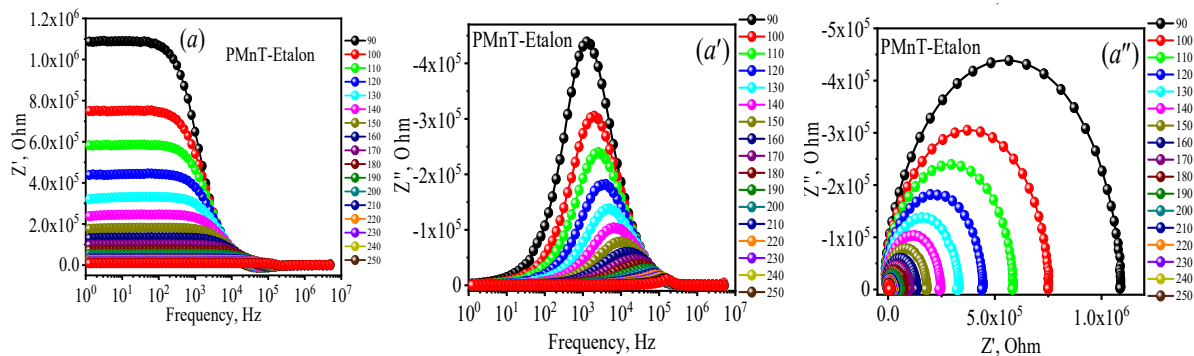


Рисунок 38 – Зависимости Z' (a) и Z'' (a') от частоты, Z'' от Z' (a'') стартового состава $PbMn_{1/3}Ta_{2/3}O_3$

На рисунке 39 приведены теоретическая и экспериментальная кривые импеданса стартового образца $PbMn_{0.33}Ta_{0.66}O_3$ (a) и температурная зависимость параметров схемы (b). Здесь отсутствует вторая дуга, характерная для границ зерен, и эффект проводимости объема зерен преобладает над проводимостью границ зерен, а сопротивление R_g и емкость C_g с ростом температуры плавно уменьшаются.

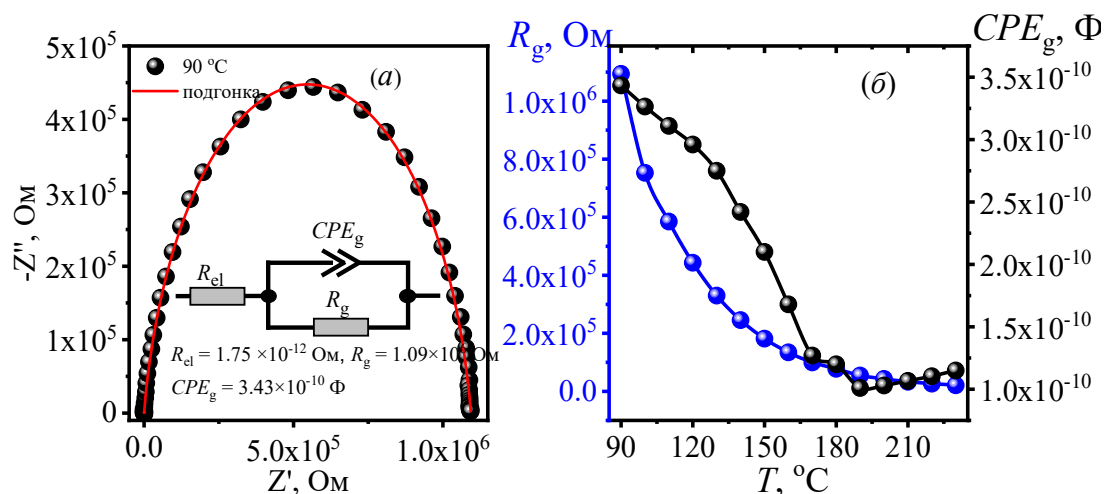


Рисунок 39 – Теоретическая и экспериментальная кривые $Z''(Z')$ образца $\text{PbMn}_{0.33}\text{Ta}_{0.66}\text{O}_3$ (а) и температурная зависимость параметров эквивалентной схемы (б)

Эквивалентная схема представляет собой последовательно соединенные сопротивления электродов R_{el} и R_g . Сопротивление R_g шунтировано емкостью C_g , а сопротивление R_{el} можно не учитывать в расчетах, так как оно представляет величину $\sim 10^{-12} - 10^{-15}$ Ом. На рисунке 40 приведены аналогичные зависимости сложных составов $(1-x)\text{PbMn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$.

Поведение зависимости Z' от температуры и частоты аналогичны предыдущим составам, и зависимости сливаются в линию в частотном интервале $10^4 - 10^6$ Гц (рисунок 40 (а – е)). Зависимости Z'' от температуры и частоты имеют асимметричную форму (рисунок 40 (а' – е')). Соответствующие диаграммы в координатах Найквиста приведены на рисунке 40 (а'' – е''), и они также представляют несимметричные полуокружности с центрами ниже оси абсцисс. В противоположность $(1-x)\text{PbMn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$, реальная часть импеданса $(1-x)\text{PbMn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ растет с ростом концентрации PbTiO_3 .

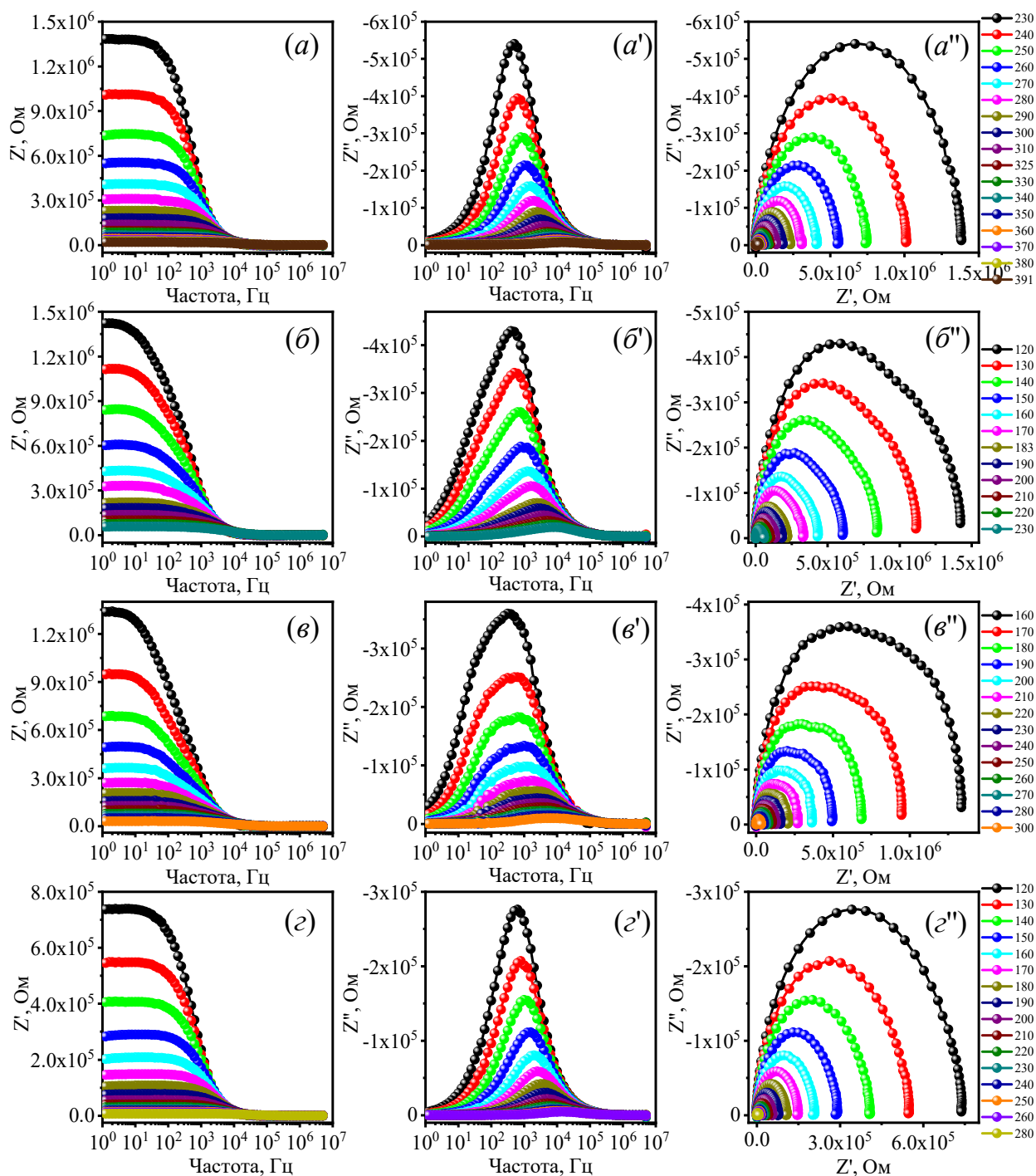
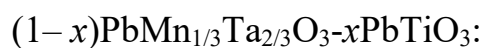


Рисунок 40 – Зависимости Z' и Z'' от частоты, Z'' от Z' составов



(a, a', a'') $x = 0.9$; (b, b', b'') $x = 0.8$; (e, e', e'') $x = 0.7$; (z, z', z'') $x = 0.6$

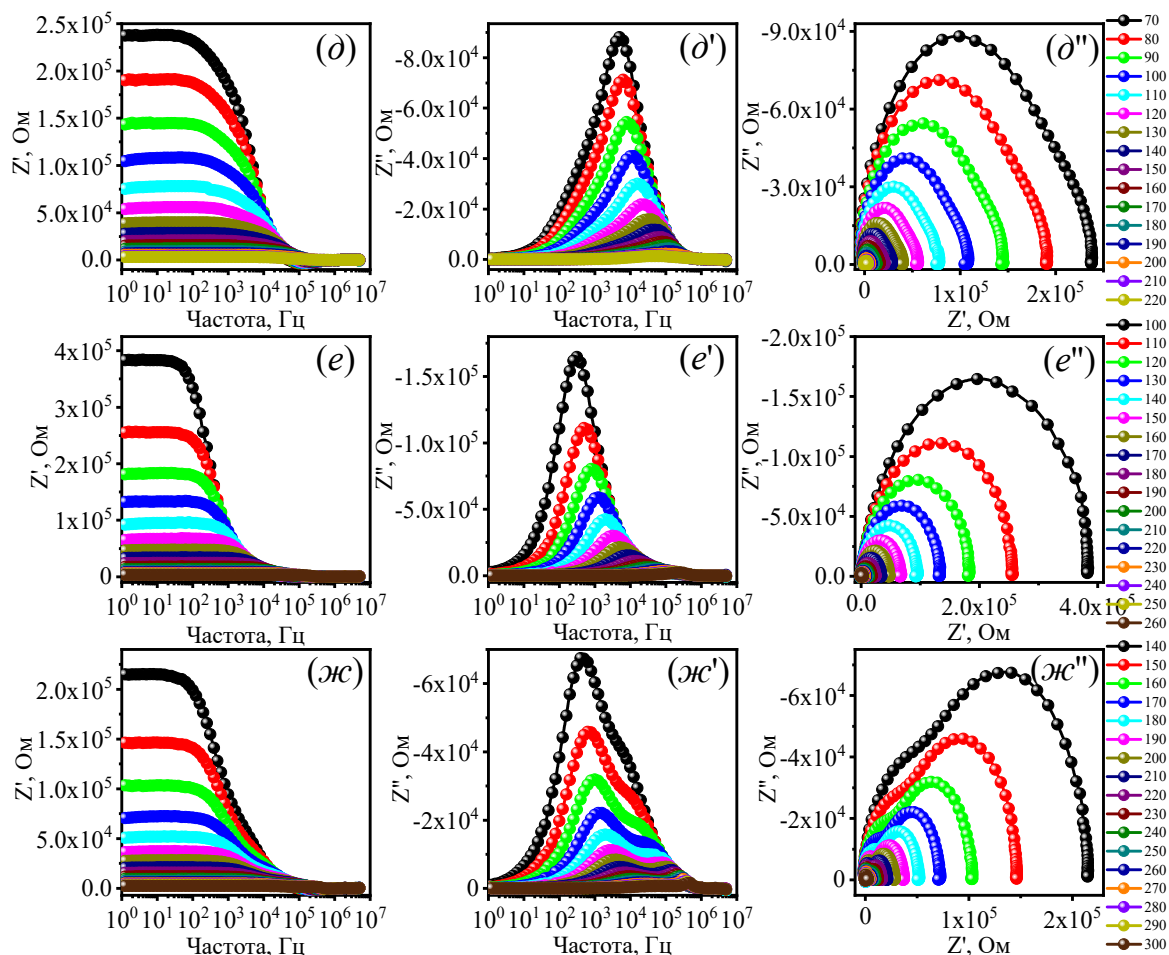
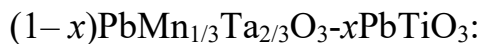


Рисунок 40 (продолжение) – Зависимости Z' и Z'' от частоты, Z'' от Z' составов



$$(\partial, \partial', \partial'') x = 0.5; (e, e', e'') x = 0.4; (\text{ж}, \text{ж}', \text{ж}'') x = 0.3$$

Теоретическая и экспериментальная кривые и температурная зависимость подгоночных параметров эквивалентной схемы состава $(1-x)\text{PbMn}_{0.33}\text{Ta}_{0.66}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ приведены на рисунке 41. Как видно из рисунка, составы с концентрациями $x = 0.1$ и $x = 0.4$ имеют одинаковые схемы, и теоретические, и экспериментальные кривые импеданса симметричны, а температурные зависимости подгоночных параметров монотонны. Теоретические и экспериментальные кривые импеданса других составов асимметричны, и на эквивалентных схемах появляются дополнительные элементы, соответствующие границам зерен.

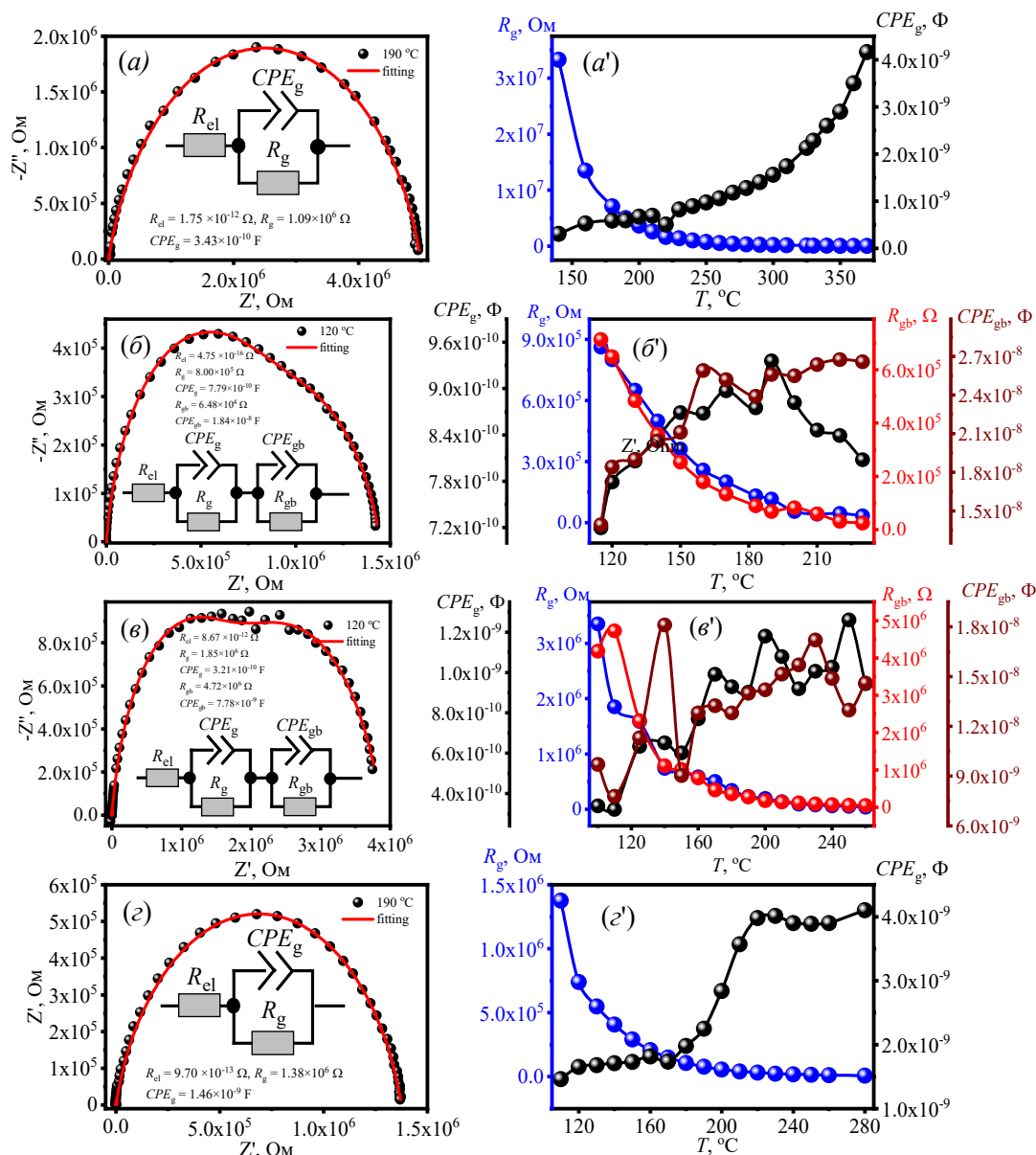


Рисунок 41 – Теоретическая и экспериментальная кривые импеданса $(1-x)\text{PbMn}_{0.33}\text{Ta}_{0.66}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ (а) $x = 0.1$, (б) $x = 0.2$, (в) $x = 0.3$, (г) $x = 0.4$, и температурная зависимость параметров соответствующих эквивалентных схем (а', б', в', г')

Общим для этих схем является рост CPE_{gb} во всем температурном интервале. CPE_g растет примерно до 190 °С, затем плавно уменьшается.

Далее на рисунке 41 (продолжение) приведены теоретическая и экспериментальная кривые импеданса $(1-x)\text{PbMn}_{0.33}\text{Ta}_{0.66}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ (д) $x = 0.5$, (е) $x = 0.6$, (ж) $x = 0.7$ и температурные зависимости параметров соответствующих эквивалентных схем.

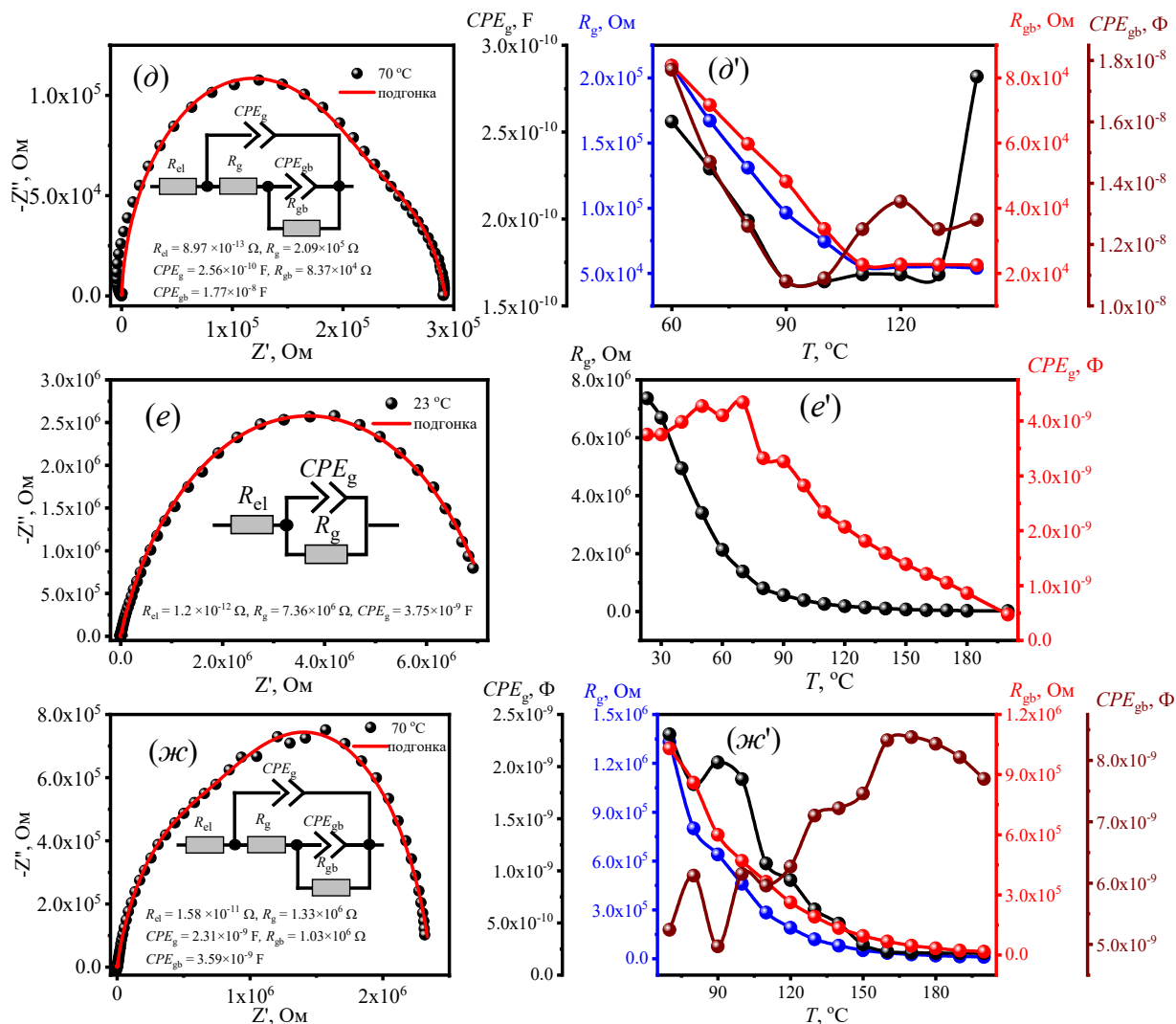


Рисунок 41 (продолжение) – Теоретическая и экспериментальная кривые импеданса $(1-x)\text{PbMn}_{0.33}\text{Ta}_{0.66}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ (d) $x = 0.5$, (e) $x = 0.6$, (жс) $x = 0.7$, и температурная зависимость параметров соответствующих эквивалентных схем (d', e', жс')

Как видно из рисунка 41 (продолжение), с ростом концентрации x экспериментальная кривая импеданса принимает асимметричную форму, а на эквивалентных схемах появляются дополнительные элементы (рисунок 41 (d, жс)). Емкости C_g и C_{gb} изменяются немонотонно. Соответствующие графики импедансных спектров составов $(1-x)\text{CoFe}_2\text{O}_4-x\text{PbTiO}_3$ для концентраций $x = 0.1$; 0.3 ; 0.5 ; 0.7 приведены на рисунке 42.

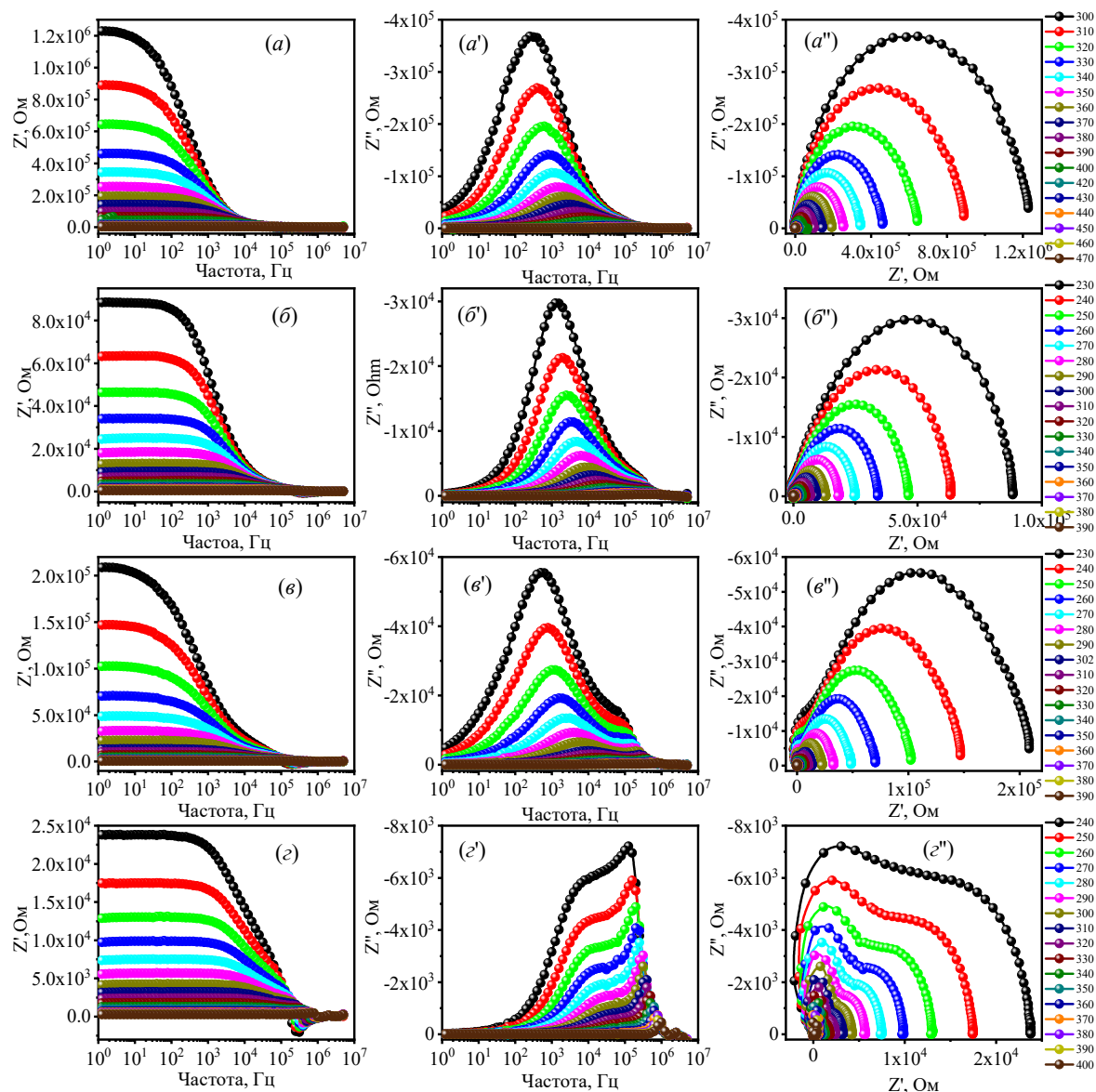


Рисунок 42 – Зависимости Z' , Z'' от частоты и Z'' от Z' и температуры составов $(1-x)\text{CoFe}_2\text{O}_4-x\text{PbTiO}_3$ (a, a', a'') $x = 0.1$, (b, b', b'') $x = 0.3$,
 (v, v', v'') $x = 0.5$, (z, z', z'') $x = 0.7$

Из рисунка 42 (a, b, v) видно, что зависимости Z' от температуры практически одинаковы для трех концентраций, а зависимости Z'' от температуры асимметричны (рисунок 42 (a', b', v')), за исключением состава с $x = 0.1$. Диаграммы в координатах Найквиста (рисунок 42 (a'', b'', v'')) представляют собой эллиптические кривые, а характер релаксации недебаевский. С увеличением концентрации PbTiO_3 реальная составляющая импеданса уменьшается, и с ростом

температуры она смещается влево. Эквивалентные схемы, соответствующие этим составам, приведены на рисунке 43.

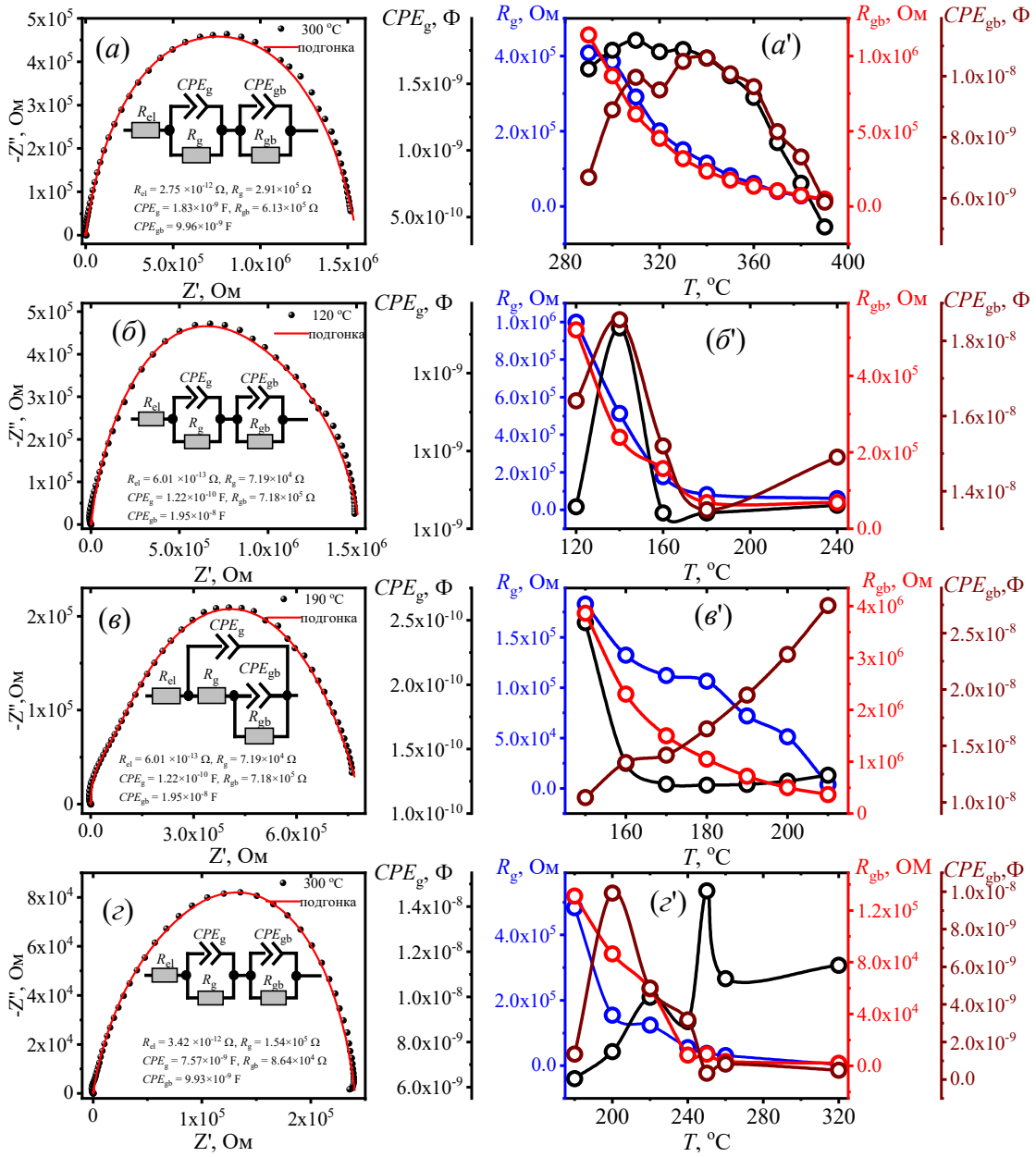


Рисунок 43 – Теоретическая и экспериментальная кривые импеданса $(1-x)\text{CoFe}_2\text{O}_4-x\text{PbTiO}_3$ (а) $x = 0.1$, (б) $x = 0.3$, (в) $x = 0.5$, (г) $x = 0.7$ и температурная зависимость параметров соответствующих эквивалентных схем (а', б', в', г')

Далее рассмотрим другие концентрации x , и проведем сравнительный анализ их свойств как до, так и после наноструктурирования. Для более точного

сравнительного анализа вместо комплексного импеданса Z^* используются значения удельного сопротивления, обозначенные как ρ^* :

$$\rho^* = \rho' - j\rho'' \quad (31)$$

где ρ' представляет собой активную составляющую, ρ'' – реактивную составляющую удельного сопротивления, причем j является мнимой единицей. Поскольку четкие зависимости для всех составов наблюдались только в диапазоне температур 150 – 220 °С, мы ограничили наш анализ этим диапазоном. На рисунках 44 и 45 показаны зависимости $\rho''(\omega)$, $\rho'(\omega)$ и $\rho''(\rho')$ для $(1-x)\text{CoFe}_2\text{O}_4-x\text{PbTiO}_3$ для $x = 0.0; 0.4; 0.6$. В диапазоне частот $10^4 - 10^7$ Гц зависимости $\rho'(\omega)$ CFO сходятся в одну линию по мере увеличения температуры. Между тем $\rho''(\omega)$ подавляется, показывая слабое релаксационное поведение, характеризующееся двумя максимумами (рисунок 44 (а')). Низкочастотный максимум соответствует проводимости границ зерен, тогда как высокочастотный максимум соответствует проводимости объема зерен. Наноструктурированный CFO характеризуется уменьшением $\rho'(\omega)$ с ростом температуры, начиная примерно с 10^2 Гц, и графики сливаются в одну линию примерно при 10^6 Гц (рисунок 44 (б)). За пределами этой частоты только постоянная составляющая измерительного поля активно влияет на перенос заряда [133,134]. Каждая кривая сопротивления в координатах Найквиста состоит из двух дуг, представляющих вклады границ зерен и объемов зерен. Хотя эффекты, обусловленные границами зерен и объемами, явно не выделены на рисунках 44(б') и 44(б''), они становятся очевидными, когда каждая кривая рассматривается индивидуально. Сравнение действительной части $\rho'(\omega)$ CFO при $T = 150$ °С, используемой в качестве реперной температуры, показывает, что после наноструктурирования этот параметр увеличивается более чем в восемь раз. Это говорит о возможности целенаправленного управления $\rho'(\omega)$, указывая на необходимость выбора соответствующих давлений механической активации для достижения желаемых эффектов.

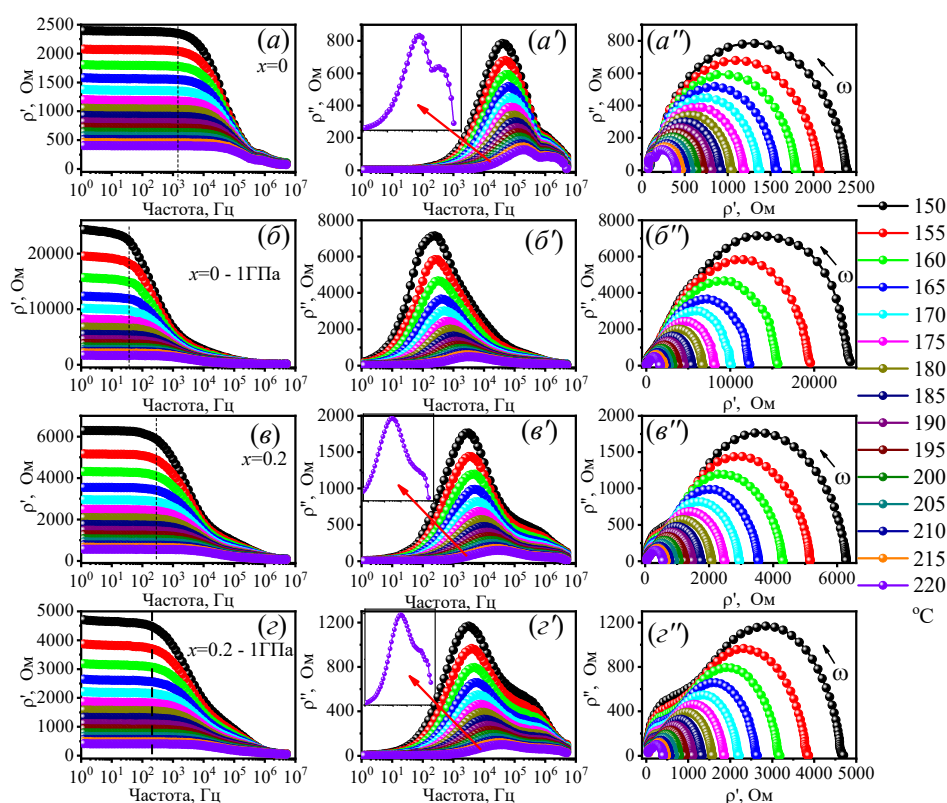


Рисунок 44 – Импедансная спектроскопия CoFe_2O_4 до (a, a', a'') и после (б, б', б'') наноструктурирования, а также композита $0.8\text{CoFe}_2\text{O}_4-0.2\text{PbTiO}_3$ до (в, в', в'') и после (z, z', z'') наноструктурирования

Состав $0.8\text{CoFe}_2\text{O}_4-0.2\text{PbTiO}_3$ до и после наноструктурирования демонстрирует схожее поведение графиков: спад $\rho'(\omega)$, начинающийся в диапазоне $10^2 - 10^3$ Гц, причем кривые сливаются в одну линию примерно при 10^6 Гц (рисунок 44 (в, z)). Графики $\rho''(\omega)$ показывают два максимума, причем второй из них менее выражен (рисунок 44 (a', в', z')). Графики в координатах Найквиста (рисунок 44 (в'', z'')) показывают уменьшение действительной части удельного сопротивления $0.8\text{CoFe}_2\text{O}_4-0.2\text{PbTiO}_3$ после наноструктурирования.

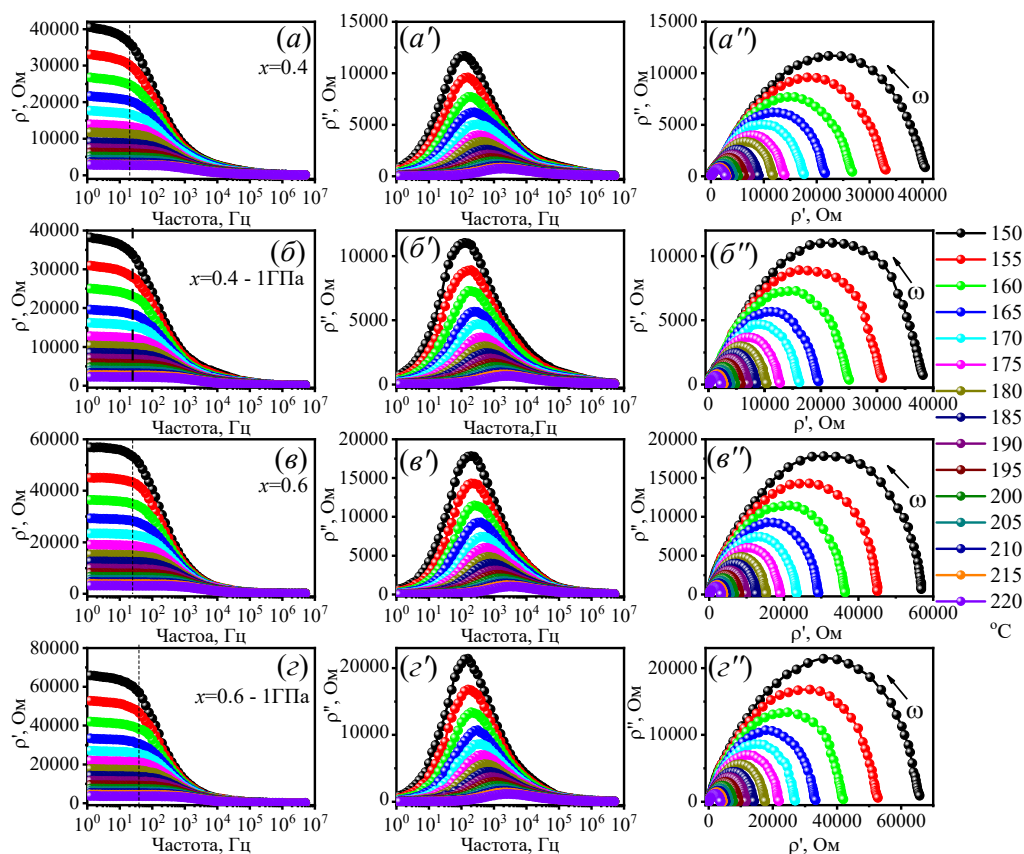


Рисунок 45 – Импедансная спектроскопия состава $0.6\text{CoFe}_2\text{O}_4-0.4\text{PbTiO}_3$

до (a, a', a'') и после $(б, б', б'')$ наноструктурирования,

а также $0.4\text{CoFe}_2\text{O}_4-0.6\text{PbTiO}_3$ до $(в, в', в'')$ и после $(г, г', г'')$ наноструктурирования

При дальнейшем увеличении концентрации PbTiO_3 , как показано на рисунке 45 $(a, б, в, г)$, начало спада действительной части импеданса $\rho'(\omega)$ смещается в область более низких частот, и широкого плато не наблюдается. Спад начинается в диапазоне частот $10 - 100$ Гц, а кривые сливаются в одну линию примерно на частоте 10^4 Гц. Выше этого диапазона частот на транспортные свойства в первую очередь влияет постоянная составляющая измерительного поля [133,134]. Максимумы мнимой части $\rho''(\omega)$ также смещаются в область более низких частот, и зависимости приобретают почти симметричную форму (рисунок 45 $(a', б', в', г')$). Эффекты, обусловленные границами зерен и объемными частями отдельных фаз, не различаются на диаграммах Найквиста $\rho''(\rho')$ (рисунок 45 $(a'', б'', г'')$). Центры дуг расположены выше действительной части оси импеданса $\rho'(\omega)$. Это указывает на то, что релаксация, наблюдаемая в этих составах, является недебаевским и

термически активированным процессом. Сравнение данных ρ' для наноструктурированных составов показывает, что его значение в контрольной точке увеличивается с увеличением x (рисунок 45).

Далее в работе на основе этих экспериментальных данных определена энергия активации E_a составов с $x = 0.0; 0.2; 0.4$ и 0.6 . Время релаксации τ_m , соответствующее максимальному пику, рассчитывалось с использованием уравнения Аррениуса:

$$\tau_m = \tau_0 \exp(E_a/(k_B T)), \quad (32)$$

где τ_0 – предэкспоненциальный множитель, E_a – энергия активации, k_B – постоянная Больцмана, а T – абсолютная температура в градусах Кельвина.

На графиках $\ln(\tau_m)$ наблюдаются изломы (рисунок 46), которые разбивают зависимость на температурные интервалы, где преобладающую роль в транспорте заряда играют границы зерен или их объемные части.

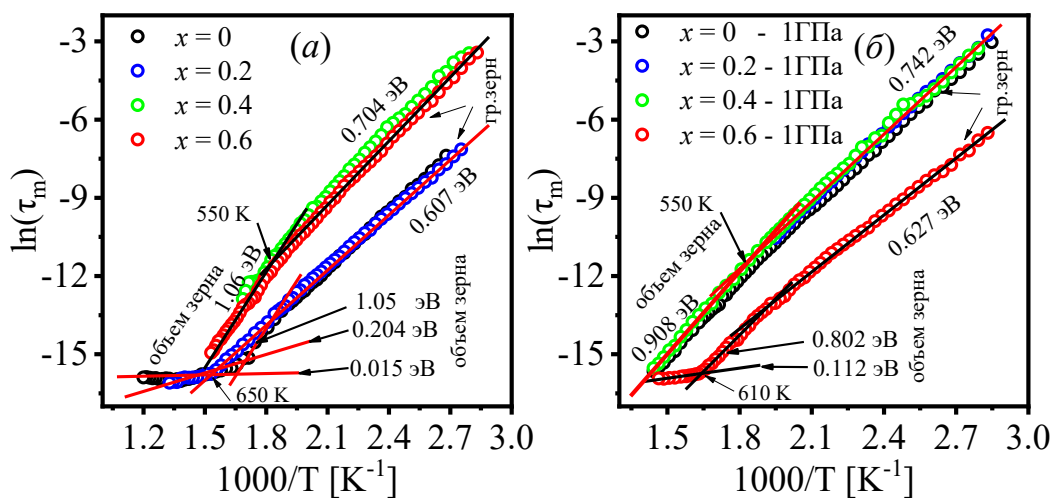
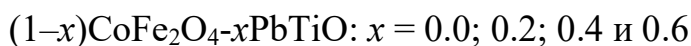


Рисунок 46 – Температурные зависимости $\ln(\tau_m)$



(а) исходных образцов и (б) наноструктурированных образцов соответственно

Наноструктурирование незначительно увеличивает энергию активации, связанную с границами зерен. Это увеличение можно объяснить повышенным рассеянием носителей заряда на аморфных границах зерен, которые толще и нерегулярнее, чем в стартовых составах. Плато, наблюдаемое в

высокотемпературной области, отражает проводимость областей объема кристаллитов [135, 136]. После наноструктурирования это плато уменьшается и смещается в сторону более высоких температур и более низких частот. Эта тенденция согласуется с поведением $\rho''(\omega)$, как показано на рисунке 43 (а, б, в, г).

Диссипативные свойства, связанные с переносом заряда в поликристаллических материалах, зависят от параметров границ зерен и состояния объема зерен. На рисунке 47 приведены температурные зависимости параметров эквивалентных схем четырех составов $(1-x)\text{CoFe}_2\text{O}_4-x\text{PbTiO}_3$.

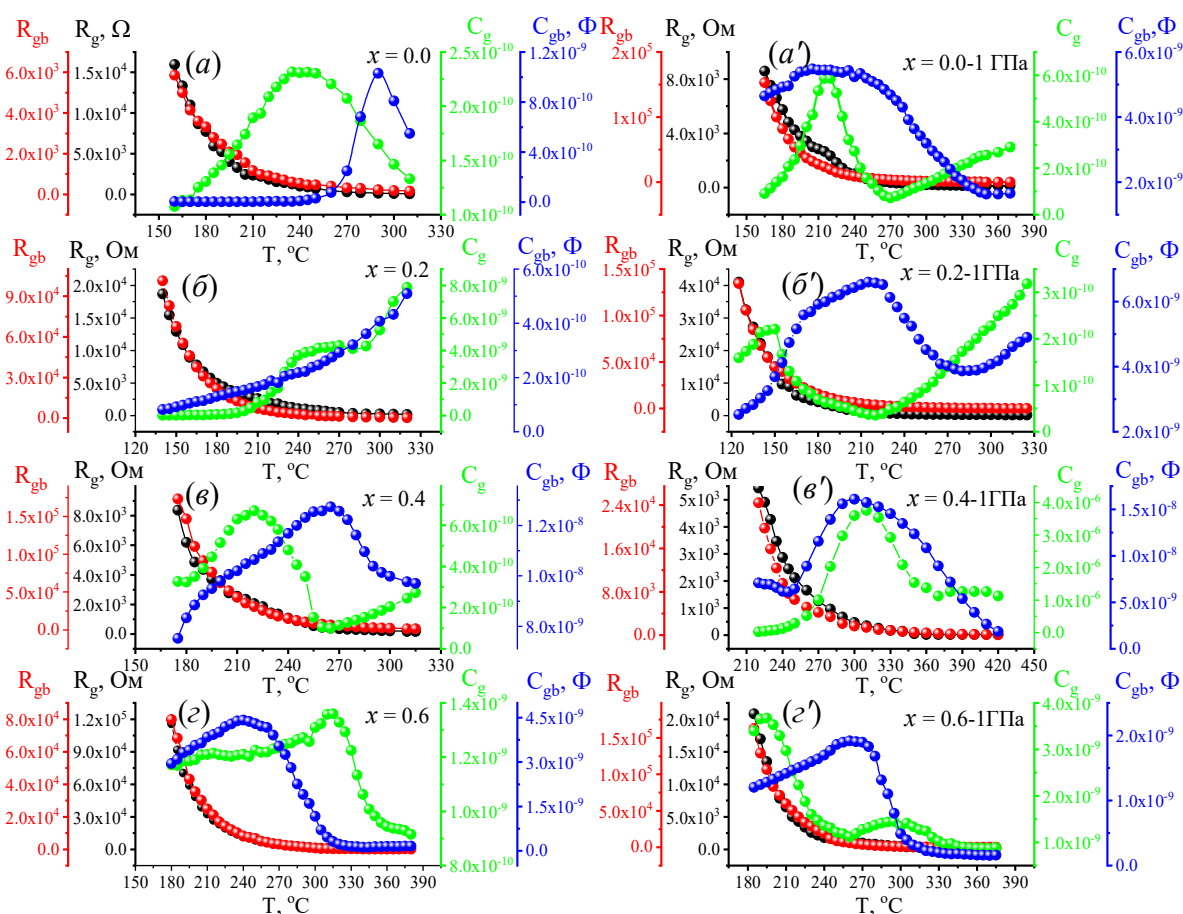


Рисунок 47 – Температурные зависимости параметров эквивалентных схем $(1-x)\text{CoFe}_2\text{O}_4-x\text{PbTiO}_3$ до (а, б, в, г) и после (а', б', в', г') наноструктурирования

Сравнение сопротивлений R_{gb} и R_g при фиксированной температуре $T = 180\text{ }^\circ\text{C}$ показало, что для концентраций $x = 0.0$ и 0.6 R_{gb} меньше R_g . Однако после наноструктурирования для всех составов R_{gb} выше R_g , что обусловлено усилением диффузионных процессов при спекании керамики после наноструктурирования и

увеличением толщины аморфного слоя. Это увеличение вызвано миграцией неравновесных дефектов к поверхностям зерен.

Емкость каждого состава, обозначаемая как C_g (или CPE_g при рассмотрении элемента постоянной фазы), увеличивается с ростом температуры. В зависимости от значения x , емкость достигает своего максимума в диапазоне температур $T = 150 - 300$ °С. Увеличение C_g и C_{gb} (CPE_g) обусловлено увеличением подвижности носителей заряда, захваченных дефектами внутри кристаллической решетки, в том числе на границах зерен, а также термическим расширением объема зерна. Поляризация Максвелла-Вагнера начинается при температурах выше $T = 150$ °С. Поскольку основная масса зерен менее дефектна, чем аморфные границы зерен, то максимумы на зависимости $C_{gb}(T)$ для границ зерен появляются при более высоких температурах.

4.4 Гальваномагнитные свойства $(1-x)PbMn_{1/3}Nb_{2/3}O_3-xPbTiO_3$, $(1-x)PbMn_{1/3}Ta_{2/3}O_3-xPbTiO_3$ и $(1-x)CoFe_2O_4-xPbTiO_3$

Поскольку магнитное поле влияет на магнитное упорядочение, оно косвенно изменяет диэлектрическую проницаемость магнитоэлектрических мультиферроиков. Этот эффект известен как магнитодиэлектрический эффект. Однако, как показано в [137], большой магнитодиэлектрический эффект может быть обусловлен и магнитосопротивлением. Одной из первопричин магнитосопротивления является неоднородность исследуемых образцов. Каждой фазе в составе гетерофазы исследованных образцов соответствуют определенные значения диэлектрической проницаемости ϵ и проводимости σ . Разница ϵ и σ в приэлектродном слое и объемной части фаз и рассеяние носителей в зернограницных слоях также могут быть причиной магнитосопротивления.

Ниже рассмотрим гальваномагнитные явления составов $(1-x)PMnT-xPTO$. Известно, что гетерогенные системы могут быть описаны моделью Максвелла-Вагнера, которая представляет собой набор последовательно соединенных плоских

конденсаторов, каждый из которых соответствует определенной фазе с определенными ε , $\operatorname{tg} \delta$ или σ . Каждая фаза ограничена межслоевыми поверхностями, которые характеризуются максвелл-вагнеровской поляризацией за счет накопления свободных зарядов на границах раздела. Это, в свою очередь, приводит к диэлектрической дисперсии и потерям в переменных электрических полях, известным как релаксация Максвелла-Вагнера. Для расчета магнитодиэлектрических $MD(B)$ и магниторезистивных $MR(B)$ коэффициентов из экспериментальных данных мы использовали следующие общеизвестные формулы:

$$MD(B) = (\varepsilon'(B) - \varepsilon'(0)) / \varepsilon'(0) \quad (35)$$

$$MR(B) = (\rho'(B) - \rho'(0)) / \rho'(0) \quad (36)$$

где ε' и ρ' обозначают действительные части диэлектрической проницаемости и удельного сопротивления соответственно. Величина магнитного поля $B = \mu\mu_0 H$ варьировалась от 0 до 2 Тл. Все измерения проводились при комнатной температуре в скрещенных электрическом и магнитном полях ($\mathbf{E} \times \mathbf{B}$, \mathbf{E} – электрическое, \mathbf{B} – магнитное поля). На рисунках 48 (а, б, в, г) представлены графики зависимостей $MD(B)$ для исходного образца (рисунок 48(а)) и трех составов $(1-x)\text{PMnT}-x\text{PTO}$. Как видно из рисунка 48, знак $MD(B)$ зависит от частоты переменного измерительного электрического поля и величины приложенного магнитного поля. Общим для всех образцов является наличие на зависимости $MD(B)$ двух участков. На левой части графиков наблюдается положительное магнитосопротивление для трех образцов на частоте 500 Гц (рисунок 48 (а, в, г)). Рост положительного значения магнитосопротивления завершается в диапазоне магнитных полей, равном примерно 1580 – 1700 мТл. Измерения $MD(B)$ на частотах 100 кГц и 1 МГц показывают, что до 1580 – 1700 мТл после небольшого увеличения в магнитных полях порядка 1500 Тл и в зависимости от частоты измерительного поля, $MD(B)$ не меняется или имеет отрицательный знак. На правом участке каждого рисунка наблюдалось резкое увеличение амплитуды отрицательного $MD(B)$. Для образца 0.3PMnT-0.7PTO характерен отрицательный

магнитодиэлектрический эффект (рисунок 48 (б)), и он не зависит от частоты измерительного поля. Можно предположить, что за поведение $MD(B)$ в этих двух интервалах магнитного поля ответственны разные механизмы.

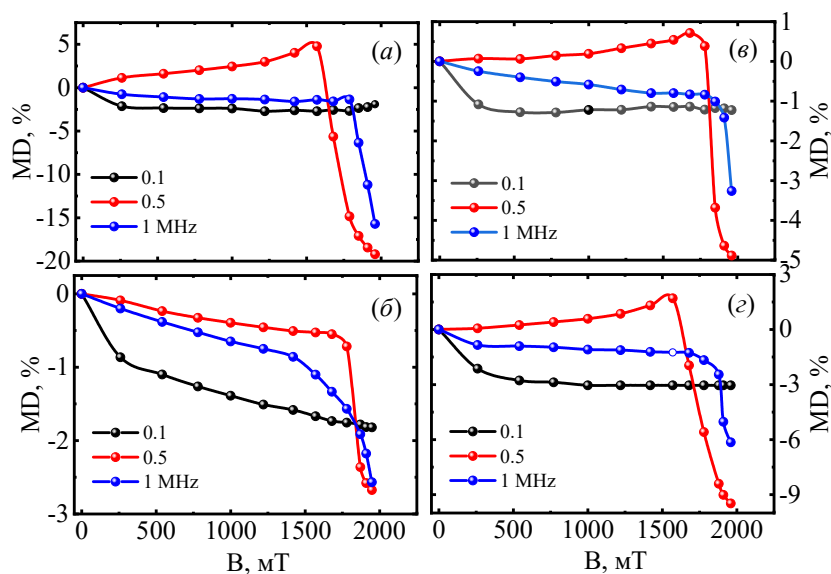


Рисунок 48 – Зависимости коэффициента магнитодиэлектрического эффекта образцов (а) $PbMn_{1/3}Ta_{2/3}O_3$, (б) $0.3PbMn_{1/3}Ta_{2/3}O_3-0.7PbTiO_3$, (в) $0.6PbMn_{1/3}Ta_{2/3}O_3-0.4PbTiO_3$, (г) $0.9PbMn_{1/3}Ta_{2/3}O_3-0.1PbTiO_3$ от величины магнитной индукции

Далее были исследованы зависимости удельного сопротивления $\rho(B)$ тех же образцов от величины магнитного поля (рисунок 49).

Следует отметить, что образцы при комнатной температуре являются хорошими диэлектриками; их сопротивление постоянному току R находилось в диапазоне $(2,7 - 118) \cdot 10^6$ Ом (вставки на рисунке 49).

Общепринятый механизм, связанный с силой Лоренца, может быть использован для объяснения положительного магнитосопротивления. Сила Лоренца искривляет путь, пройденный электроном проводимости, и удлиняет его. Это приводит к увеличению числа столкновений электрона с фононами и дефектами кристаллической решетки, в результате чего возникает положительное магнитосопротивление. Этот эффект является общим для всех веществ, и в нормальных условиях не столь значителен. Если при измерениях температура не

меняется, то выражение для магнитосопротивления в слабых полях (0.1 – 0.6 Тл) можно записать следующим образом:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{1}{24en^2} \left(\frac{B}{\rho_0}\right)^2 \quad (37)$$

где n – концентрация электронов. Это выражение известно как правило Келера [138].

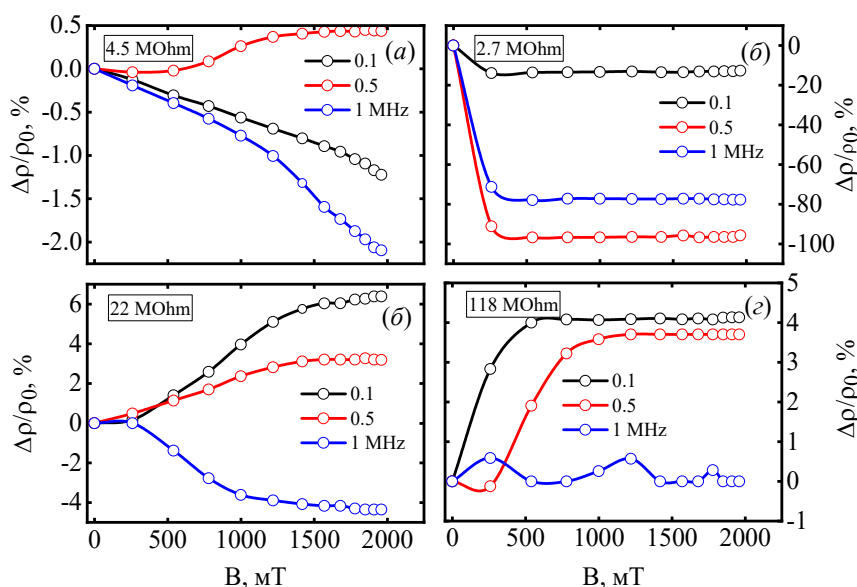


Рисунок 49 – Зависимости величины магнитосопротивления образцов

(а) $\text{PbMn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$, (б) $0.3\text{PbMn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3-0.7\text{PbTiO}_3$,

(в) $0.6\text{PbMn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3-0.4\text{PbTiO}_3$, (г) $0.9\text{PbMn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3-0.1\text{PbTiO}_3$

от величины магнитной индукции

Отрицательное магнитосопротивление является фундаментальным свойством кристалла и определяется концентрацией и типом носителей тока, температурой и напряженностью магнитного поля, а в ряде случаев частотой измерительного поля и степенью компенсации примесей. В [139] предложена модель для объяснения $-\Delta\rho/\rho$, согласно которой квадратичная зависимость уменьшения сопротивления в магнитном поле наблюдается только в слабых магнитных полях, после чего эффект стремится к насыщению или переходит в область $+\Delta\rho/\rho$. Объяснить уменьшение $\Delta\rho/\rho$ кристалла в магнитном поле можно на основе представления о локализации электронов благодаря примесному атому,

который может захватить дополнительный электрон (модель Гоязавы) и тем самым приобрести магнитный момент (локализованный спин). Обменное взаимодействие возможно между локализованными спинами и электронами проводимости. Поскольку спины взаимодействующих электронов могут быть не параллельны, то при рассеянии возможна и переориентация спинов, т. е. наряду с обычными механизмами рассеяния появляется дополнительный механизм неупругого рассеяния носителей тока. Приложение внешнего магнитного поля приводит к ориентации спинов по полю, и число спинов, ориентированных вдоль поля, увеличивается с ростом напряженности магнитного поля H . Поэтому механизм неупругого рассеяния частично выключается магнитным полем, что приводит к уменьшению сопротивления кристалла. При таком механизме изменения сопротивления в магнитном поле уменьшение $\Delta\rho/\rho$ должно быть пропорционально квадрату намагниченности. В зависимости от магнитного поля и температуры $\Delta\rho/\rho$ следует зависимости:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} \propto N_M^2 B_j^2 \left(\frac{B\mu^*}{k_B T} \right), \quad (38)$$

где B_j – функция Бриллюэна;

N_M – концентрация локализованных спинов;

μ^* – магнитный момент рассеивающего центра.

Эта зависимость является квадратичной при малом значении B и выходит на насыщение при $B\mu^* \gg k_B T$.

Как видно из графиков, представленных на рисунке 48, для каждого образца в зависимости от частоты измерительного поля E на кривых присутствуют участки, соответствующие отрицательному и положительному значению магнитосопротивления, причем часть из них является насыщенной.

Поскольку при измерениях наблюдалось как положительное, так и отрицательное магнитосопротивление, то магнитосопротивление в эксперименте представляет собой сумму двух составляющих: отрицательной и положительной.

Поэтому, судя по зависимости частоты измерительного поля, суммарные магнитоэлектрический и магниторезистивный эффекты могут наблюдаться в скрещенном поле в составах $(1-x)\text{PbMnT-xPbTiO}_3$ и других многофазных объектах.

Также представляли интерес измерения $MD(B)$ состава $\text{PbMn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ в области отрицательных температур (рисунок 50). При комнатной температуре магнитоэлектрического упорядочения $\text{PbMn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ не было обнаружено. Так как $\text{PbMn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ относится к смешанным перовскитам с антиферромагнитным упорядочением, которое является более слабым типом магнитного упорядочения, чем ферромагнитное, при $T = 77$ К для $\text{PbMn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ наблюдается линейная зависимость коэффициента $MD(B)$, что свидетельствует о связи магнитной и электрической подсистем образца [A10]. Как видно из рисунка 50, характер изменения емкости ($MD(B)$) образца при скрещенных полях более крутой, чем при параллельных полях, и его поведение при низких температурах ближе к поведению $MD(B)$ образца $0.3\text{PbMnT-0.7PbTiO}_3$ при комнатной температуре $MD(B)$.

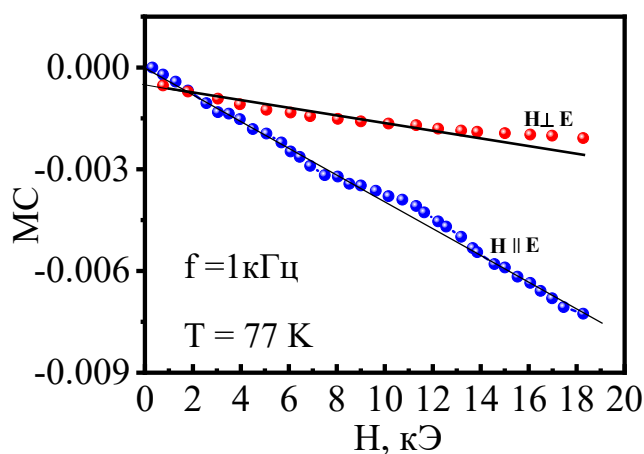


Рисунок 50 – Зависимость электрической емкости $\text{PbMn}_{1/2}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ от величины и ориентации магнитного поля

Ниже рассмотрим поведение коэффициентов $MD(B)$ и $MR(B)$ составов $(1-x)\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ в скрещенных магнитных и электрических полях. На рисунке 51 приведены соответствующие зависимости коэффициентов от напряженности магнитного поля трех составов, соответствующих области с простран-

ственной группой симметрии $R3m$ ($x = 0.0, 0.1$), морфотропной области ($x = 0.2$) и области с пространственной группой симметрии $P4mm$ ($x = 0.3$) соответственно. Характерным для петель, измеренных на различных частотах, является наличие гистерезиса, а для состава с $x = 0.1$ – еще и смена знака $MD(B)$ на 100 кГц.

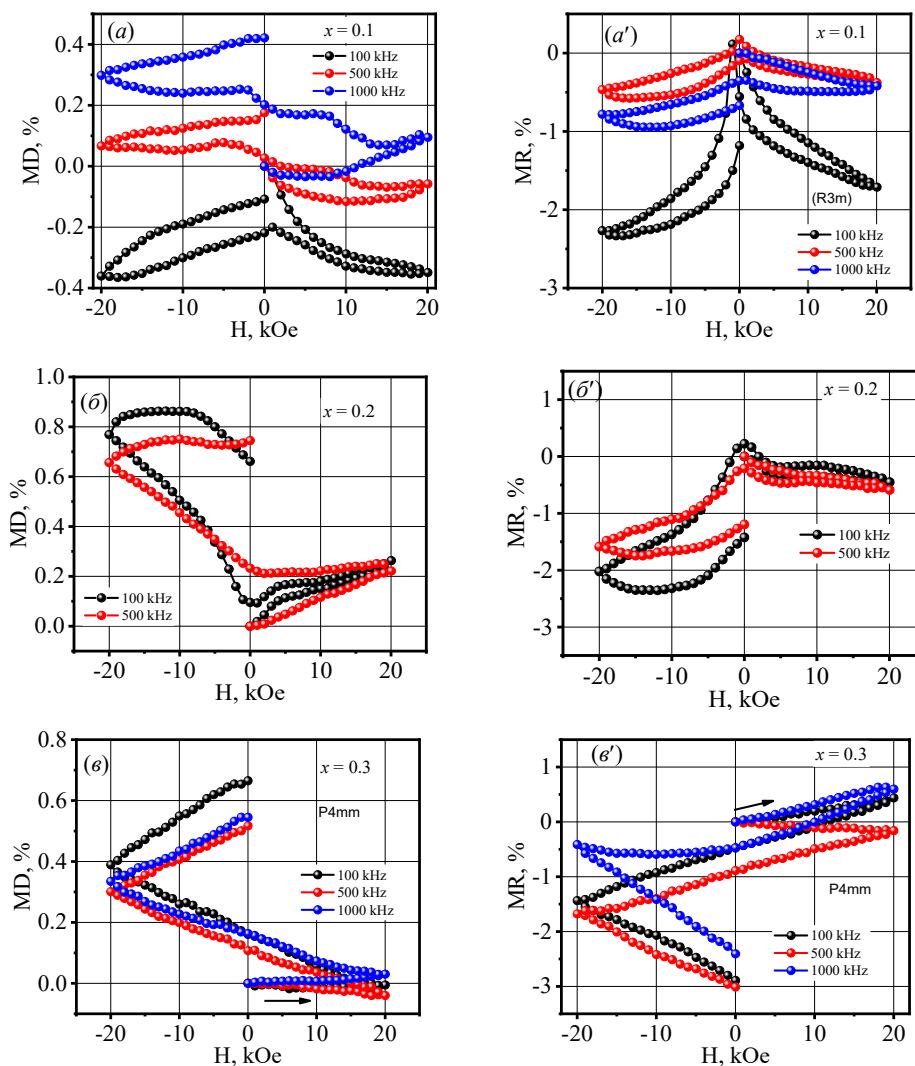


Рисунок 51 – Зависимости коэффициентов магнитодиэлектрического эффекта $MD(B)$ и магниторезистивности $MR(B)$ $(1-x)\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$:
 $(a, a') x = 0.1$; $(b, b') x = 0.2$; $(e, e') x = 0.3$

На рисунке 52 представлены зависимости коэффициентов $MD(B)$ и $MR(B)$ $(1-x)\text{CFO}-x\text{PTO}$ от магнитной индукции B , при этом векторы магнитной индукции B и напряженности электрического поля E расположены ортогонально. Характерной особенностью зависимостей $MD(B)$ для всех составов является то, что

при частотах измерительного поля 200 и 1000 кГц поведение близко к линейному с положительным отклонением в конце диапазона магнитного поля при 1 МГц. На этих частотах коэффициенты $MD(B)$ не превышают 4%. Напротив, на частоте 500 кГц значения $MD(B)$ отрицательны и демонстрируют вариацию 12 – 18% в зависимости от концентрации x . Важно, что все графики почти симметричны относительно нулевых линий, что указывает на минимальный гистерезис.

Знак $MR(B)$, как показано на рисунке 52, зависит от частоты измерительного поля. На частотах 200 кГц и 500 кГц $MR(B)$ положителен и демонстрирует параболическую зависимость. Однако на частоте 1 МГц $MR(B)$ становится отрицательным, причем некоторые составы демонстрируют почти линейную зависимость. Эта тенденция сохраняется как для исходных, так и для наноструктурированных составов. Положительные коэффициенты $MR(B)$ варьируются от 150% до 225% в зависимости от концентрации x , тогда как отрицательный $MR(B)$ независимо от x остается равным $\sim 75\%$.

Как видно из рисунка 52, $(1-x)$ СFO- x РТО обладает колоссальным магнитосопротивлением. С ростом магнитного поля изменяется ориентация вектора спонтанной намагниченности M_s , что влияет на спин-орбитальные взаимодействия и параметры кристаллической решетки. Это приводит к изменению параметров элементарной ячейки СFO, вызывая деформации кристаллических решеток РТО и РFO. Работа, совершаемая при магнитострикционной деформации образца, соответствует изменению энергий кристаллического поля и спин-орбитальных взаимодействий. Магнитострикция СFO вызывает деформацию кристаллических решеток РТО и РFO, что приводит к увеличению рассеяния носителей заряда за счет колебаний решетки. Коэффициент $MR(B)$ имеет более широкий диапазон изменения по сравнению с $MD(B)$, а их знаки зависят от частоты измерительного поля.

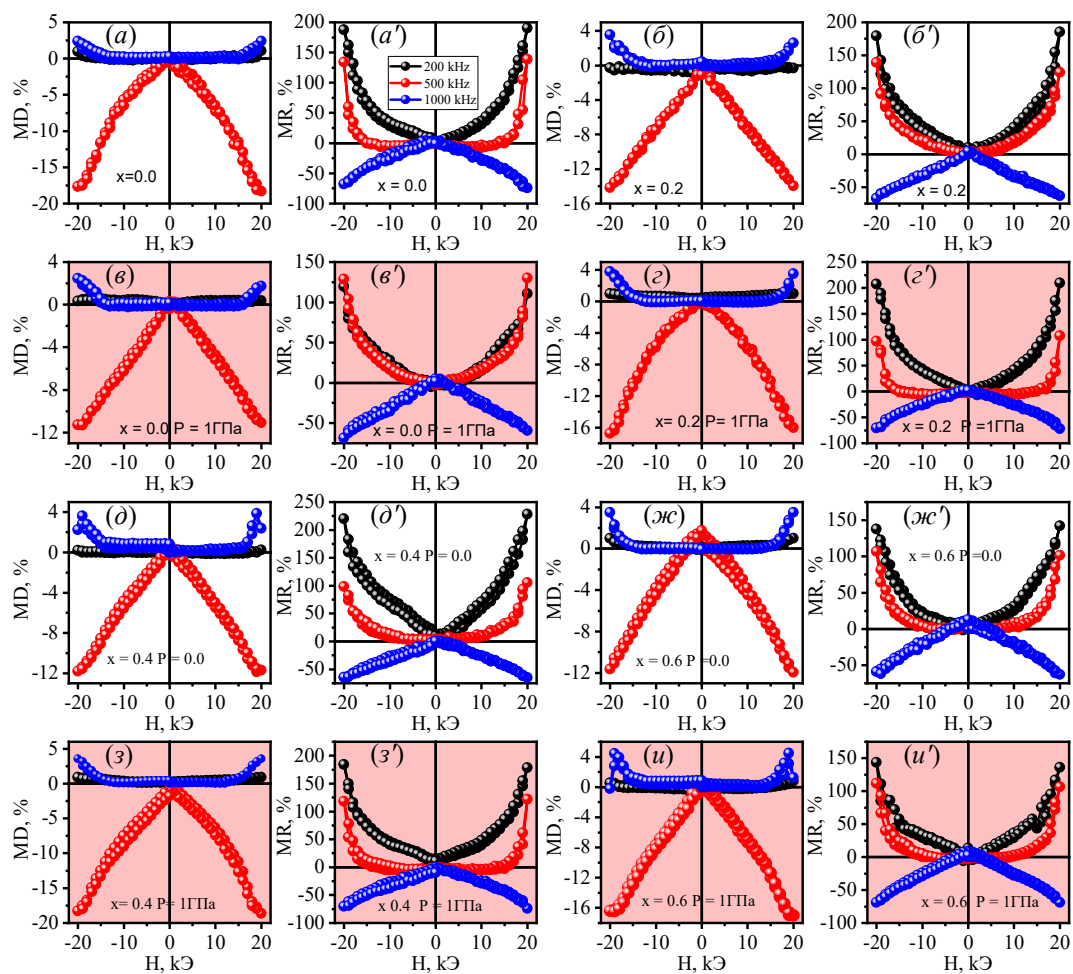


Рисунок 52 – Зависимости $MD(B)$ и $MR(B)$ для композиций $(1-x)\text{CFO}-x\text{PTO}$: исходные композиции обозначены как $a(0.0)$, $a'(0.0)$, $b(0.2)$, $b'(0.2)$, $d(0.4)$, $d'(0.4)$, $ж(0.6)$, $ж'(0.6)$; наноструктурированные композиции обозначены как $(\varepsilon(0.0)$, $\varepsilon'(0.0)$, $\varepsilon(0.2)$, $\varepsilon'(0.2)$, $\varepsilon(0.4)$, $\varepsilon'(0.4)$, $\varepsilon(0.6)$, $\varepsilon'(0.6)$). В скобках указаны концентрации x . Красным цветом выделены цифры, соответствующие наноструктурированным композициям

4.5 Магнитные характеристики составов $(1-x)\text{PbMn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$, $(1-x)\text{PbMn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ и $(1-x)\text{CoFe}_2\text{O}_4-x\text{PbTiO}_3$

Практическое использование мультиферроиков зависит от ряда параметров, среди которых основными являются параметры петель поляризованности и намагниченности [140, 141]. Распространенным методом изучения магнитных свойств материалов является построение петли магнитного гистерезиса $M(H)$ и расчет интегральных параметров, таких как коэрцитивная сила (H_c), остаточная

намагниченность (M_T) и намагниченность насыщения (M_s). Нами были изучены петли магнитного гистерезиса как чистого $PbMn_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ (рисунок 53 (а)), так и допированного титанатом свинца. В таких составах формируется стохастическая (случайная) магнитная структура с неоднородным распределением намагниченности. В этом случае магнитный порядок сохраняется для длин $2R_L \gg 2R_C$, где $2R_L$ – размеры стохастических доменов, а $2R_C$ – размеры частиц (ОКР) или кластера. Использование модели случайной магнитной анизотропии предполагает, что оси легкого намагничивания в отдельных кристаллитах ориентированы случайным образом. Случайная ориентация кристаллографических осей приводит к образованию локальной, флуктуирующей в пространстве анизотропии. Для аппроксимации кривой намагниченности использовалась формула (39), а для графического представления использовали опцию NLSF (Origin) [142]. Аппроксимация закона приближения намагниченности к насыщению приведена на рисунке 53 (б). Параметры магнитных стохастических доменов PMN-РТО приведены в таблице 15.

$$M = M_s \left(1 - \frac{1}{15} \frac{H_A^2}{H^2 (H^{3/2} + H_R^{3/2})} \right) + \chi H, \quad (39)$$

где H_R – обменное поле;

H_A – поле анизотропии;

χH – высокополевым парамагнитный отклик.

Допирование РТО приводит к увеличению величины коэрцитивного поля H_c . Так как совместное спекание PMnN-РТО приводит к образованию твердых растворов, то в зависимости от степени замещения ионов Mn ионами Ti мы имеем различные значения H_c и параметров стохастических доменов. Эффективную локальную константу анизотропии образцов рассчитывали по формуле:

$$K_{eff} = \frac{H_a M_s}{2} \quad (40)$$

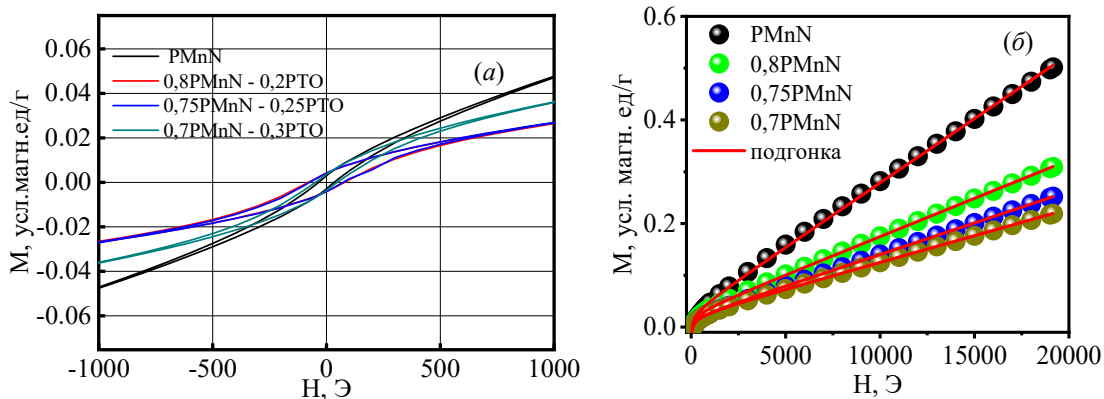


Рисунок 53 – Петли магнитного гистерезиса (а) и аппроксимация закона приближения намагниченности к насыщению (б) $(1-x)\text{PbMn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$

Таблица 16 – Зависимость значений параметров стохастических доменов $(1-x)\text{PbMn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ от мольной концентрации PbTiO_3

Параметр	PMnN	0,8PMnN	0.75PMnN	0.7PMnN
$H_a, \text{Э}$	4430	4190	3333	4654
$M_s, \text{у.м.е./г}$	0,0308	0,0274	0,0184	0,022
$H_c, \text{Э}$	34	80	77	48
$H_R, \text{Э}$	2906	2572	1749	2683
$K_{эфф}, \text{Дж/м}^3$	1386	1010	803	758
$\chi, 10^{-5} \text{у.м.е./}(\text{Г}\cdot\text{Э})$	1,7703	1,4752	1,2181	1,0303

Ниже на рисунке 54 (а, б) представлены петли магнитного гистерезиса и аппроксимация закона приближения намагниченности к насыщению трех образцов PMnT-PTO. Петли не насыщаются даже при $H = 20$ кЭ. Причиной отсутствия насыщения намагниченности образца является наличие магнитной псевдокубической фазы с достаточно высокой концентрацией пироклорной фазы. Как мы уже знаем, фаза пироклора полностью состоит из немагнитных ионов. Ион Mn^{4+} имеет меньший радиус ($r = 0,053$ нм) по сравнению с ионным радиусом Ta^{5+} ($r = 0,064$ нм) [143,144]. Следовательно, более выгодным с энергетической точки зрения должно быть формирование кристаллической структуры с ионами Ta^{5+}

вместо Mn^{4+} ионов. Если не принять специальных технологических мер, это приводит к образованию пирохлорной фазы [145].

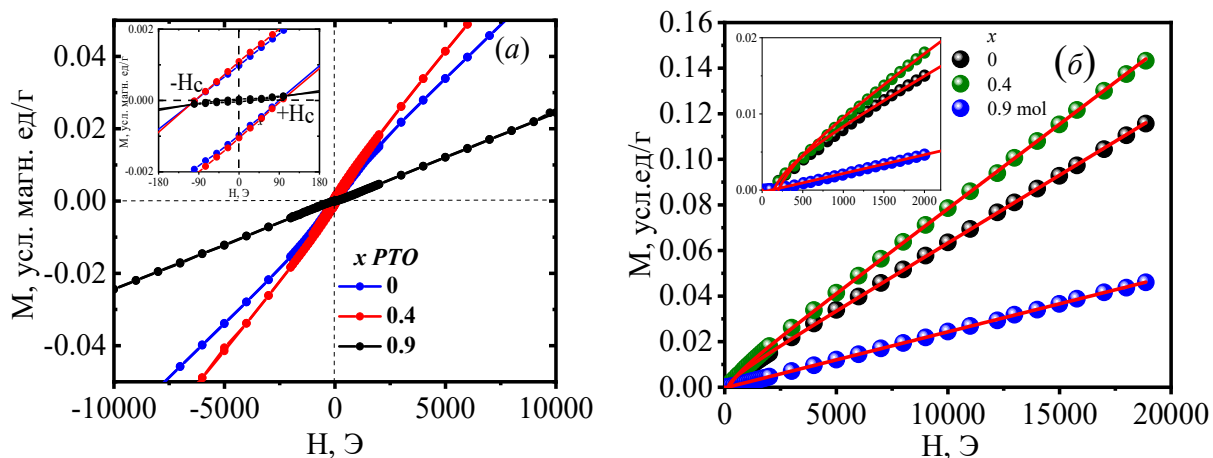


Рисунок 54 – Зависимости намагниченности от магнитного поля для различных мольных долей $PbTiO_3$ ($x = 0, 0.4, 0.9$) (а) и аппроксимация закона приближения намагниченности к насыщению (б) состава $(1-x)PbMn_{1/3}Ta_{2/3}O_3-xPbTiO_3$

Небольшая концентрация псевдокубической фазы перовскита, присутствующая в объеме образца, формирует слабые петли гистерезиса $M(H)$. Добавление к $PbMn_{1/3}Ta_{2/3}O_3$ титаната свинца и совместное спекание их при технологических режимах, описанных ранее в соответствующем разделе, скорее всего, влияет на термодинамику образования $PbMn_{1/3}Ta_{2/3}O_3$, но не образует с ним твердого раствора. В таблице 17 приведены значения параметров стохастических доменов трех составов $PMnT$ -PTO. Методика расчета магнитных параметров $PMnT$ -PTO аналогична вышеприведенной.

Далее рассмотрим петли магнитного гистерезиса составов $(1-x)CFO-xPTO$ и их параметры. На рисунках 55 (а, б) приведены петли магнитного гистерезиса и концентрационные зависимости коэрцитивного поля H_c , остаточной намагниченности M_r и намагниченности насыщения M_s . Как видно из рисунка 55 (б), после резкого уменьшения значений H_c , M_s и M_r , соответствующих составу $0.9CFO$, увеличение концентрации PTO (особенно для $x = 0.7$) приводит к росту H_c и M_r и плавному уменьшению M_s .

Таблица 17 – Зависимость значений параметров стохастических доменов $(1-x)\text{PbMn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ от мольной концентрации PbTiO_3

Параметр	0	0.4	0.9
H_a , Э	6550	8679	148
M_s , у.м.е./г	0,00398	0,00455	0,00028
H_R , Э	3366	4131	341,9
H_c , Э	88,97	95,06	23,70
$K_{\text{эфф}}$, Дж/м ³	447	559	169
χ , 10^{-6} у.м.е./(Г·Э)	5,94	7,39	2,46

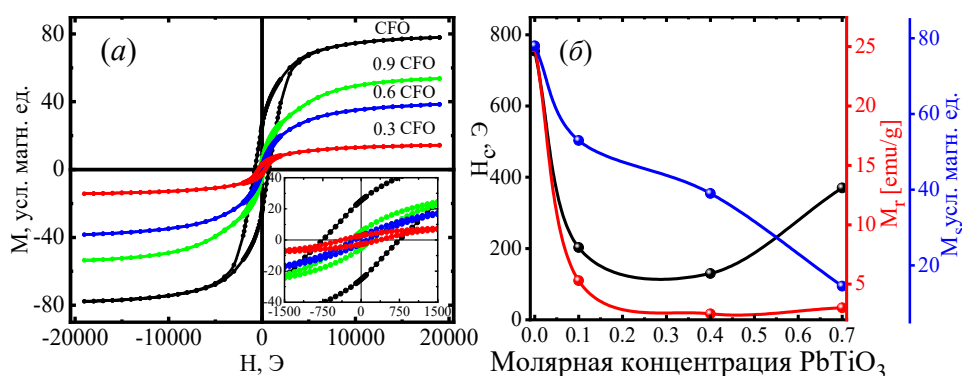


Рисунок 55 – Петли магнитного гистерезиса составов

CoFe_2O_4 , $0.9\text{CoFe}_2\text{O}_4-0.1\text{PbTiO}_3$, $0.6\text{CoFe}_2\text{O}_4-0.4\text{PbTiO}_3$ и $0.3\text{CoFe}_2\text{O}_4-0.7\text{PbTiO}_3$ (а)

и зависимость M_s , M_r и H_c от концентрации PbTiO_3 (б)

Поскольку магнитострикция CFO отрицательна, деформация сжатия должна уменьшать H_c . С другой стороны, с увеличением концентрации РТО уменьшается концентрация и CFO за счет образования гексаферрита свинца и твердых растворов. Поэтому, возможно, упорядочение магнитных моментов в таких составах затруднено, и по этой причине H_c растет. Ранее об аналогичном эффекте, характерном для $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$, сообщалось в [146,147].

Однако сложные составы $(1-x)\text{CFO}-x\text{PbTO}$ не аппроксимируются ранее приведенным выражением. Для наблюдения закона приближения намагниченности к насыщению $(1-x)\text{CFO}-x\text{PbTO}$ был введен параметр $d_m = 1 - M/M_s$

(дисперсия), который показывает насколько M отличается от истинного значения M_s (рисунок 56). Из него мы получаем значение корреляционного поля H_R .

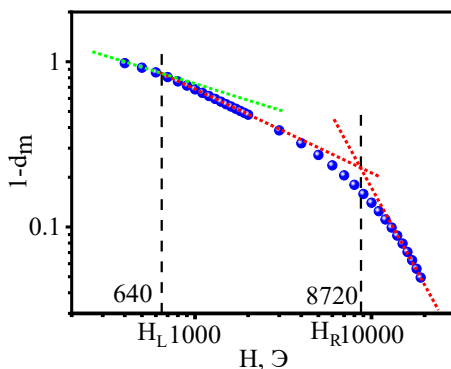


Рисунок 56 – Зависимость дисперсии намагниченности от H

Видно, что в окрестности H_R (корреляционное поле) происходит изменение характера намагниченности от H . Обменная энергия A вычислена согласно выражению

$$H_R = \frac{2A}{R_C^2 M_S} \quad (41)$$

Параметры, характеризующие макроскопические свойства $(1-x)\text{CFO}-x\text{PTO}$, приведены в таблице 18.

Таблица 18 – Зависимость стохастических параметров доменов CFO-PTO от концентрации PTO

Параметр	CFO	0,9CFO	0,6CFO	0,3CFO
$H_a, \text{Э}$	10353	10328	8429	8326
$M_s, \text{у.м.е/г}$	79,44	55,43	40,21	15,015
$\rho, \text{г/см}^3$	5,23	5,46	6,15	6,83
$K_{\text{эфф}}, \text{Дж/м}^3$	$2,15 \times 10^5$	$1,56 \times 10^5$	$1,04 \times 10^5$	$4,27 \times 10^4$

В неоднородных или многофазных магнитных материалах петля $M(H)$ является интегральной величиной, которая обусловлена вкладами отдельных

магнитных фаз. Поэтому важно использовать другие методы для выяснения этих вкладов. В последнее время широко используется для изучения свойств магнитных материалов и композитов метод FORC (First Order Reversal Curves), основанный на модели Прейзаха [148]. Модель Прейзаха описывает магнитный материал как сеть небольших, независимо действующих и параллельно соединенных, доменов. Магнитное поведение материала характеризуется комбинацией простых петель гистерезиса, известных как гистероны. Любая петля гистерезиса, содержащая несколько магнитных фаз, может быть представлена в виде набора гистеронов с различными функциями распределения Прейзаха, обозначаемыми как $P(H_a, H_b)$. Функция Прейзаха $P(H_a, H_b)$ зависит от поля переключения H_a (часто коэрцитивной силы в бистабильных петлях) и поля взаимодействия H_b (определяющего положение гистерона на диаграмме).

Диаграммы FORC могут выявить распределение коэрцитивных сил и магнитных взаимодействий в составах с различными магнитными фазами [149, 150, 151]. Поэтому они полезны для идентификации магнитных фаз. Кроме того, этот метод эффективен для исследования «внутренней» магнитной структуры однофазных составов [152]. В этом исследовании результаты измерений обрабатывались с помощью программы VARIFORC [153], а диаграмма FORC строилась с использованием следующих шагов:

1. Образец был намагничен до насыщения при поле насыщения H_s , приблизительно 17 кЭ.

2. Затем внешнее магнитное поле было уменьшено до обратимого поля $H_a = H_s - \Delta H \times n$, где ΔH варьировалось для каждой кривой, а n представляет собой номер кривой.

3. Наконец, магнитное поле было увеличено в обратном направлении до поля насыщения H_s .

Оптимальный шаг ΔH , используемый для смещения H_a , был определен для каждого состава и показан на каждом рисунке. На рисунке 57 (a) показан один шаг кривой FORC, тогда как на рисунках 57 (a', b', в', г') и 58 (a', б', в', г') отображены

100 кривых FORC для каждого состава. Следующий шаг включал преобразование координат из H_a и H_b в $H_c = (H_b - H_a)/2$ и $H_u = (H_b + H_a)/2$. Это преобразование координат было первоначально разработано Mayergoyz [154]. Распределение FORC представлено как смешанная вторая производная намагниченности:

$$\rho(H_u, H_c) = -\partial^2 M(H_u, H_c) / \partial H_u \partial H_c, \quad (42)$$

где H_u представляет распределение полей взаимодействия внутри спиновых ансамблей, а H_c представляет распределение полей переключения в локальных областях намагничивания. На рисунках 57 (a - z и a' - z') и 58 (a - z и a' - z') изображены классические петли гистерезиса и кривые FORC для четырех концентраций, как до, так и после наноструктурирования. Двумерные карты распределения диаграмм FORC для тех же составов показаны на рисунках 57 (a'' - z'') и 58 (a'' - z''). Макродомен CoFe_2O_4 (как показано на рисунке 57 (a'')) характеризуется диаграммой FORC с полем переключения $H_c = 1,05$ кЭ и полем взаимодействия $H_u = \pm 0,6$ кЭ, которая демонстрирует два горба, симметрично расположенных относительно нулевой линии. Такое распределение горбов указывает на наличие магнитостатических взаимодействий. Для макродомена $0.8\text{CoFe}_2\text{O}_4-0.2\text{PbTiO}_3$ (как показано на рисунке 57 (c'')) наблюдается вытянутая область вдоль $H_u = \pm 0,8$ кЭ с центром горба при $H_c = 1.05$ кЭ. Примечательно, что при $x = 0,2$ происходит образование гексаферрита PFO, в результате чего образец содержит по крайней мере три фазы. Две из этих фаз проявляют магнитные свойства, а третья фаза является сегнетоэлектриком РТО. Однако из-за малого количества PFO при $x = 0.2$ и наличия ионов Fe^{3+} в двух фазах четкого разделения этих фаз на диаграммах FORC не наблюдается. Однако контур диаграммы FORC показывает немного большую дисперсию H_c , что указывает на появление второй магнитной фазы с более низким коэрцитивным полем, чем у CFO. Наблюдаемое увеличение H_c (с центром примерно в 5 кЭ) из-за наноструктурирования, как показано на рисунке 57 (b'' , z''), можно отнести к дисперсионным и размерным эффектам, наблюдаемым при механической активации ферромагнитных композиций между наковальнями Бриджмена

[155,156]. Большая дисперсия коэрцитивных полей, вероятно, обусловлена двумя факторами: 1) дефектной структурой частиц мезоскопического масштаба, которая препятствует движению доменных стенок и вращению векторов магнитного момента; 2) образованием невзаимодействующих однодоменных частиц во время механической активации. Влияние напряжений и размера зерна на параметры гистерезиса и неоднозначность их результатов обсуждались ранее в [157, 158]. Поведение невзаимодействующих однодоменных частиц в диаграммах FORC можно понять с помощью модели Прейзаха-Нееля [159]. Характерной особенностью наноструктурированных образцов, полученных в результате механической активации, является наличие отрицательных долин в диапазоне полей $H_c = 2 - 8$ кЭ (как видно на рисунках 57 (δ'' , z'') и 58 (δ'' , z'')). Согласно [151], эта отрицательная область соответствует FORC с обратимым полем H_r , близким к коэрцитивной силе H_c , где H_b немного больше H_a . В этой области $\partial M / \partial H_b$ уменьшается с уменьшением H_a , что приводит к отрицательному значению $\rho(H_a, H_b)$. Наноструктурирование CFO механическим усилием привело к увеличению площади петли гистерезиса (рисунок 57 (δ'')) и формированию диаграммы FORC с интенсивным горизонтальным гребнем с центром при $H_c = 4,75$ кЭ. Вдоль оси поля взаимодействия H_u центр гребня смещен вниз, но остается выше своего положения до механической активации. Эта диаграмма FORC соответствует наноструктурированной многодоменной структуре. Однако кристаллическая структура после механической активации характеризуется механическими напряжениями, вызванными структурными дефектами, образующимися в ходе процесса. Для каждой магнитной фазы существует критический размер частиц, при котором образование магнитных доменов становится энергетически невыгодным, в результате чего частицы становятся однодоменными. В этом состоянии изменения намагниченности происходят за счет когерентного вращения спинов, что приводит к увеличению коэрцитивной силы. Сравнительный анализ размера частиц D и магнитных измерений показывает, что

уменьшение D приводит к увеличению коэрцитивного поля H_c . Кроме того, дефекты способствуют росту H_c .

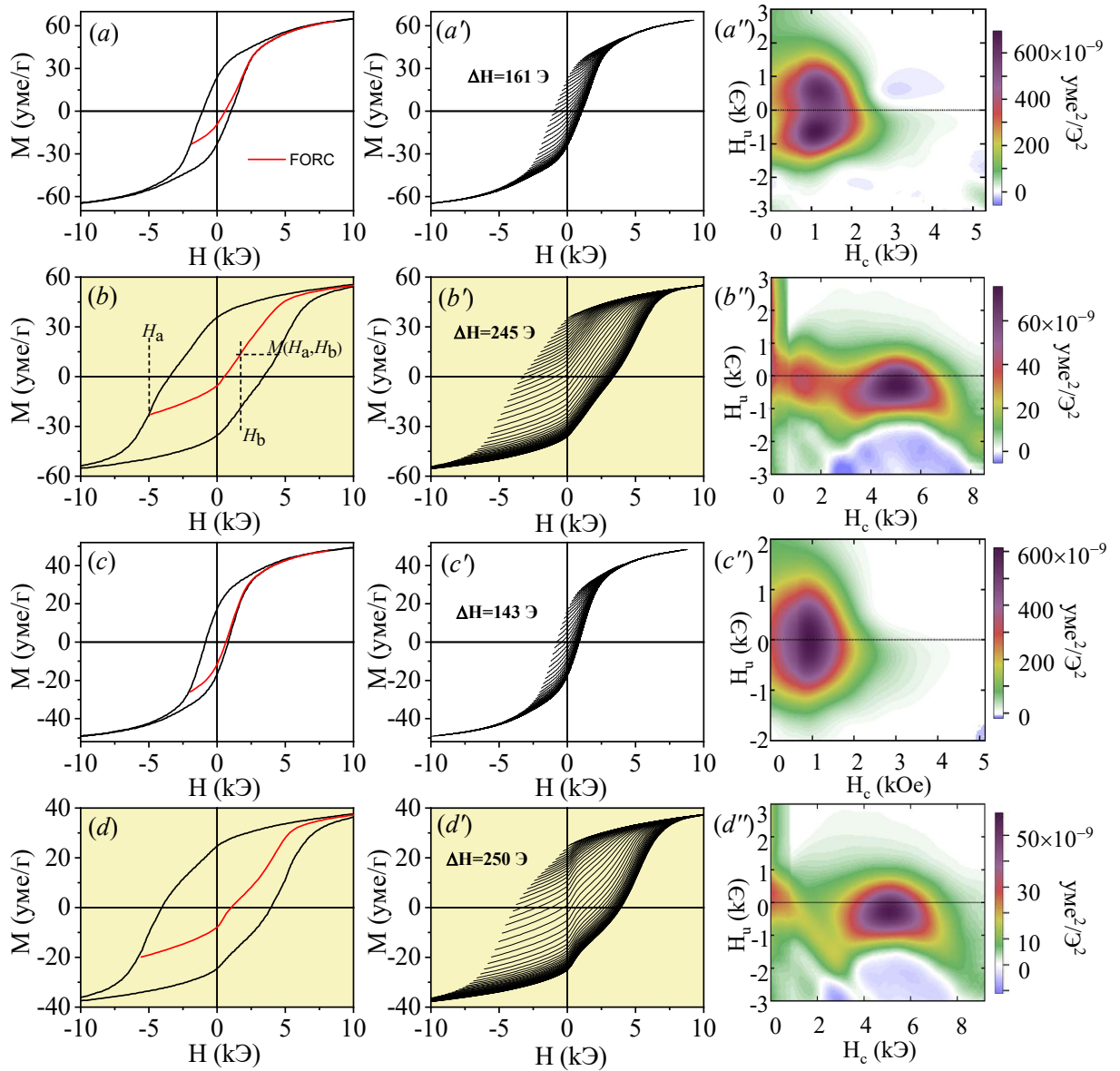


Рисунок 57 - Петли гистерезиса, диаграммы FORC и двумерные карты распределения для разных концентраций $(1-x)\text{CFO}-x\text{PTO}$:

(a), (a'), (a'') $x = 0.0$; (б), (б'), (б'') $x = 0.0$, 1 ГПа;

(в), (в'), (в'') $x = 0.2$; (г), (г'), (г'') $x = 0.2$, 1 ГПа

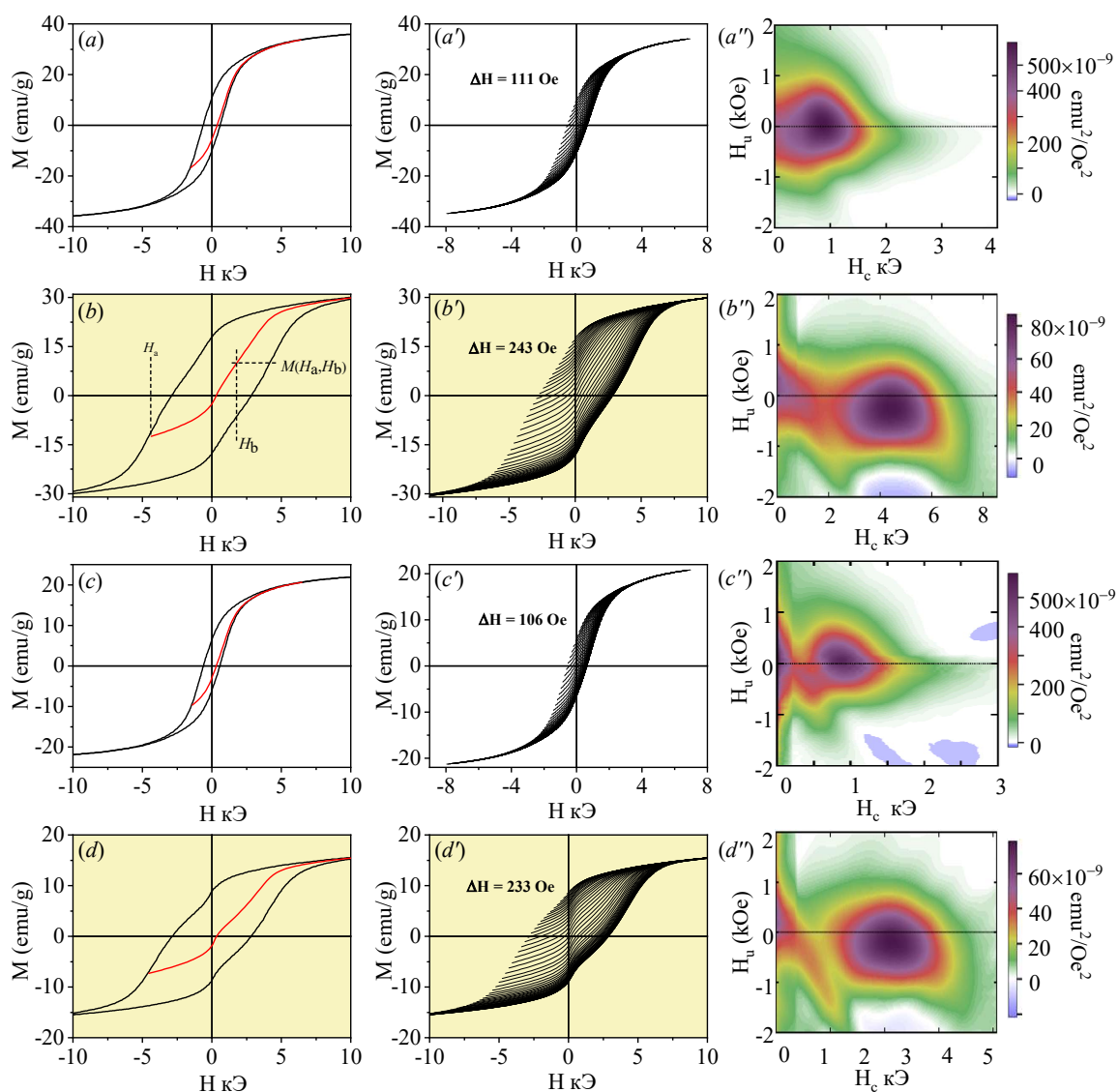


Рисунок 58 – Петли гистерезиса, диаграммы FORC и двумерные карты распределения для разных концентраций $(1-x)\text{CFO}-x\text{PTO}$:

$(a), (a'), (a'')$ $x = 0.4$; $(b), (b'), (b'')$ $x = 0.4, 1 \text{ ГПа}$;

$(c), (c'), (c'')$ $x = 0.6$; $(d), (d'), (d'')$ $x = 0.6, 1 \text{ ГПа}$

На основе экспериментальных результатов, полученных выше, сформулировано **второе** научное положение, выносимое на защиту:

Рассеяние носителей заряда на аморфных границах зерен наноструктурированных CoFe_2O_4 и композитов $(1-x)\text{CoFe}_2\text{O}_4-x\text{PbTiO}_3$ с концентрацией $x > 0.2$ обуславливает рост реальной части импеданса $\rho'(\omega)$ и сдвиг максимума мнимой части импеданса $\rho''(\omega)$ в область низких частот (10-100 Гц) из-за того, что

сопротивление межзеренных границ R_{gb} превышает сопротивление объема зерен R_b .

4.6 Выводы 4 главы

1. С ростом концентрации PbTiO_3 происходит уменьшение степени размытия фазового перехода, подавление релаксационного поведения $\varepsilon'(T)$ твердых растворов $(1-x)\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x(\text{PbTiO}_3)$, и на зависимости $\varepsilon'(T)$ появляется дополнительный максимум, соответствующий тетрагональной фазе.
2. Значения постоянной Кюри-Вейсса C_{c-w} твердых растворов $(1-x)\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x(\text{PbTiO}_3)$ уменьшается, а T_m-T_{c-w} увеличивается монотонно с увеличением концентрации РТО.
3. На зависимости $\varepsilon'(T)$ $(1-x)\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x(\text{PbTiO}_3)$ наблюдаются две аномалии, обусловленные сосуществованием фаз.
4. С ростом концентрации PbTiO_3 в $(1-x)\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3-x(\text{PbTiO}_3)$ происходит подавление первого максимума и релаксационного поведения $\varepsilon'(T)$, увеличение второго максимума.
5. Для $\varepsilon'(T)$ составов $(1-x)\text{CoFe}_2\text{O}_4-x\text{PbTiO}_3$ характерно наличие двух температурных областей: первая представляет собой область с явно выраженным релаксационным поведением Максвелл-Вагнеровской поляризации.
6. Выше 400°C наблюдается характерное для ферритов резкое уменьшение высокочастотных ветвей $\varepsilon'(T)$, что обусловлено их высокой проводимостью. Низкочастотной зависимости $\varepsilon'(T)$ характерно слабовыраженное релаксорное поведение, которое связано со структурными изменениями, обусловленными магнитным фазовым переходом второго рода, наблюдаемым в гексаферрите свинца в окрестности $\sim 430^\circ\text{C}$.
7. Диаграммам Коула-Коула $M''(M')$ составов $(1-x)\text{CoFe}_2\text{O}_4-x\text{PbTiO}_3$ характерно наличие нескольких дуг: маленькие дуги на низких частотах связаны со вкладом границ зерен, а вторые и последующие большие дуги обусловлены вкладом объемов зерен различных фаз.

8. На температурных зависимостях электропроводности $(1-x)\text{PbMn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ выделяются две области. Первая низкотемпературная область является частотно-зависимой, и в ее основе лежит механизм электропроводности на переменном токе и примесная электропроводность. Во второй области, преобладает проводимость на постоянном токе, которая начинается с температуры слияния ветвей переменной составляющей.

9. На температурных зависимостях электропроводности по постоянному току составов $(1-x)\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3-x(\text{PbTiO}_3)$ выделяются две области, из которых низкотемпературная область соответствует примесной проводимости, а высокотемпературная область – собственной проводимости.

10. Знак коэффициента магнитоэлектрического эффекта образцов $(1-x)\text{PMnT}-x\text{PTO}$ зависит от частоты и величины магнитного поля.

11. Коэффициент $MD(B)$ CoFe_2O_4 имеет отрицательное значение, обусловленное отрицательной магнитострикцией, характерной для CoFe_2O_4 .

12. Используя закон приближения намагниченности к насыщению, изучены концентрационные зависимости основных параметров случайных магнитных доменов составов $(1-x)\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x(\text{PbTiO}_3)$, $(1-x)\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3-x(\text{PbTiO}_3)$ и CoFe_2O_4 , и обнаружено, что зависимости параметров имеют немонотонное поведение, обусловленное неоднородностью составов, а значит и неодинаковой магнитной анизотропией.

Глава 5 Динамика кристаллической решетки $(1-x)\text{PbMn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$, $(1-x)\text{PbMn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ и $(1-x)\text{CoFe}_2\text{O}_4-x\text{PbTiO}_3$

5.1 Оптическое поглощение и ширина запрещенной зоны $(1-x)\text{PbMn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$, $(1-x)\text{PbMn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ и $(1-x)\text{CoFe}_2\text{O}_4-x\text{PbTiO}_3$

Как известно, модифицирование сегнетоэлектриков и сегнетомагнетиков чужеродными элементами или другими соединениями приводит к изменениям не только структуры, диэлектрических и магнитных свойств, но и динамических свойств кристаллической решетки [160]. Поэтому представляло интерес исследование фундаментального края оптического поглощения и установление корреляции между E_g и концентрацией x компонентов $(1-x)\text{PbMn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$, $(1-x)\text{PbMn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ и $(1-x)\text{CoFe}_2\text{O}_4-x\text{PbTiO}_3$ до и после наноструктурирования. Из данных о спектральных зависимостях коэффициента отражения $R(\lambda)$ составов $(1-x)\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x(\text{PbTiO}_3)$, $(1-x)\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3-x(\text{PbTiO}_3)$ и $(1-x)\text{CoFe}_2\text{O}_4-x(\text{PbTiO}_3)$ (рисунки 59-61) нами была вычислена функция Кубелка-Мунка, которая пропорциональна отношению коэффициента поглощения α к коэффициенту рассеяния s бесконечно толстого непрозрачного образца [161].

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{\alpha}{s} \quad (43)$$

Для вычисления E_g можно использовать уравнение Таука:

$$(h\nu\alpha)^{1/n} = A(h\nu - E_g), \quad (44)$$

где h – постоянная Планка;

ν – частота колебаний;

α – коэффициент поглощения;

A – коэффициент пропорциональности. Для прямых разрешенных переходов $n = 1/2$. На вертикальной оси откладывается $F(R_\infty)$, которая пропорциональна α . В уравнении Таука A заменяется на $F(R_\infty)$.

Таким образом, рабочая формула имеет вид:

$$(hvF(R_\infty))^2 = A(hv - E_g) \quad (45)$$

Далее, используя функцию Кубелка-Мунка $(hvF(R_\infty))^2$, нами были построены зависимости $(E^*F(R))^2$ как функции от hv . Методика определения E_g была одинакова для всех составов. На рисунке 63 приведены графики зависимости коэффициента поглощения составов $(1-x)\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x(\text{PbTiO}_3)$ в единицах функции Кубелка-Мунка от длины волны соответствующих функций $(E^*F(R))^2$ и от энергии E .

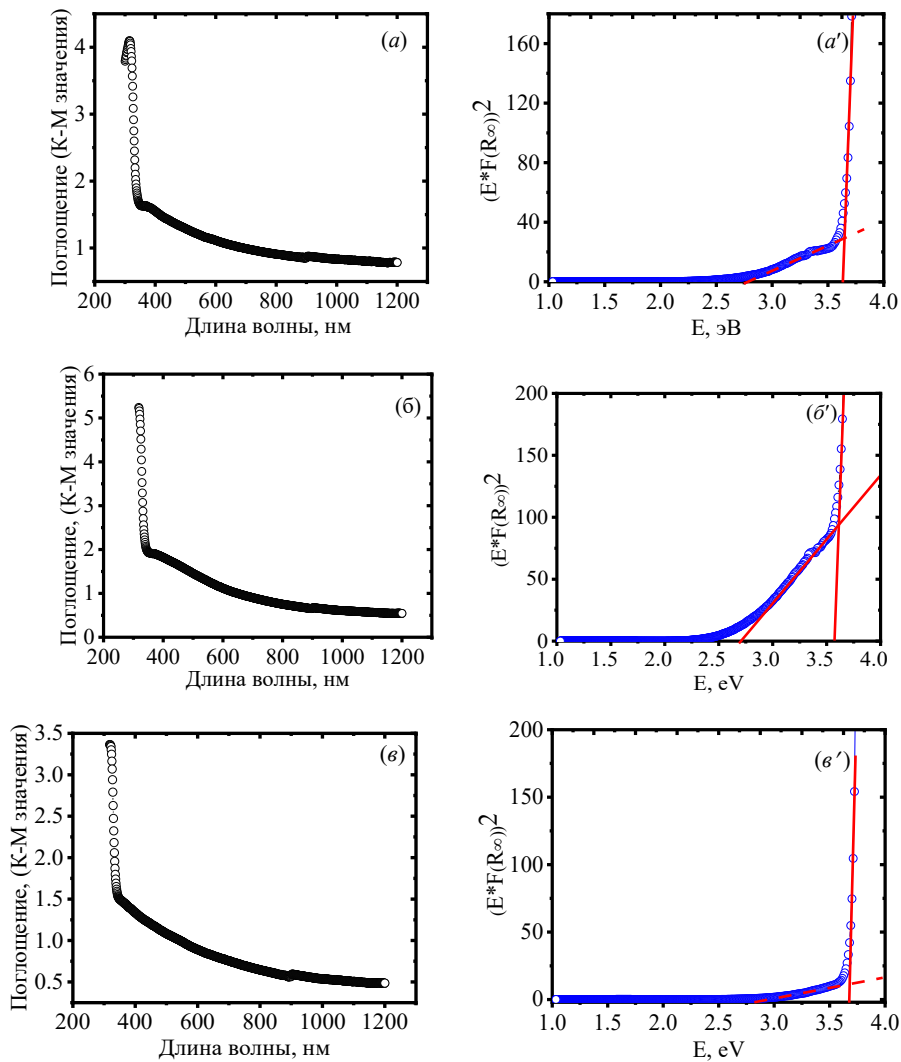


Рисунок 59 – Графики зависимости коэффициента поглощения составов $(1-x)\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x(\text{PbTiO}_3)$ в единицах функции Кубелка-Мунка от длины волны для различных концентраций x : $x = 0$ (а), $x = 0.1$ (б), $x = 0.15$ (е) и соответствующих функций $(E^*F(R))^2$ от энергии E (а', б', е')

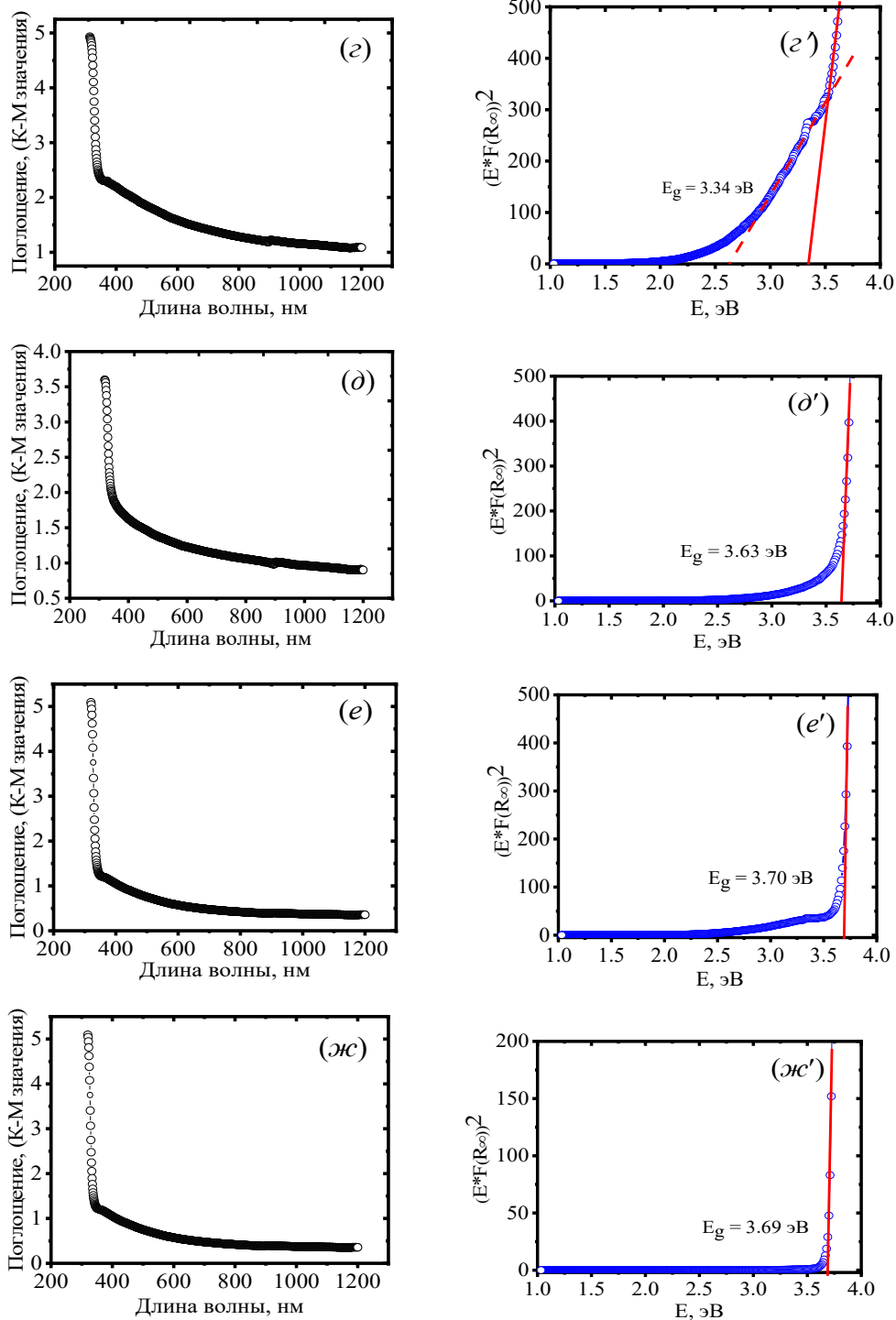


Рисунок 59 (продолжение) – Графики зависимости коэффициента поглощения $(1-x)\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ в единицах функции Кубелка-Мунка от длины волны для различных концентраций PbTiO_3 : $x = 0.25$ (a); $x = 0.3$ (b); $x = 0.35$ (e), $x = 0.4$ (ж) и соответствующих функций $(E \cdot F(R_\infty))^2$ от энергии E (a', б', e', ж')

В таблице 19 приведены результаты, полученные из выше приведенных графиков оптического поглощения $(1-x)\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$.

Таблица 19 – Значения энергий локальных уровней $(1-x)\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x(\text{PbTiO}_3)$ в зависимости от концентрации PbTiO_3

Концентрация PbTiO_3 , мол %	0	0.1	0.15	0.2	0.25	0.3	0.35	0.4
Значение энергии, эВ	3.63; 2.79	3.57; 2.70	3.67; 2.95	3.10	3.33; 2.62	3.64	3.68; 2.42	3.68

На рисунке 60 приведены графики зависимости коэффициента поглощения наноструктурированных под давлением 1 ГПа твердых растворов $(1-x)\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x(\text{PbTiO}_3)$ из области морфотропного фазового перехода и соответствующих функций $(E^*F(R))^2$ от энергии.

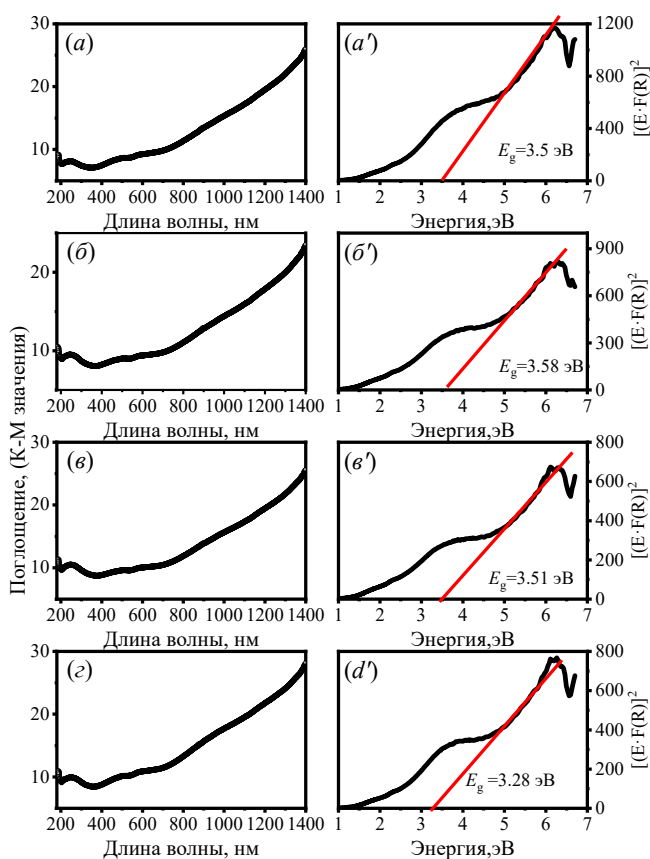


Рисунок 60 – Графики зависимости коэффициента поглощения наноструктурированного $(1-x)\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x(\text{PbTiO}_3)$ в единицах функции Кубелка-Мунка от длины волны: $x = 0.15$ (а), $x = 0.2$ (б), $x = 0.25$ (в), $x = 0.3$ (г) и соответствующих функций $(E^*F(R))^2$ от энергии (а', б', в', г')

Далее на рисунке б1 приведены аналогичные зависимости неактивированных составов $(1-x)\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3-x(\text{PbTiO}_3)$.

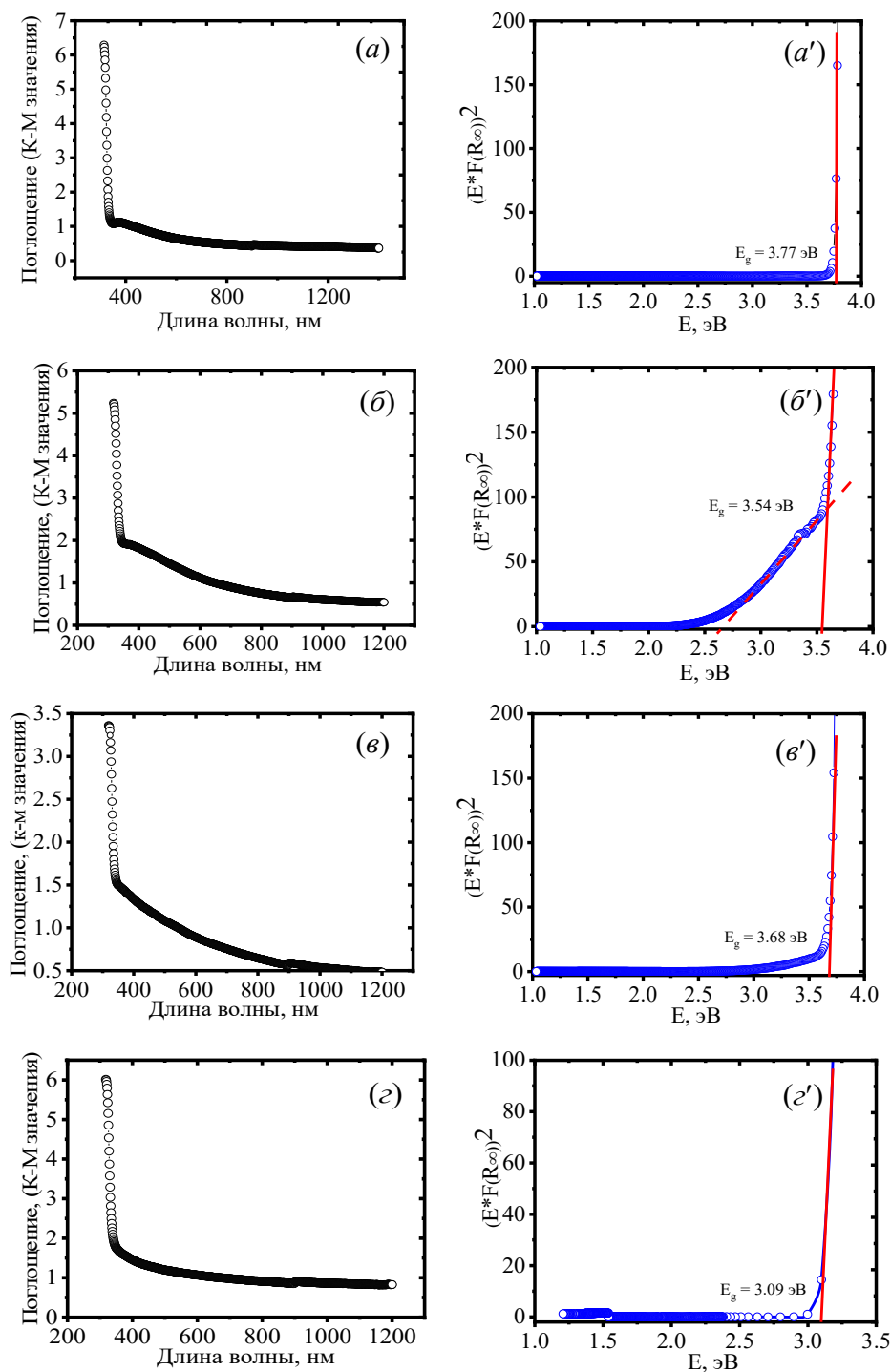


Рисунок б1 – Графики зависимости коэффициента поглощения $(1-x)\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3-x(\text{PbTiO}_3)$ в единицах функции Кубелка-Мунка от длины волны для различных концентраций PbTiO_3 : $x = 0$ (a), $x = 0.1$ (б), $x = 0.15$ (в), $x = 0.2$ (z) и соответствующей функции $(E \cdot F(R))^2$ от энергии E (a', б', в', z')

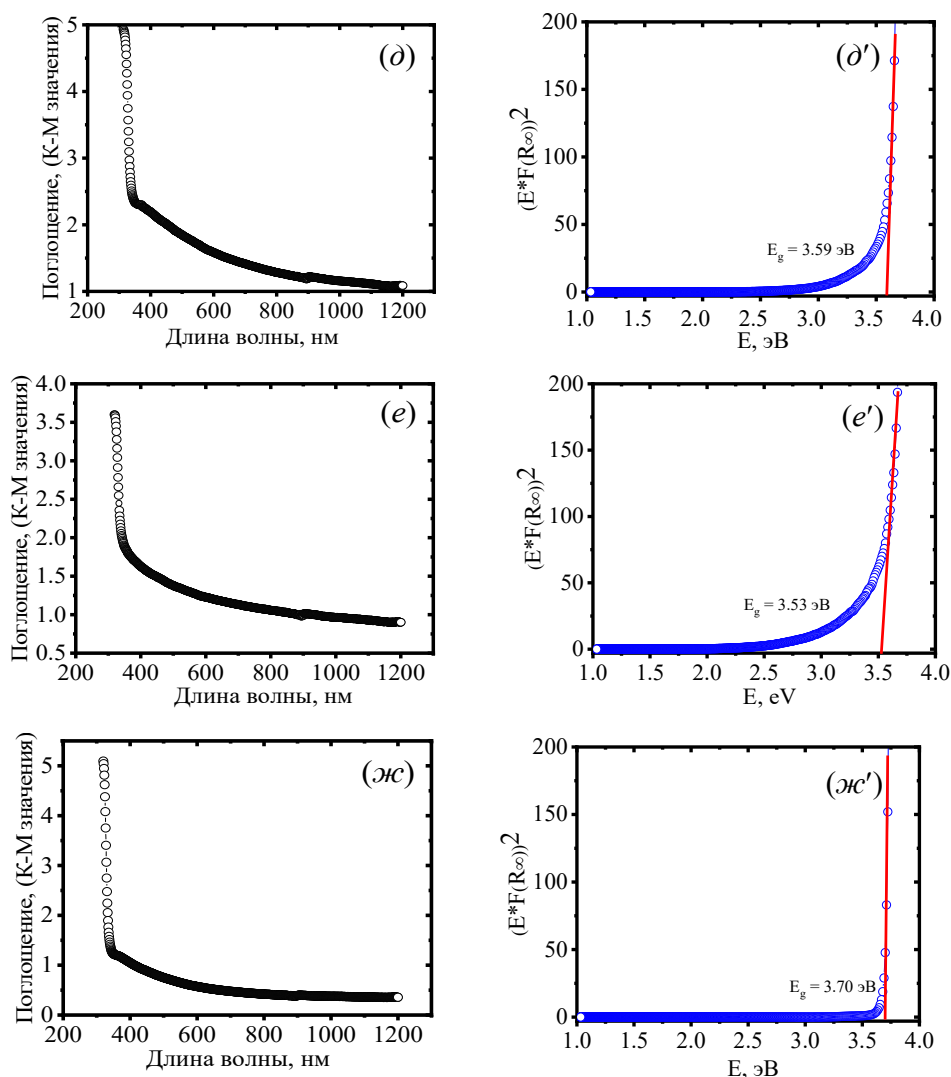


Рисунок 61 (продолжение) – Графики зависимости коэффициента поглощения $(1-x)\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3-x(\text{PbTiO}_3)$ в единицах функции Кубелка-Мунка от длины волны для различных x : $x = 0.20$ (д), $x = 0.25$ (е), $x = 0.4$ (ж) и соответствующих функций $(E * F(R))^2$ от энергии (д', е', ж')

Значения энергий E_i , полученных из графиков, приведены в таблице 20.

Таблица 20 – Значения энергетических уровней $(1-x)\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3-x(\text{PbTiO}_3)$

Концентрация PbTiO ₃ , мол %	0	0.1	0.15	0.2	0.25	0.3	0.4
Значение энергии, эВ	3.77	3.54 2.62	3.68	3.10	3.59	3.53	3.70

Здесь минимальное значение E_g , равное 3.10 эВ, имеет состав $0.8\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3-0.2(\text{PbTiO}_3)$. Помимо значений энергий, соответствующих E_g , наблюдаются и другие значения локальных энергетических уровней, обусловленных, по всей видимости, примесными фазами. Следует отметить, что фаза PbTa_2O_6 , обнаруженная нами при расшифровке дифрактограммы $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ и индцированная как пирохлор, представляет собой по данным [162,163] хорошо изученный сегнетоэлектрический состав ромбической сингонии с параметрами $a = 17.680 \pm 0.001 \text{ \AA}$, $b = 17.720 \pm 0.001 \text{ \AA}$, $c = 7.754 \pm 0.001 \text{ \AA}$. Широкозонные составы $(1-x)\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3-x(\text{PbTiO}_3)$ с концентрацией $x = 0.25$ и выше могут быть использованы в качестве конденсаторных сегнетоматериалов.

Далее рассмотрим зависимость оптического поглощения наноструктурированного $(1-x)\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3-x(\text{PbTiO}_3)$ от концентрации x . На рисунке 62 приведены графики зависимости функций $(E^*F(R))^2$ от энергии.

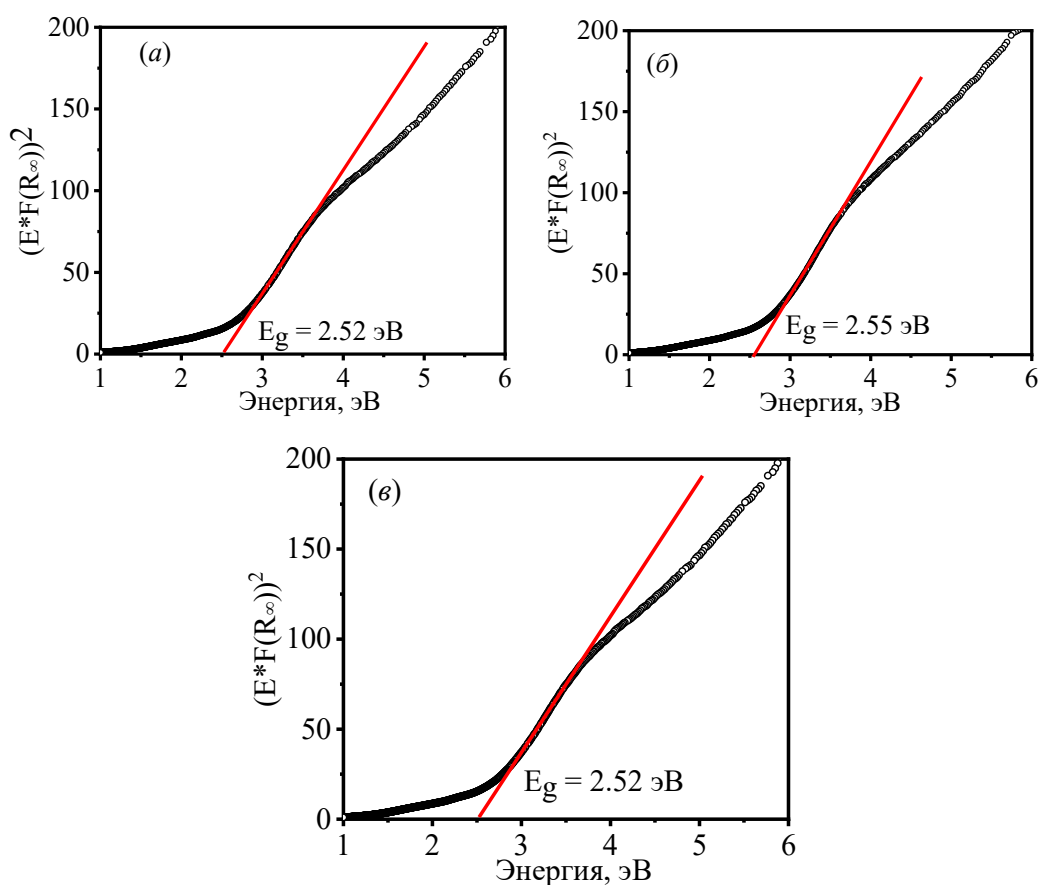


Рисунок 62 – Графики зависимости функций $(E^*F(R))^2$ от энергии наноструктурированных $(1-x)\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3-x(\text{PbTiO}_3)$: (а) $x = 0$, (б) $x = 0.2$, (в) $x = 0.25$

Ширина запрещенной зоны CFO, как и у других составов, является величиной, зависящей от многих факторов. В разных литературных источниках встречаются разные значения E_g . Например, в [164] наночастицы CFO, синтезированные традиционным методом нагрева, имеют ширину запрещенной зоны $E_g = 2.06$ эВ, а полученные методом микроволнового нагрева, – $E_g = 1.87$ эВ. По другим данным [165], эпитаксиальные тонкие пленки CFO имеют ширину запрещенной зоны $E_g = 2,7$ эВ. В этом же источнике указывается на встречающийся в литературе разброс E_g , который составляет интервал $0.11 - 2.6$ эВ. Для наноструктурированных образцов $(1-x)\text{CoFe}_2\text{O}_4-x\text{PbTiO}_3$ графики $(E^*F(R))^2 = f(E)$ приведены на рисунках 63 ($a', b', в', г'$). У наших составов после наноструктурирования E_g увеличивается, и разброс E_g заключен в интервале $1.40 - 1.46$ эВ (рисунки 63 ($a-г$)).

Теперь проанализируем причину изменения E_g составов. Прежде всего, составы являются гетерофазными объектами, у которых концентрация фаз изменяется с изменением x . Разные с химической точки зрения фазы обладают определенной пространственной группой симметрии и соответствующими параметрами элементарные ячейки кристаллической решетки. Сопряжение между границами таких фаз в поликристаллах некогерентно, а границы кристаллитов представляют собой дислокационные сетки. В области дислокации ширина запрещенной зоны изменяется: увеличивается со стороны напряжений растяжения и уменьшается со стороны сжатия [166]. Растяжение и сжатие решетки изменяют положение верхнего края E_v валентной зоны и нижнего края E_c зоны проводимости [167]. После наноструктурирования и последующего спекания керамики также сохраняется в составах часть дислокаций. Поэтому рассуждения, приведенные в [166], справедливы и для наноструктурированных составов.

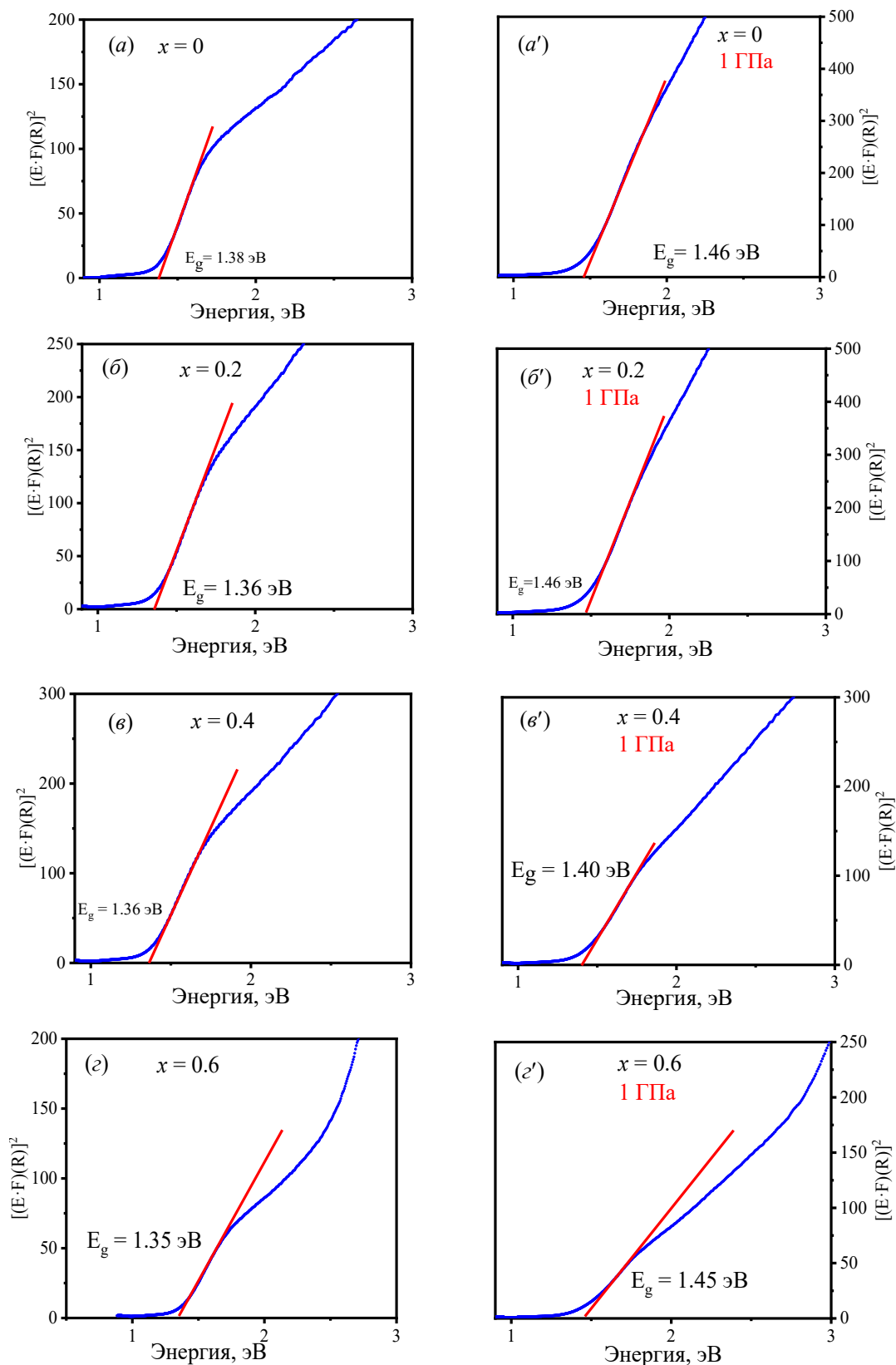


Рисунок 63 – Зависимость функции $(E \cdot F(R_\infty))^2$ от энергии составов $(1-x)\text{CoFe}_2\text{O}_4-x\text{PbTiO}_3$: до (а,б,в,г) и после (а',б',в',г') наноструктурирования под давлением 1 ГПа

5.2 Инфракрасные колебательные спектры составов $(1-x)\text{PbMn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$, $(1-x)\text{PbMn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ и $(1-x)\text{CoFe}_2\text{O}_4-x\text{PbTiO}_3$

Фурье ИК-спектры $(1-x)\text{PbMn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ были измерены в изотермическом режиме пропускания, и они демонстрируют широкую сложную полосу в интервале $750 - 450 \text{ см}^{-1}$, форма которой сохранялась независимо от предполагаемой фазы (тетрагональной или ромбоэдрической) образцов. Это показано на рисунке 64 (а) для случая $0.8\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.2\text{PbTiO}_3$. Симметрия классического кубического перовскита ABO_3 подразумевает, что октаэдр VO_6 представляет четыре различных ИК активных режима колебаний: высокочастотное растяжение ν_1 , низкочастотное кручение ν_2 , изгиб ν_3 и $A - (\text{BO}_3)$ колебание ν_4 [168]. Спектральный профиль оксидов $\text{AB}'_x\text{V}_1''-x\text{O}_3$ также включает колебания $V' - V''$ (характерные только для упорядоченной структуры) [169]. В зависимости от фазы он может содержать 14 (тетрагональных) или 16 (ромбоэдрических) ИК активных мод для перовскитов $\text{AB}'_x\text{V}_1''-x\text{O}_3$. Беспорядок в В-позиции приводит к двухкратному уменьшению этих чисел. Среди них в измеренном спектральном интервале можно наблюдать только моды растяжения $\nu_1 - (\text{B} - \text{O})$ (рисунок 64 (а)). Арайджо и др. в [19] продемонстрировали, что в системе $(1-x)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ такая сложная полоса может быть разумным образом разложена на три колебательные компоненты, наблюдаемые при 677 , 624 и 530 см^{-1} (при 300 K), которые представляют собой $\nu_1 - (\text{Mg} - \text{O})$, $\nu_1 - (\text{Ti} - \text{O})$ и $\nu_1 - (\text{Nb} - \text{O})$ моды растяжения соответственно. Для разложения спектров мы использовали функцию Гаусса. Используя тот же подход, три подходящих компонента на рисунке 66(а) обозначены как (I) около 681 см^{-1} , (II) при 593 см^{-1} и (III) при 508 см^{-1} (для $0.8\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.2\text{PbTiO}_3$) и были использованы для деконволюции нормированной спектральной полосы для всех образцов.

На рисунке 64 (а) приведен ИК-спектр макроскопического состава $0.8\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.2\text{PbTiO}_3$, а на рисунке 64 (б) – три компоненты ИК-спектров семи составов. Согласно литературным данным [169–171], компоненты можно

условно отнести к модам растяжения $\nu_1 - (\text{Mn} - \text{O})$, $\nu_1 - (\text{Ti} - \text{O})$ и $\nu_1 - (\text{Nb} - \text{O})$. Положения пиков были нанесены на график как функция x на рисунке 64 (б), где разбросанные символы были объединены с кривыми В-сплайна. Устойчивый тренд всех трех линий выглядит слегка возмущенным в области ОМП. Здесь мы ограничились приведением аппроксимации только для $0.8\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.2\text{PbTiO}_3$, так как по форме спектры остальных образцов не сильно отличались от приведенного.

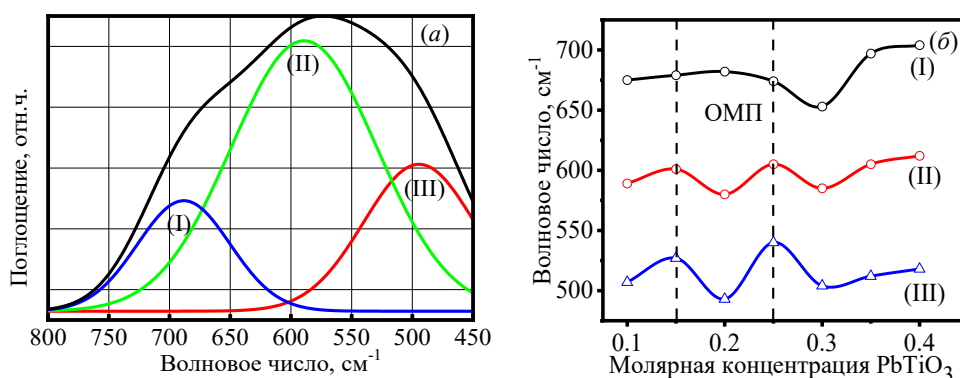


Рисунок 64 – ИК-Фурье спектр образца $0.8\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.2\text{PbTiO}_3$ и аппроксимация в виде компонентов I, II и III (а). Положение трех компонентов ИК-спектров твердых растворов $(1-x)\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x(\text{PbTiO}_3)$ как функция молярной концентрации PbTiO_3 (б)

Далее на рисунке 65 представлены результаты гауссовского разложения ИК-спектров четырех составов $(1-x)\text{PbMn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$, наноструктурированных под давлением 1 ГПа. Соответствующие графики зависимостей трех компонентов спектров ИК от молярной концентрации приведены на рисунке 66. Как видно из рисунка 66, после наноструктурирования значения всех колебательных мод значительно уменьшаются. Так как ИК-спектры были получены от наноструктурированных методом механического силового воздействия порошков, механические напряжения и атомы на поверхности наноструктур с разорванными связями вносят вклад в подавление амплитуд колебательных мод. Для концентрации $x = 0.25$ нам удалось разложить спектр только на две компоненты. Как видно из рисунка 66, отсутствует мода, соответствующая связи $\text{Mn} - \text{O}$.

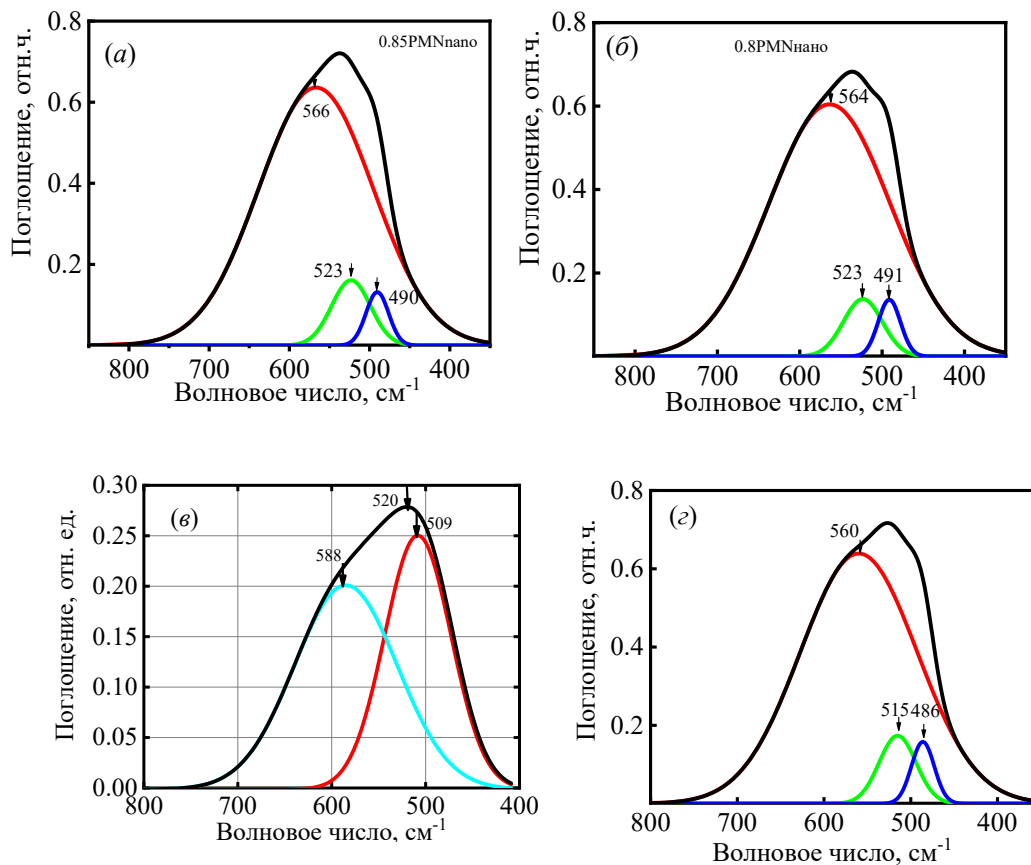


Рисунок 65 – ИК-спектры наноструктурированных составов $(1-x)\text{PbMn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$: (a) $x = 0.15$, (б) $x = 0.2$, (е) $x = 0.25$, (z) $x = 0.3$

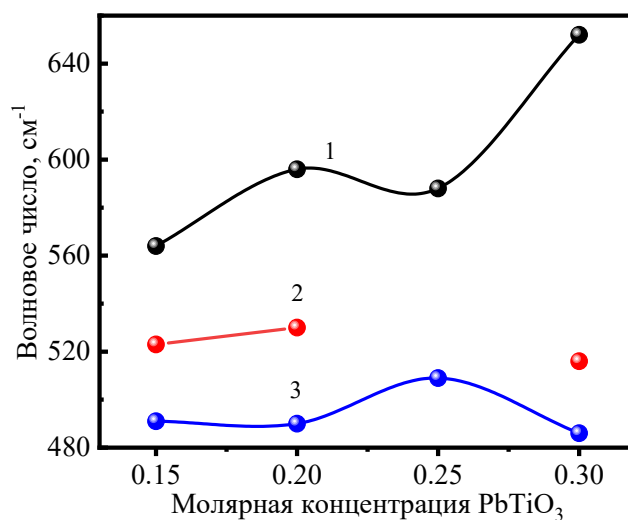


Рисунок 66 – Положение трех компонентов ИК-спектров твердых растворов $(1-x)\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x(\text{PbTiO}_3)$ как функция молярной концентрации PbTiO₃

Далее на рисунке 67 представлены результаты разложения ИК-спектров составов $(1-x)(\text{Mn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$, а на рисунке 68 – зависимость волнового числа от x .

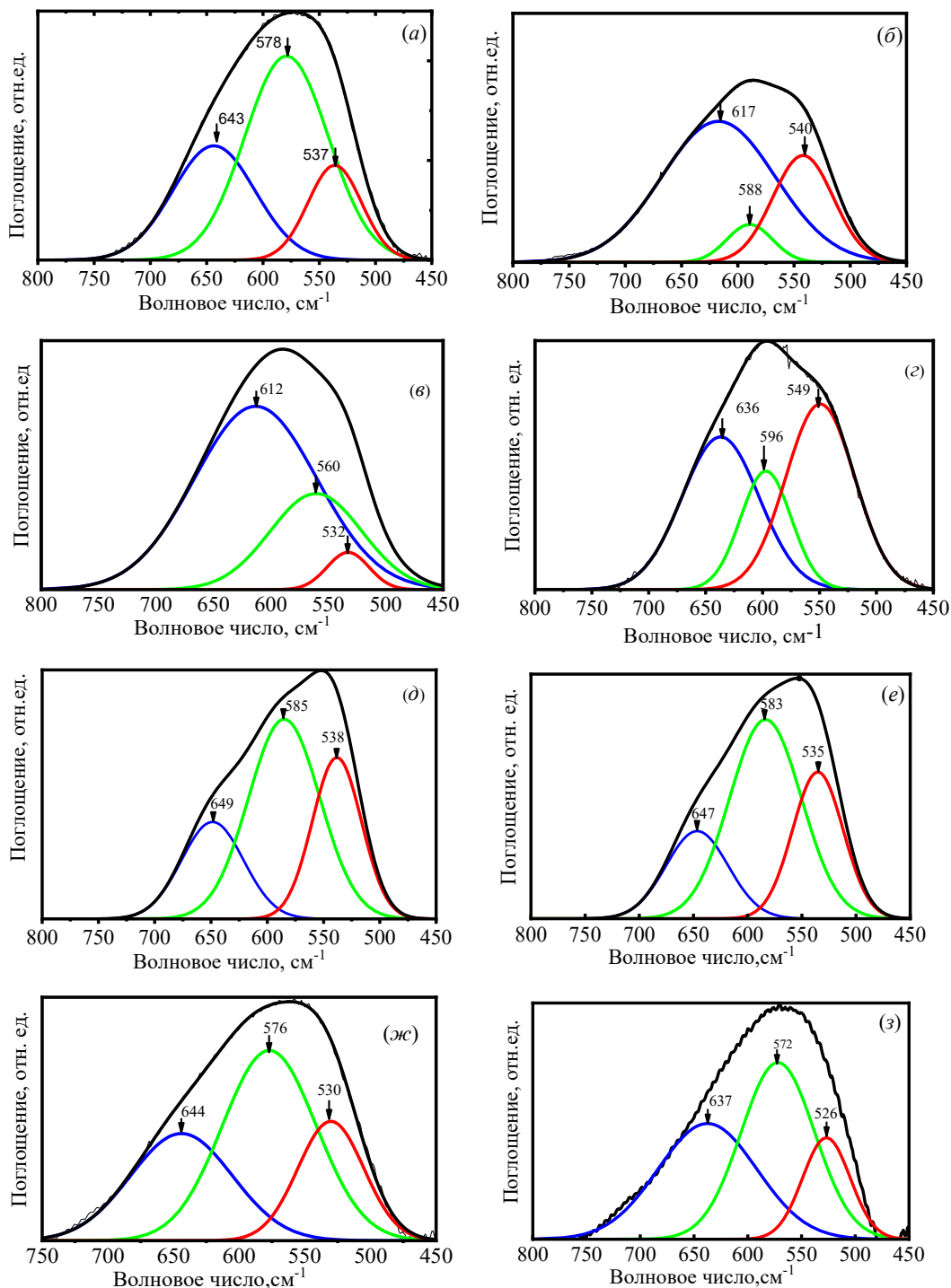


Рисунок 67 – ИК-спектры образцов $(1-x)(\text{Mn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$: (а) $x = 0.2$, (б) $x = 0.3$, (в) $x = 0.4$, (г) $x = 0.5$, (д) $x = 0.6$, (е) $x = 0.7$, (ж) $x = 0.8$, (з) $x = 0.9$

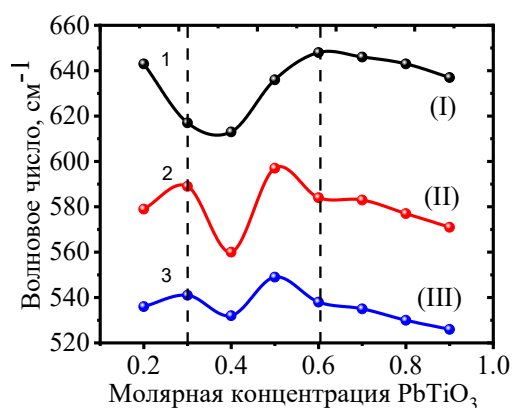


Рисунок 68 – Зависимость волнового числа от концентрации PbTiO_3 образцов $(1-x)(\text{Mn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$

Здесь также компоненты можно условно отнести к модам растяжения $\nu_1 - (\text{Mn} - \text{O})$, $\nu_1 - (\text{Ti} - \text{O})$ и $\nu_1 - (\text{Ta} - \text{O})$. Как видно из рисунка 68, характер изменения мод сильно зависит от концентрации PbTiO_3 .

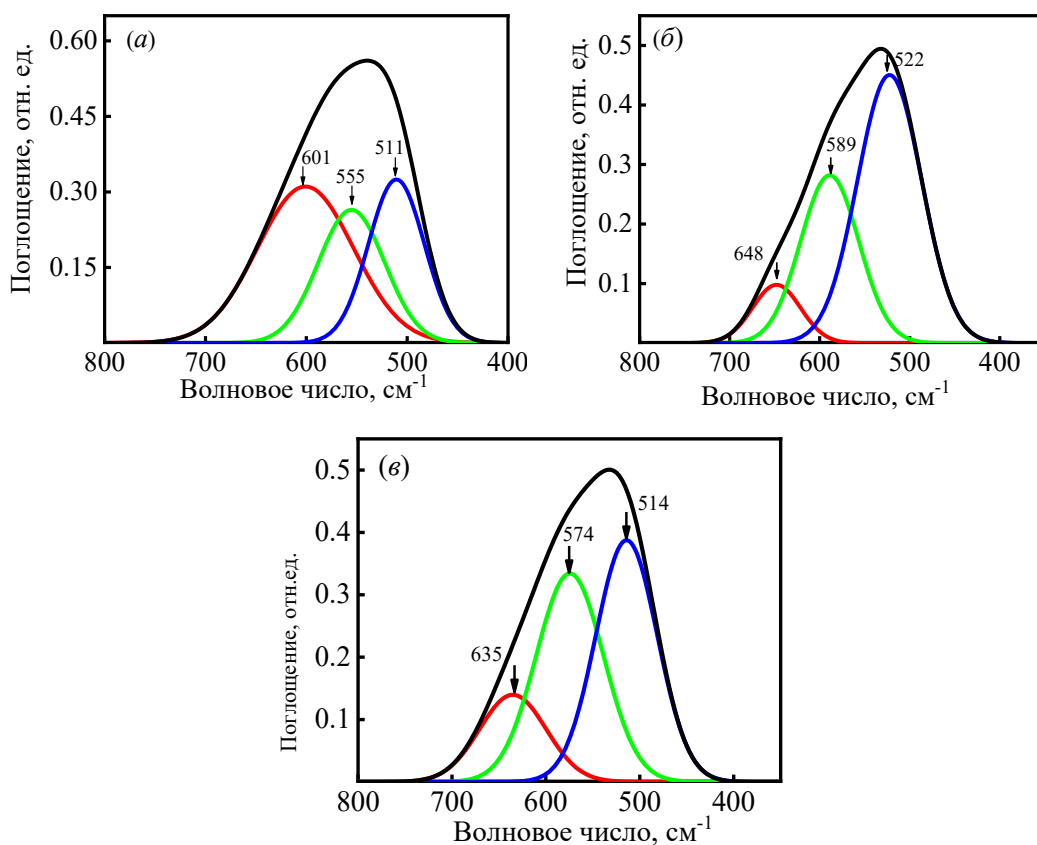


Рисунок 69 – ИК-спектры образцов $(1-x)(\text{Mn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$:
(a) $x = 0$, (б) $x = 0.2$, (в) $x = 0.3$

На рисунке 69 приведены результаты разложения ИК-спектров трех составов $(1-x)(\text{Mn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ после наноструктурирования.

Сравнение колебательных мод связей Pb – O, Mn – O и Ta – O до и после наноструктурирования показывает, что для всех образцов частота колебательной моды связи Pb – O растет, а остальные моды немонотонно изменяются в зависимости от концентрации x .

Далее рассмотрим ИК-спектры CoFe_2O_4 и составов $(1-x)(\text{CoFe}_2\text{O}_4)-x(\text{PbTiO}_3)$, полученных в изотермическом режиме пропускания. Выбранный интервал ($750 - 450 \text{ см}^{-1}$) является достаточным для однозначной интерпретации колебательных спектров CoFe_2O_4 и сложных составов. Аппроксимация спектров, как и для предыдущих случаев, проводилась гауссианом. Рассмотрим спектр CoFe_2O_4 (рисунок 70 (а)). Моды $\nu \sim 452 \text{ см}^{-1}$ и $\nu \sim 496 \text{ см}^{-1}$ могут быть отнесены к валентным колебаниям октаэдрических комплексов (Fe,Co – O), а мода $\nu \sim 586 \text{ см}^{-1}$ отнесена к валентному колебанию тетраэдрических комплексов (Fe – O). Мода $\nu \sim 670 \text{ см}^{-1}$ обусловлена присутствием Co в центрах тетраэдров.

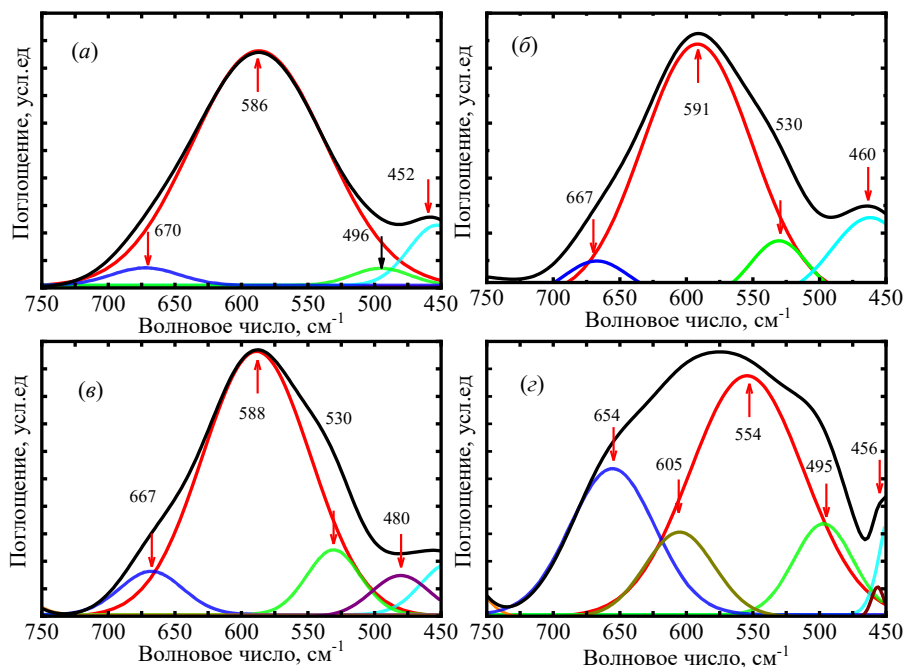


Рисунок 70 – ИК-спектры составов CoFe_2O_4 (а), $(0.9\text{CoFe}_2\text{O}_4-0.1\text{PbTiO}_3)$ (б), $0.6(\text{CoFe}_2\text{O}_4-0.4\text{PbTiO}_3)$ (в) и $0.3(\text{CoFe}_2\text{O}_4-0.7\text{PbTiO}_3)$ (г)

Для сложных составов (рисунок 70 (б-2)) моды $\nu \sim 667 \text{ см}^{-1}$ и 654 см^{-1} обусловлены присутствием ионов Co в центрах тетраэдров, и моды сдвигаются вправо с ростом концентрации РТО.

Моды $\nu \sim 591, 588$ и 554 см^{-1} соответствуют колебаниям тетраэдрических комплексов Fe – O, но примерно здесь же расположена мода валентного колебания гексаферрита [172]. Мода при $\nu \sim 530 \text{ см}^{-1}$ нами отнесена к валентному колебанию кислородного октаэдра TiO₆ РТО. Моды $\nu \sim 495 \text{ см}^{-1}$ и 480 см^{-1} соответствуют валентным колебаниям (Fe, Co-O) октаэдрического комплекса CFO. Волновые числа 460 см^{-1} и 456 см^{-1} соответствуют деформационным колебаниям связей Fe – O в октаэдрах FeO₆ фазы PFO.

Таким образом, увеличение концентрации РТО приводит к более сложному ИК спектру и сдвигу частот компонентов, но сдвиг не является монотонным и зависит от концентрации сформировавшихся фаз.

5.3 Рамановские спектры $(1-x)\text{CoFe}_2\text{O}_4-x\text{PbTiO}_3$ и $(1-x)(\text{PbMn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3)$

Рамановские спектры были изучены только для $(1-x)\text{CoFe}_2\text{O}_4-x\text{PbTiO}_3$ и $(1-x)(\text{PbMn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3)$ в диапазоне от 40 до 950 см^{-1} и приведены на рисунках 71 и 72. Фактор-групповой анализ, представленный впервые White и DeAngelis [173], показывает, что 42 нормальные моды шпинели, из которых 3 акустические моды и 39 оптические моды, принадлежат типам симметрии следующим образом: $A_{1g}(\text{R}) + E_g(\text{R}) + F_{1g} + 3F_{2g}(\text{R}) + 2A_{2u} + 2E_u + 5F_{1u}(\text{IR}) + 2F_{2u}$. Здесь (R) и (IR) обозначают Раман и инфракрасно-активные колебательные моды. E_g и F_{2g} моды дважды и трижды вырождены, соответственно. Моды типа A невырождены. Одна из F_{1u} мод соответствует акустическим колебаниям. Три Раман-активных моды F_{2g} обозначаются $F_{2g}(1)$, $F_{2g}(2)$ и $F_{2g}(3)$, где $F_{2g}(1)$ является самой низкочастотной. Поскольку у структуры шпинели есть элемент инверсии, активные моды являются взаимоисключающими. Таким образом, колебательные моды являются или Раман- или ИК-активными. Все пики колебательного спектра

для чистого феррита кобальта соответствуют колебательным модам, предсказанным теоретически и полученным экспериментально ранее [174,175].

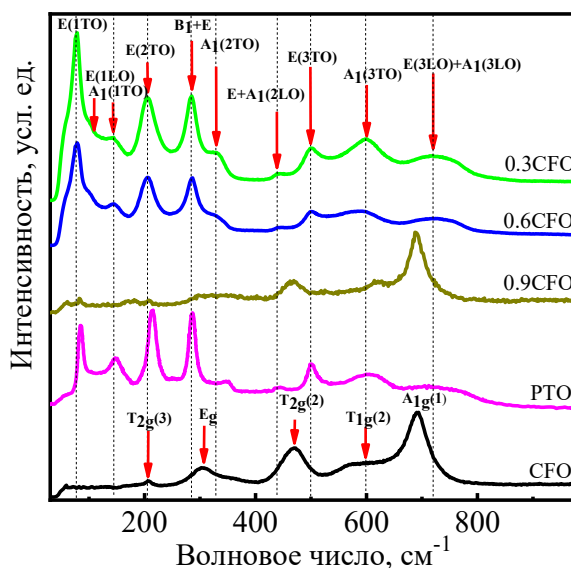


Рисунок 71 – Рамановские спектры $(1-x)\text{CoFe}_2\text{O}_4-x\text{PbTiO}_3$

На рамановском спектре образца 0.9CFO-0.1PTO со стороны малых волновых чисел видны моды, соответствующие гексаферриту, однако здесь еще преобладает CFO, которому на спектре соответствуют моды E_g и $A_{1g}(1)$. Мода $A_1(3TO)$, соответствующая PTO, хорошо видна примерно на 620 см^{-1} . По мере увеличения концентрации PTO в спектрах появляются колебательные моды, характерные для PFO. Это хорошо видно для составов 0.3CFO-0.7 PTO и 0.6CFO-0.4 PTO. Однако при этом еще сохраняются некоторые моды, характерные для CFO и PTO. Некоторое размытие и смещение пиков может быть объяснено двумя причинами. Во-первых, свои вклады вносят пики CFO, PTO и PFO. Во-вторых, образец имеет поликристаллический дизайн. В ряде работ по шпинелям [176,177] выдвигается предположение о том, что пучок излучения попадает на грани, ориентированные случайным образом под различными углами, из-за угловой дисперсии частота этих мод может меняться.

Таким образом, из анализа рамановских спектров видно, что ионы Fe^{3+} , относящиеся к шпинели CFO, являются «строительным материалом» для образования гексаферрита PFO.

Далее рассмотрим рамановские спектры $(1-x)\text{PMnT-xPTO}$. Рамановский спектр представляет собой типичный спектр структуры перовскита. В связи с тем, что некоторые фононы сильно зависят от угла между волновым вектором и главными кристаллографическими осями, в керамиках образуются "квазифононы". В "квазифононах", которые распространяются между главными кристаллографическими осями, моды A_1 и E смешиваются.

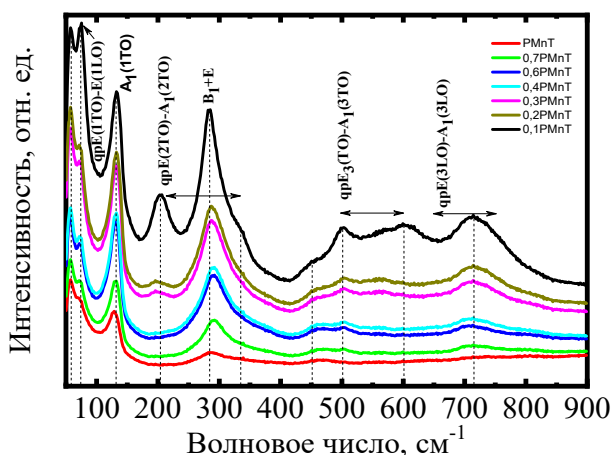


Рисунок 72 – Рамановские спектры $(1-x)(\text{PbMn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3)$

Таким образом, на спектрах присутствуют 4 квазифона E(1TO)-E(1LO), E(2TO)-A1(2TO), E(3TO)-A1(3TO), E(3LO)-A1(3LO). Фононы B_1+E , $A_1(\text{TO})$ стабильны. Из спектра видно, что линии мягкой моды E(TO1)-E(LO1) и $A_1(1\text{TO})$ не зависят от концентрации PbTiO_3 , а $B_1 + E$ линия, происходящая из F_{2u} -моды параэлектрической фазы, показывает слабую чувствительность к наличию PbTiO_3 .

На основе полученных экспериментальных данных сформулировано **третье** научное положение, выносимое на защиту:

Наноструктурирование макроскопических твердых растворов $(1-x)\text{PbMn}_{0.33}\text{Nb}_{0.66}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ приводит к увеличению ширины запрещенной зоны E_g , в области морфотропного фазового перехода для концентрации $x=0.2$ до максимальной величины, равной 3.58 эВ по сравнению с макроскопическим состоянием, имеющим ширину запрещенной зоны E_g , равную 3.10 эВ; эта тенденция сохраняется при наноструктурировании составов $(1-x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ -

$x\text{PbTiO}_3$, которая меняется на обратную для составов $(1-x)\text{PbMn}_{0.33}\text{Ta}_{0.66}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$.

5.4 Выводы 5 главы

1. С ростом концентрации PbTiO_3 значения ширины запрещенной зоны E_g состава $(1-x)\text{PbMn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ изменяются немонотонно. Минимальное значение E_g (3.10 эВ) соответствует составу с молярной концентрацией $x = 0.2$ из морфотропной области.
2. Рост концентрации PbTiO_3 приводит к уменьшению E_g составов $(1-x)\text{PbMn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ по отношению к ширине запрещенной зоны $\text{PbMn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ ($E_g = 3.76$ эВ). Однако характер изменения E_g немонотонен. Минимальное значение $E_g = 3.10$ эВ также соответствует составу с молярной концентрацией $x = 0.2$.
3. Для составов $(1-x)\text{CoFe}_2\text{O}_4-x\text{PbTiO}_3$ характерно наличие дополнительной аномалии (ступеньки) левее E_g на графиках зависимости функции $(E \cdot F(R_\infty))^2$ от E , что обусловлено неоднородностью составов, примесями, случайно расположенными электрическими диполями, заряженными границами зерен и механическими напряжениями, обусловленными некогерентностью границ сосуществующих фаз.
4. Моды растяжения составов $(1-x)\text{PbMn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ из морфотропной области и прилегающих к ее правой границе наиболее чувствительны к изменению концентрации x .
5. Моды растяжения составов $(1-x)\text{PbMn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ из интервала $x = 0.2 - 0.6$ наиболее чувствительны и изменяются немонотонно.
6. Рост концентрации PbTiO_3 в составах $(1-x)\text{CoFe}_2\text{O}_4-x\text{PbTiO}_3$ приводит к более сложному ИК спектру, заметному сдвигу волновых чисел.
7. На рамановских спектрах $(1-x)\text{CoFe}_2\text{O}_4-x\text{PbTiO}_3$ с ростом x появляются колебательные моды, характерные для гексаферрита свинца $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$, однако при этом сохраняются моды, соответствующие CoFe_2O_4 и PbTiO_3 .

Заключение

1. В диссертационной работе получены мультиферроики $(1-x)\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x(\text{PbTiO}_3)$ и $(1-x)\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3-x(\text{PbTiO}_3)$.
2. Установлена коррелированная связь между структурой и физическими свойствами $(1-x)\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x(\text{PbTiO}_3)$, $(1-x)\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3-x(\text{PbTiO}_3)$ и $(1-x)\text{CoFe}_2\text{O}_4-x\text{PbTiO}_3$.
3. Методом рентгеновской дифракции впервые обнаружено, что в составах $(1-x)\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x(\text{PbTiO}_3)$ образуется область морфотропного фазового перехода в интервале $0.15 \leq x \leq 0.25$, где сосуществуют две сегнетоэлектрические $R3m$ и $P4mm$ фазы.
4. Оптическим методом обнаружено, что ширина запрещенной зоны $(1-x)\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x(\text{PbTiO}_3)$ и $(1-x)\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3-x(\text{PbTiO}_3)$ слабо зависит от концентрации допанга.
5. Магнитными методами исследований показана возможность существенного изменения магнитной подсистемы $(1-x)\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x(\text{PbTiO}_3)$, $(1-x)\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3-x(\text{PbTiO}_3)$ и $(1-x)\text{CoFe}_2\text{O}_4-x\text{PbTiO}_3$ в результате допирования титанатом свинца.
6. Методами модульного и импеданс формализма показано, что составам $(1-x)\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x(\text{PbTiO}_3)$ и $(1-x)\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3-x(\text{PbTiO}_3)$ свойственна недебаевская релаксация диэлектрической проницаемости.
7. С использованием формулы Фогеля-Фульчера были проанализированы диэлектрические спектры составов и показано, что в небольшой окрестности T_m они удовлетворительно могут быть описаны этой формулой.
8. Степени размытия и релаксорности диэлектрической проницаемости с помощью формулы, подходящей для описания классических релаксоров и сегнетоэлектриков с размытыми фазовыми переходами, могут быть удовлетворительно оценены в узкой окрестности T_m однофазных составов. В многофазных составах эта формула неприменима.

9. Анализ Фогеля-Фульчера температурных зависимостей ε' , $1/\varepsilon'$ и ε'' для составов $(1-x)\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x(\text{PbTiO}_3)$ и $(1-x)\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3-x(\text{PbTiO}_3)$ на различных частотах позволяет отнести эти составы к релаксороподобным сегнетомагнетикам-полупроводникам, а не к классическим релаксорам.

10. Наноструктурирование составов $(1-x)\text{CoFe}_2\text{O}_4-x\text{PbTiO}_3$ приводит к уменьшению D и увеличению коэрцитивного поля H_c .

Список принятых сокращений и обозначений

СЭ – сегнетоэлектрики

ФП – фазовый переход

АСЭ – антисегнетоэлектрики

T_c – температура Кюри

T_N – температура Нееля

T_{c-w} – температура Кюри-Вейсса

C_{c-w} – константа Кюри-Вейсса

T_m – температура максимума диэлектрической проницаемости

PMnN – $PbMn_{0.33}Nb_{0.66}O_3$

PMnT – $PbMn_{0.33}Ta_{0.66}O_3$

PTO – титанат свинца ($PbTiO_3$)

BTO – титанат бария ($BaTiO_3$)

CFO – феррит кобальта ($CoFe_2O_4$)

BFO – феррит висмута ($BiFeO_3$)

PFN – феррониобат свинца ($PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$)

PFO – гексаферрит свинца ($PbFe_{12}O_{19}$)

ε_m – максимум диэлектрической проницаемости

χ – магнитная восприимчивость

δ – однородный параметр деформации

E – напряженность электрического поля

P_s – спонтанная электрическая поляризованность

H – напряженность магнитного поля

H_c – коэрцитивная сила магнитного поля

M_r – остаточная намагниченность

M_s – намагниченность насыщения

D – размеры областей когерентного рассеяния

ζ – величина микродеформаций

Литература:

1. Curie, P. Sur la symétrie dans les phénomènes physiques, symétrie d'un champ électrique et d'un champ magnétique. P. Curie // J. Phys. 1894.-3 (Ser. III). - pp.393 - 415.
2. Смоленский, Г.А. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики / Г.А Смоленский, В.А. Боков, В.А. Исупов, Н.Н. Крайник, Р.Е. Пасынков, М.С. Шур. - Л.: Наука. - 1971.- 476 с.
3. Смоленский, Г. А. Сегнетомагнетики / Г. А. Смоленский, И. Е. Чупис. //УФН 1982.-137.- С. 415 – 448.
4. Веневцев, Ю. Н. Сегнетомагнетики / Ю. Н. Веневцев, В. В. Гагулин, В. Н. Любимов. – М.: Наука.-1982 с.
5. Schmid, H.H. Multi-ferroic magnetoelectrics / H.H. Schmid // Ferroelectrics 1994.- V.162.- P. 317.
6. Исупов, В.А. Природа физических явлений в сегнетоэлектриках / В.А. Исупов //ФТТ. 2003.- Т.45.- В.6.- С.1056 – 1060.
7. Harmer, M.P. Control of microchemical ordering in relaxor ferroelectrics and related compounds / M.P. Harmer, J. Chen, P. Peng and at al. // Ferroelectrics. - 1989. - V. 97. - P. 263 - 267.
- 8.Rajath, P.C. Magnetic properties of CoFe_2O_4 synthesized by solid state, citrate precursor and polymerized complex methods: A comparative study / P.C. Rajath, Manna, R.S., Banerjee, D., Varma M.R., Suresh K.G., Nigam A.K. //Journal of Alloys and Compounds 2008.- 453.- P.298-303.
9. Wang, J. Comparative study on the preparation procedures of cobalt ferrites by aqueous processing at ambient temperatures. W. Jing, D. Tong, D. Yujie //Journal of Alloys and Compounds 2006.- 419.-P.155-161.
10. Khandekar, M.S. Effect of calcination temperature on the structural and electrical properties of cobalt ferrite synthesized by combustion method / M.S. Khandekar, R.C.

Kamble, J.Y. Patil, Y.D. Kolekar, S.S. Suryavanshi //Journal of Alloys and compounds 2011.- 509.- P. 1861-1865.

11. Dong-Hyun, K. Heat generation of aqueously dispersed CoFe_2O_4 nanoparticles as heating agents for magnetically activated drug delivery and hyperthermia / D.H. Kim, E. N. David, T.J. Duane, S. B. Christopher //Journal of Magnetism and Magnetic Materials 2008.-320.- P. 2390 – 2396.

12.Morais, P.C. Photoacoustic spectroscopy as a key technique in the investigation of nanosized magnetic particles for drug delivery systems / P.C Morais // Journal of Alloys and Compounds 2009.- 483. - P.544-548.

13.Deraz, N.M. Glycine-assisted fabrication of nanocrystalline cobalt ferrite system / N.M. Deraz //Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 2010.-88.-P. 103-110.

14.Jaffe, B./Piezoelectric Ceramics. B. Jaffe, W. R Cook, H. Jaffe, New York: 1971.- Academic Press. -P. 317.

15.Manbachi, A., Cobbold, R.S.C. (). "Development and Application of Piezoelectric Materials for Ultrasound Generation and Detection" / A Manbachi, R.S.C Cobbold // Ultrasound. 2011.- 19 (4): -P.187-196.

16.Damjanovic, D. "Ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of ferroelectric thin films and ceramics" / D. Damjanovic // Reports on Progress in Physics. 1998.-61.- (9): -P.1267–1324.

17. Cristina E. Ciomaga, Functional properties of percolative CoFe_2O_4 - PbTiO_3 composite Ceramics / E. C. Cristina, A. Mirela, I. Turcan, V. L. Alexandru, T. Sorin, M. Grigoras, N. Lupu, J. Banys, L. Mitoseriu // Journal of Alloys and Compounds 2019.-775.-P. 90-99.

18. Dwivedi, G.D. Chatterjee, Existence of the multiferroic property at room temperature in Ti doped CoFe_2O_4 /G.D. Dwivedi, A.G. Joshi, H. Kevinc, P. Shahi, A. Kumar, A.K. Ghosh, H.D. Yang // Solid State Commun 2012.-152 .-P.360-363.

19. Arau'jo, E. B. Structural Phase Transition Studies on PMN-0.35PT using Infrared Spectroscopy E. B. Arau'jo, C. A. Guarany, K. Yukimitu, J. C. S. Moraes, A.C. Hernandes // *Ferroelectrics*. 2008. - 369.- P.35–42.
20. Noheda, B. D. Phase diagram of the ferroelectric relaxor $(1-x)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$ / B. D. Noheda, E. Cox, G. Shirane, J. Gao, and Z.G. Ye // *Phys. Rev. B* 2002.- 66.- 0541041- 05410410.
21. Singh, A. K. Evidence for M-B and M-C phases in the morphotropic phase boundary region of $(1-x)[\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3]$ - $x\text{PbTiO}_3$: A Rietveld study/ A. K. Singh and D. Pandey// *Phys. Rev.* 2003.- B. 67.- 0641021- 06410212.
22. Singh, A. K. Powder neutron diffraction study of phase transitions in and a phase diagram of $(1-x)[\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3]$ - $x\text{PbTiO}_3$ / A. K. Singh, D. Pandey, and O. Zaharko // *Phys. Rev.* 2002.- B 66. – 054101-02410118.
23. Li, J. B. Structural transition in unpoled $(1-x)\text{PMN}$ - $x\text{PT}$ ceramics near the morphotropic boundary / J. B. Li, G. H. Rao, G. Y. Liu, J. R. Chena, L. Lua, X. Jing, S. Li, and J. K. Liang // *J. Alloys and Compounds* 2006.- 425.-P.373–378.
24. Пятаков, А.П. Магнитоэлектрические материалы и мультиферроики / А.П. Пятаков, А.К. Звездин // *УФН.* – 2012. - Т. 182. - 6. - С. 593-620
25. Aizu, K. General consideration of ferroelectrics and ferroelastics such that the electric susceptibilite or elastic compliance in independent of temperature in the prototype phase / K. Aizu//*J. Phys. Soc. Jap.* 1972.-vol.33.- 3.-P. 629-634
26. Aizu, K. Possible specie of «ferroelastic» crystals and of simultaneous-ly ferroelectric and ferroelastic crystals / K. Aizu // *J. Phys. Soc. Jap.* 1969.-V.27.-№2.-P.387-396.
27. Aizu, K. Consideration of crystals which are Antiferroelastic as well as paraelectric, ferroelectric / K. Aizu //*J. Phys. Soc. Jap.* 1969.-v. 27.-№5.-P.1171.
28. Gridnev, S.A. Attenuation of low-frequency elastic oscillations in the KH_2PO_4 -type ferroelectric crystals / S.A. Gridnev, B.M. Darinskii, V.S. Postnikov // *Ferroelectrics* 1976.- 14.- P583.

29. Струков, Б.А. Физические явления в сегнетоэлектрических кристаллах /Б.А. Струков, А.П. Леванюк. М.: Наука. 1995.- 304 с.
30. Aizu, K. J. Inferred Temperature-Dependences of Electrical, Mechanical and Optical Properties of Ferroelectric-Ferroelastic $Gd_2(MoO_4)_3$ /К. J.Aizu // Phys.Soc.Japan, 1971.- v.- 31.- P.802.
31. Шувалов Л.А., Изв. АН СССР. Сер. физ. 1979. - т.60.- С.1109.
32. 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.М.: Наука. 1985.- 396 с.
33. Wadhawan, V. K. Ferroelasticity/ V. K. Wadhawan//Bull. Matter.Sci. 1984.-v.6.- 4.- pp.733-753
34. Гриднев, С.А. Сегнетоэластики - новый класс кристаллических твердых тел / С.А. Гриднев // Соросовский образовательный журнал, ФИЗИКА.2000.-т.6.- 8.
35. Хёрд, К. Ж. Многообразие видов магнитного упорядочения в твердых телах /К. Ж. Хёрд // Успехи физических наук 1984.- Т. 142.- С.331-355.
36. Weiss, P. L'hypothèse du champ moléculaire et la propriété ferromagnétique / P. Weiss // J.phys.et radium 1907.-6.-P.661.
37. Heisenberg, W. Mehrkörperproblem und Resonanz in der Quantenmechanik /W. Heisenberg // Zs. Phys. 1926.-38.- P411.
38. Frenkel, J. Elementare Theorie magnetischer und elektrischer Eigenschaften der Metalle beim absoluten Nullpunkt der Temperatur/ J. Frenkel //Zs. Phys.1928.- 49.- PP.31-45.
39. Ландау, Л.Д. Статистическая физика /Л.Д.Ландау, Е.М. Лифшиц..М.: Наука.- 1976.- 564 с.
40. Вонсовский, С.В. Магнетизм / С.В. Вонсовский. М.: Наука, 1971.-1032 с.

41. Гинзбург, В.Л. О поведении ферромагнетиков вблизи точки Кюри / В.Л. Гинзбург // ЖЭТФ. - 1947. -Т.-17.- 9.-С.833-836
42. Боков, В.А. Физика магнетиков / В.А. Боков С-Петербург. -2002.- 272 с.
43. Дзялошинский, И.Е. Теория геликоидальных структур в антиферромагнетиках. I. Неметаллы. /И.Е. Дзялошинский // ЖЭТФ. - 1964.- т.46.- 4. С.1420-1437.
44. Дзялошинский, И.Е. Теория геликоидальных структур в антиферромагнетиках. II. Металлы / И.Е. Дзялошинский // ЖЭТФ 1964.- т.47.-1.- С.336-338.
45. Смоленский, Г.А. Термодинамическая теория кристаллов, обладающих сегнетоэлектрическими и ферромагнитными свойствами. /Г.А. Смоленский // ФТТ 1962.- т.4.-5.- С. 1095-1098.
46. Мицек, А.И., Термодинамическая теория сегнето-ферромагнетиков /А.И. Мицек, Г.А. Смоленский //ФТТ 1962.-т.4.- 12.- С.3581-3592.
47. Недлин, Г.М. К теории фазового перехода второго рода из ферромагнитного в ферромагнитное и сегнетоэлектрическое состояние / Г.М. Недлин //ФТТ 1962.- т.4.- 12. С.3568-3574.
48. Любимов, В.Н. К феноменологической теории электрических и магнитных дипольных структур / В.Н. Любимов // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1964.- т. 28.-4.- С.626-629.
49. Смоленский, А.Г. Диэлектрическая поляризация и потери некоторых соединений сложного состава /А.Г Смоленский, А.И. Аграновская //ЖТФ.- 1958.- т.28.- 7.- С.1491-1493.
50. Смоленский А.Г., Аграновская А.И., Попов С.Н., Исупов В.А. Новые сегнетоэлектрики сложного состава $Pb_2Fe^{3+}NbO_6$ и Pb_2YbNbO_6 //ЖТФ. - 1958, т.28, №10, с.2152-2153.

51. Смоленский, А.Г. Новые сегнетоэлектрики сложного состава / А.Г. Смоленский, А.И., Аграновская, В.А. Исупов., С.Н. Попов. Физика диэлектриков. М.: Изд-во АН СССР 1960.- С. 339-346.
52. Смоленский, А.Г. Новые сегнетоэлектрики сложного состава Pb_2MgWO_6 , $Pb_3Fe_2WO_9$, Pb_2FeTaO_6 / А.Г. Смоленский, А.И. Аграновская, В.А.Исупов //ФТТ. - 1959.-т.1. - 6.- С.990-992.
53. Боков, В.А.Сегнетоэлектрики – антисегнетоэлектрики / В.А. Боков, И.Е. Мыльникова., А.Г. Смоленский // ЖЭТФ 1962.- т.42.-2.- С.643-646.
54. Веневцев, Ю.Н., Скляревский В.В., Лукашевич И.И. Исследование системы $PbFe_{2/3}W_{1/3}O_3$ - $BaTiO_3$. /Ю.Н. Веневцев, В.В. Скляревский, И.И. Лукашевич // Кристаллография 1976.- т.21.-5.- С. 971- 974.
55. Ivanov, S.A. A neutron powder diffraction study of the ferroelectric relaxor $Pb(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O_3$ /S.A. Ivanov, R. Tellgren, H. Rundlof, N.W. Thomas // J.Phys.Condens.Matter 2000.-12.- P. 2393.
56. Bonny, W. Phase transitions in disordered lead iron niobate: X-ray and synchrotron radiation diffraction experiments / W. Bonny, M. Bonin, Ph. Sciau, K.J. Schenk, G. Chapuis // Solid State Commun. - 1997. - V.102 - N 1 - P. 347.
57. Lampis, N. Rietveld refinements of the paraelectric and ferro- electric structure of $PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ / N. Lampis, P.Sciau, A.G. Lehmann //J.Phys.Condens.Matter. 1999.-11.- P. 3489-3500.

58. Majumder, S.B. Dielectric and magnetic properties of sol-gel-derived lead iron niobate ceramics/ S. Majumder, R.S. Bhattacharyya, A. Katiyar, P. Manivannan, P. Dutta, and S. Sעהra //J. Appl. Phys 2006.- 99.- P. 024108.
59. Kleemann, W. Coexistence of Antiferromagnetic and Spin Cluster Glass Order in the Magnetoelectric Relaxor Multiferroic $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ / W Kleemann, V.V., Shvartsman, P. Borisov //Phys.Rev. Letters 2010.-105.-257202.
60. Гриднев, С.А. Особенности поведения поляризации в сегнетоэлектрике $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ / С. А Гриднев, А.А. Камынин //ФТТ. - 2012. Т.- 54, в.-5, с. 956.
61. Rayevsky, I. P. Relaxor perovskite multilayer actuators and capacitors with internal ceramic electrodes / I. P. Rayevsky, M. S. Novikov, L. A. Petrukhina, O. A. Gubaidulina, A. Ye. Kuimov, M. A. Malitskaya // Ferroelectrics. - 1992. - Vol. 131.- P. 327–329.
62. Шонов, В. Ю. Электрофизические свойства сегнетоэлектрических твёрдых растворов $x\text{PbFe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3-y\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3 (1-x-y)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ / В. Ю. Шонов, И. П. Раевский, А. А. Боков // Журн. техн. физики. - 1996.- Т. 66.- вып. 2. С. 98–102.
63. Шворнева, Л.И Перовскиты с сегнетомагнитными свойствами / Л.И. Шворнева, Ю.Н. Веневцев //ЖЭТФ 1965.- т. 49. -10.- С.1038-1041.
64. Физико-химическое исследование образования сегнетоэлектриков сложного состава со структурой типа перовскита /А.И Аграновская // Изв. АН СССР - Сер.физ. 1960.- т. 24.-10. С.1275-1281.
65. Nomura, S., Dielectric and magnetic properties $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$ / S. Nomura, N. Takabayashi., T. Nakagawa //Jap.J.Appl.Phys. 1968.- v.7.-6.- P.600-604.
66. Исупов, В.А. Некоторые физические свойства сегнетоэлектрических феррониобатов и ферротанталатов свинца / В.А. Исупов, А.И. Аграновская, Н.П. Хучуа // Изв. АН СССР. Сер.физ.1967.- т.-31.- 11.- С.1891-1893.

67. Gusev, A. A. Dielectric and Mossbauer Studies of $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ Multiferroic Ceramics Sintered from Mechanoactivated Powders / A. A. Gusev, S. I. Raevskaya, V. V. Titov, E. G. Avvakumov, V. P. Isupov, I. P. Raevski, H. Chen, C.- C. Chou, S. P. Kubrin, S. V. Titov, M. A. Malitskaya, A. V. Blazhevich, D. A. Sarichev, V. V. Stashenko, S. I. Shevtsova. *Ferroelectrics* 2015.- 475.- P.41–51.
68. Savinov, M. Dielectric and polarization studies of magnetoelectric coupling in non-relaxor $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ multiferroic ceramics / M. Savinov, P. Bednyakov, S. I. Raevskaya, A. A. Gusev, V. P. Isupov, I. P. Raevski, V. V. Titov, H. Chend, S. A. Kovrigina, C.- C. Chou, T. A. Minasyan, and M. A. Malitskaya // *Ferroelectrics* 2017.- V. 509.-P. 80-91.
69. Филиппьев, В.С. Получение и исследование сложных соединений типа $\text{A}_2\text{B}^{\text{I}}\text{B}^{\text{II}}\text{O}_6$ / В.С. Филиппьев, М.Ф. Куприянов, Е.Г.Фесенко // *Кристаллография* 1963.- т.8.- 5.- С.790-791.
70. Рогинская, Ю.Е. Новые сегнетомагнетики / Ю.Е. Рогинская, Ю.Н. Веневцев Г.С. Жданов // *ЖЭТФ* 1965.-т.48.-5.- С.1224-1231.
71. Астров, Д.Н. О спонтанной магнитоэлектрическом эффекте / Д.Н. Астров, Б.И.Альшин, З.В. Зорин, Л.А. Дробышев // *ЖЭТФ* 1968.-т.55.- 6. - С.2122.
72. Дробышев, Л.А. О выращивании, структуре и магнитных свойствах монокристаллов $\text{PbMn}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ / Л.А. Дробышев, Б.И. Альшин, Ю.Я. Томашпольский, Ю.Н. Веневцев // *Кристаллография* 1969.- т.14.- 4.- С.1038.
73. Havinga, E.E. Ferroelectric perovskites containing manganese ions / E.E. Havinga // *Philips Res.Repts* 1966.- v.21. -1. P. 49-62.
74. Modlich, J Synthesis and characterization of $\text{Pb}(\text{Mg}, \text{Mn}, \text{Nb})\text{O}_3$ / J. Modlich, O. Jarchow, T. Rentschler, A. Reller, U. Bismayer // *Solid State Ionics* 1997.- 95.- P131-135.

75. Molak, A. Characterisation of $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics by SEM, XRD, XPS and dielectric permittivity tests /A. Molak, E. Talik, M. Kruczek, M. Paluch, A. Ratuszna, Z. Ujma //Materials Science and Engineering B 2006.-128.-P.16-24.

Redfern, G. Catalan, J. F. Scott // Phys. Rev. B 200.- 77.- 014110.

76.Rajath, P.C. Magnetic properties of CoFe_2O_4 synthesized by solid state, citrate precursor and polymerized complex methods: A comparative study. / P.C. Rajath, R.S Manna,. D. Banerjee, M.R. Varma K.G. Suresh, A.K. Nigam. //Journal of Alloys and Compounds 2008.- 453.- P.298-303.

77.Jing Wang, Comparative study on the preparation procedures of cobalt ferrites by aqueous processing at ambient temperatures. / Jing Wang, Tong Deng, Yujie Dai. //Journal of Alloys and Compounds 2006.- 419.-P.155.

78. Tsai, C. Y. Stress-mediated magnetic anisotropy and magnetoelastic coupling in epitaxial multiferroic $\text{PbTiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ nanostructures / C. Y. Tsai, H. R. Chen, F. C. Chang, W. C. Tsai, H. M. Cheng, Y. H. Chu, C. H. Lai, and W. F. Hsieh Applied Physics Letters 2013.-102.- 132905.

79. Ciomaga, C. E. Functional properties of percolative $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-PbTiO}_3$ composite ceramics/ Cristina E. Ciomaga, M. Airimioaei, I. Turcan, A.V. Lukacs, S. Tascu, M. Grigoras, N. Lupu, J.Banys, L. Mitoseriu //Journal of Alloys and Compounds 775 (2019) pp.90-9.

80. Li, J. Self-assembled multiferroic nanostructures in the $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-PbTiO}_3$ system / J. Li, I. Levin, J. Slutsker, V. Provenzano, and P. K. Schenck R. Ramesh, J. Ouyang and A. L. Roytburd //Applied Physics Letters 2005.-87.-P. 072909

81. Tan, Z. Alexander Piezoelectric response of nanoscale PbTiO_3 in composite $\text{PbTiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ epitaxial films/ Z. Tan, L. Roytburd, I. Levin, K. Seal, B. J. Rodriguez, S.Jesse, S. Kalinin, and A.Baddorf // Applied Physics Letters 2008.-93.-P 074101.

82. Wang, B. Y. Effect of geometry on the magnetic properties of $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-PbTiO}_3$ multiferroic composites/ B. Y. Wang, H. T. Wang, S. B. Singh, Y. C. Shao, Y. F. Wang,

- C. H. Chuang, P.H. Yeh, J. W. Chiou, C. W. Pao, H. M. Tsai, H. J. Lin, J. F. Lee, C. Y. Tsai, W.F. Hsieh, M.-H. Tsaif and W. F. Pong //RSC Advances 2013.-3.-P. 7884.
83. Staruch, M. Structural and Magnetic Properties of CoFe_2O_4 and $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ Nanoparticles for the Magnetoelectric Composite Films / M. Staruch, D. Hires, D. Violette, D. Navarathne, G. A. Sotzing, and M. Jain //Ferroelectrics 2011.- 131.-P.102–109.
84. Ler, M.H. Magnetic Properties and Mössbauer Spectroscopy of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ /M.H Ler, J. Landers, T. Nowack, S. Salamon, M. Zimmermann, S. Heißler, H. Wende, and S. Behrens //Nanorods Inorganic Chemistry 2020.-59.- 6.-P.3677–3685.
85. Iordan, A.R. In situ preparation of $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ multiferroic composites by gel-combustion technique / A.R. Iordan, M. Airimioaiei, M.N. Palamaru, C. Galassi, A.V. Sandu, C.E. Ciomagad, F. Prihor , L. Mitoseriu , A. Ianculescu // Journal of the European Ceramic Society 2009.-29.-P.2807–2813
86. Zheng, H. Multiferroic $\text{BaTiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ H. Zheng, J. Wang, S. E. Lofland, Z. Ma, L. Mohaddes-Ardabili, T. Zhao, L. Salamanca-Riba, S. R. Shinde, S. B. Ogale, F. Bai, D. Viehland, Y. Jia, D. G. Schlom, M. Wuttig, A. Roytburd, R. Ramesh //Nanostructures Science 2004.-303.-P. 661.
87. Walther, T.Hysteretic magnetoelectric behavior of $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-BaTiO}_3$ composites prepared by reductive sintering and reoxidation /T. Walther, U. Straube, R. Köfersteina and S.G. Ebbinghaus //J.Mater. Chem. C.2016.-4.-P. 4792.
88. Mahapatra, A.S. Modulated Magnetoelectric Property of BiFeO_3 Incorporated in $\text{Co}_{0.50}\text{Fe}_{0.50}\text{Fe}_2\text{O}_4$ / A.S. Mahapatra, K. Mukhopadhyay, K. Mukhuti and P.K. Chakrabarti// Solid State Physics 2014.-1591.- P.445-447.
89. Islam, R. A. Structure and Property Relationships of Near-Eutectic $\text{BaTiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ Magnetoelectric Composites /R. A. Islam, M. Bichurin S.J. Priya //In book: Ferroelectrics - Characterization and Modeling 2011.-P. 62-68.

90. Cernea, M. Synthesis and characterization of novel ferrite–piezoelectric multiferroic core–shell-type structure / M. Cernea, B. S. Vasile, I. V. Ciuchi, V. A. Surdu, C. Bartha, A. Iuga, P. Galizia, and C. Galassi // *J. Mater Sci Electronic materials* 2018.- v.53.- 13.- P.9650-9661.
91. Vishwajit, M. G. Acharya Exploration of magnetically stable BiFeO₃-CoFe₂O₄ composites with significant dielectric ordering at room temperature / M. G. Vishwajit, A. Smita // *Journal of Alloys and Compounds* 2018.-755.-P. 168-176.
92. Gaikwad, V.M. Novel perovskite-spinel composite approach to enhance the magnetization of LaFeO₃/V.M. Gaikwad, S.A. Acharya// *RSC Adv.* 2015.- 5.-19.- P. 14366-14373.
93. He, S. Magnetodielectric effect in lead-free multiferroic CoFe₂O₄/K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃ bilayers / S. He, G. Liu, J. Xu, J. Yang, Y. Chen, . Kang, S. Yan, L. Mei // *Materials Letters* 2012.-89.-P. 159-162.
94. Cheng, F. Chemical synthesis and magnetic study of nanocrystalline thin films of cobalt spinel ferrites / F. Cheng, Z. Peng, C. Liao, Z. Xu, S. Gao, C. Yan, D. Wang, and J. Wang // *Solid State Commun.* 1998.-107.-P.471.
95. Pannaparayil, T. / T. Pannaparayil and S. Komarneni, // *IEEE Trans. Magn.* 1989.-25.- P. 4233.
96. Júnior, A. F. Magnetic properties of nanoparticles of Co_xFe_(3-x)O₄ (0.05 ≤ x ≤ 1.6) prepared by combustion reaction / A. F. Júnior V. Zapf, and P. Egan, *J. Appl. Phys.* 2007.- 101.- 09M506.
97. Cote, L. J. Continuous hydrothermal synthesis of CoFe₂O₄ nanoparticles / L. J. Cote, A. S. Teja, A. P. Wilkinson, and Z. J. Zhang // *Fluid Phase Equilib* 2003.- 210.- P. 307.
98. Cabral, M.J. Gradient chemical order in the relaxor Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ / M.J Cabral, S. Zhang, E. Dickey, Le B. Cand JM // *Appl. Phys. Lett.* 2018 .-112.-P. 082901.

99. Bugaev, A. L. The role of hydrogen in formation of Pd XANES in Pd-nanoparticles/ A. L. Bugaev, V.V.Srabionyan, A.V. Soldatov, L.A. Bugaev and J. A. van Bokhoven // J. Phys. Conf. Ser. 2013.-430.-P. 012028
100. Guda, A. A. Finite difference method accelerated with sparse solvers for structural analysis of the metal-organic complexes / A A Guda, S A Guda, M A Soldatov, K A Lomachenko, A L Bugaev, C Lamberti, W Gawelda, C Bressler, G Smolentsev, A V Soldatov //J. Phys. Conf. Ser. 2016.-712.-P. 012004.
101. Bugaev, A L Core–Shell Structure of Palladium Hydride Nanoparticles Revealed by Combined X-ray Absorption Spectroscopy and X-ray Diffraction / A. L. Bugaev, A. A. Guda, K. A. Lomachenko, V. V. Shapovalov. L. A. van Bokhoven, C. Lamberti //J. Phys. Chem. 2018.- 121.- 33.- P.18202–18213.
102. Glatzel, P. The electronic structure in 3d transition metal complexes: Can we measure oxidation states?/ P. Glatzel, G. Smolentsev, G. Bunk //J. Phys. Conf. Ser. 2009.- 190.-P. 012046.
103. Pavlenko, A.V. Dielectric relaxation and magnetic characteristics of the $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{MnO}_3$ ceramics / A.V. Pavlenko, A.V. Turik, L.A. Reznichenko, Y.S. Koshkid'ko //Phys. Solid State 2014.-56.-P.1137.
104. Ding, X. Rare-Earth-Free High-Efficiency Narrow-Band Red-Emitting $\text{Mg}_3\text{Ga}_2\text{GeO}_8:\text{Mn}^{4+}$ Phosphor Excited by Near-UV Light for White-Light-Emitting Diodes / X. Ding, G. Zhu, W. Geng, Q. Wang, Y. Wang, // Inorg. Chem. 2016.-55.-P.154.
105. Kraus, W. Powder Cell for Windows. Version 2.3. / W. Kraus, G. Nolze. Federal Institute for Materials Reserch and Testing. Berlin, Germany 1999.
106. Исупов, В.А. О причинах противоречий по вопросу об области сосуществования фаз в твердых растворах цирконата-титаната свинца / В.А. Исупов //ФТТ.1980. - Т. 22. - В. 4. - С. 172-177.

107. Vegard, L. Die konstitution der mischkristalle und die raumfüllung der atome/
Vegard, L. //Z.Phys. 1921.-5.-17.
- 108.H. G. Scott, J. Solid State Chem. 43, 131 (1982)
109. Jacobo, S.E. Evolution of the magnetic properties during the thermal treatment of barium hexaferrite precursors obtained by coprecipitation from barium ferrate (VI) solutions / S.E.Jacobo, L. Civale, M.A. Blesa //J.Magn.Magn.Mater. 2003.-260.-P.37.
110. Oliver, S.A. Structure and magnetic properties of barium hexaferrite films deposited at low oxygen pressures / S.A. Oliver, M.L. Chen, I. Kozulin, C. Vittoria // J. Magn. Magn. Mater. 2000.-213.-P.326.
111. Prathap, S. Multiferroic properties and Mössbauer Study of M-type hexaferrite $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$, synthesized by the high energy ball milling / S. Prathap, W. Madhuri, S.S. Meena, //Mater. Charact. 2021.-177.- P.111168.
112. Mishra, D.D. Multiferroic properties of $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ - PbTiO_3 composite ceramics / D.D. Mishra, D.M. Tewelde, M. Wang, G. Tan //J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2019.-30.-P.10830.
113. Wang, H. Formation of Zero-Field Magnetic Bubbles and Magnetic Phase Transitions in $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ via In Situ Lorentz Microscopy / H. Wang, Z.A. Li, M. Zhang, H. Tian, C. Zhu, Y. Zhang, H. Yang, J. Li //Phys. Status Solidi (b) 2019. 256.-11.-P. 1900157.
114. Kamishima, K. Restoration of the collinear spin arrangement in non-magnetic-ion-substituted M-type hexaferrite by high magnetic fields/ K. Kamishima A. Yonezawa, K. Kakizaki, A. Miyake, H. Mitamura, M. Tokunaga, J. Magn. Magn. Mater. 2021.-538.-P.168251.
115. Nguyen, H.H. Coexistence of Zn and Fe ions influenced magnetic and microwave shielding properties of Zn-doped $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ferrites / H.H. Nguyen W.H. Jeong, T.L.

- Phan, B.W. Lee, D.S. Yang, N. Tran, N.T. Dan //J. Magn. Magn. Mater. 2021.-537.- P.168195.
116. Atuchin, V.V. Flux Crystal Growth and the Electronic Structure of BaFe₁₂O₁₉ Hexaferrite / V.V. Atuchin D.A. Vinnik, T.A. Gavrilova, S.A. Gudkova, L.I. Isaenko, X. Jiang, L.D. Pokrovsky, I.P. Prosvirin, L.S. Mashkovtseva, Z. Lin //J. Phys. Chem. 2016.- C.- 120.-P.5114.
117. Vinnik, D.A. Electromagnetic properties of BaFe₁₂O₁₉: Ti at centimeter wavelengths / D.A. Vinnik, D.S. Klygach, V.E. Zhivulin, A.I. Malkin, M.G. Vakhitov, S.A. Gudkova, D.M. Galimov, D.A. Zherebtsov, E.A. Trofimov, N.S. Knyazev, V.V. Atuchin, S.V. Trukhanov, A.V. Trukhanov // J. Alloys Compd. 2018.-755.- P. 177.
118. Vinnik, D.A. Crystal growth, structural characteristics and electronic structure of Ba_{1-x}Pb_xFe₁₂O₁₉ (x= 0.23–0.80) hexaferrites / D.A. Vinnik, I.P. Prosvirin, V.E. Zhivulin, N. Wang, X. Jiang, E.A.Trofimov, O.V. Zaitseva, S.A. Gudkova, S. Nemrava, D.A. Zherebtsov, R. Niewa, V.V. Atuchin, Z. Lin //J. Alloys Compd. 2020. - 844.- P.156036.
119. V.T. Bublik, A.N. Dubrovina, Methods for studying the structure of semiconductors and metals, Metall. Moscow. (1978).
120. T.A.S.A.S. Ferreira, J.C.C. Waerenborgh, M.H.R.M.H.R.M. Mendonça, M.R.R. Nunes, F.M.M. Costa, Structural and morphological characterization of FeCo₂O₄ and CoFe₂O₄ spinels prepared by a coprecipitation method, Solid State Sci. 5 (2003) 383–392. [https://doi.org/10.1016/S1293-2558\(03\)00011-6](https://doi.org/10.1016/S1293-2558(03)00011-6).
121. S.S. Cole, H. Espenschied, Lead Titanate: Crystal Structure, Temperature of Formation, and Specific Gravity Data, J. Phys. Chem. 41 (1937) 445–451. <https://doi.org/10.1021/j150381a009>.
122. Molak , A Characterisation of Pb (Mn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ ceramics by SEM, XRD, XPS and dielectric permittivity tests / A. Molak , E. Talik, M. Kruczek, M. Paluch, A. Ratuszna and Z. Ujma //Mater. Sci. Eng. B. 2006 . - 128.-P. 16–24.
123. Rupprecht, G. Dielectric Constant in Paraelectric Perovskites / G.Rupprecht R.O. Bell // Phys.Rev. 1964.-135.- 3A.-A748.

124. E.V. Colla, Dielectric properties of $(\text{PMN})_{(1-x)}-(\text{PT})_x$ single crystals for various electrical and thermal histories / E.V. Colla, N.K. Yushin, D. Viehland, // J. Appl. Phys. 1998.-83.-P. 3298.
125. Kamba, S. Dielectric relaxation and polar phonon softening in relaxor ferroelectric $\text{PbMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ / S. Kamba, D. Nuzhnyy, S. Veljko, V. Bovtun, J. Petzelt, Y.L. Wang, N. Setter, J. Levoska, M. Tyunina, J. Macutkevici, J. Banys // J. Appl. Phys. 2007.-102.-P. 074106
126. Вул, Б. М. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики / Б.М. Вул // УФН 1973.- 109.- С. 215–216.
127. Isupov, V.A. Physical problems of capacitor materials with the pyrochlore structure / V.A. Isupov // Tech. Phys. 1997.-42.-P.1155.
128. N.K. Evgenii Avvakumov, Mamoru Senna, Soft Mechanochemical Synthesis, Kluwer Academic Publishers, Boston, 2002. <https://doi.org/10.1007/b114163>
129. Tagantsev, A. K. Vogel-Fulcher relationship for the dielectric permittivity of relaxor ferroelectrics/ A. K. Tagantsev // Phys. Rev. Lett. 1994.-72.-1100
130. V. Westphal, W. Kleemann, and M. D. Glinchuk, Phys. Rev. Lett. 68, 847 1992.
131. J. Dec, W. Kleemann, V. Bodnar, Z. Kutnjak, A. Levstik, R. Pirc, and R. Pankrath, Europhys. Lett. 55, 781 2001
132. Long, Z.G.Ye, Relaxor behavior in the solid solution between dielectric $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ and ferroelectric PbTiO_3 , Appl.Phys.Lett. 90 (2007)112905/1–112905/3.
133. D. Jablonskas, R.Grigalaitis, J.Banys, A.A.Bokov, Z.G.Ye, Broadband dielectricspectrain $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ crystals withchemicalorder modified byLadoping, Appl.Phys.Lett.107(2015) 112905/1–112905/4
134. S. Parashar, S. Chaudhuri, S. Singh, M. Ghoranneviss, Electrical conduction in nanoceramic PGT synthesised by high energy ball milling, J. Theor. Appl. Phys. 7 (2013) 26. <https://doi.org/10.1186/2251-7235-7-26>.

135. S. Kumar, F. Ahmed, N.M. Shaalan, N. Arshi, S. Dalela, K.H. Chae, Investigations of Structural, Magnetic, and Electrochemical Properties of NiFe₂O₄ Nanoparticles as Electrode Materials for Supercapacitor Applications, *Materials (Basel)*. 16 (2023) 4328. <https://doi.org/10.3390/ma16124328>.
136. I.E. Geguzin, *The diffusion zone*, Moscow Izd. Nauk. (1979).
137. Y.E. Geguzin, others, *Physics of sintering*, (1984).
138. Catalan, G. Magnetodielectric effect without multiferroic coupling / G. Catalan // *Appl. Phys. Lett.* 2006.- 88.- P. 102902.
139. Spain, I. L. Kohler's rule and other scaling relationships for the magnetoresistance of graphite / I.L. Spain, R.O. Dillon, *Carbon* 1976.-14.-1.-P.23.
140. Toyozawa, Y. Theory of localized spins and negative magnetoresistance in the metallic impurity conduction / Y. Toyozawa // *J. Phys. Soc. Jpn.* 1962.-17.-P. 986.
141. Вонсовский, С.В. *МАГНЕТИЗМ* / С.В. Вонсовский М.: Наука. -1984.- 208 с.
142. Мишин, Д.Д. *МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ* / Д.Д. Мишин М.: Высшая школа. -1991.- 384 с.
143. Devi, E.C. Law of approach to saturation in Mn–Zn ferrite nanoparticles/ E.C. Devi, I. Soibam // *J. Supercond. Mag.* 2019.-32.-P. 1293.
144. Krichene, A. Europium substitution effects on structural, magnetic and magnetocaloric properties in La_{0.5}Ca_{0.5}MnO₃ / A. Krichene, W. Boujelben, and A. Cheikhrouhou // *EPJ Web Conf.* 2012.-29.- 00045.- P.8.
145. Simoes, M. C. Estimation of the thermochemical radii and ionic volumes of complex ions / M. C. Simoes, K. J. Hughes, D. B. Ingham, L. Ma, and M. Pourkashanian // *Inorg. Chem.* 2017.-56.-P.7566.
146. Aleshin, E. *Crystal Chemistry of Pyrochlore* / E. Aleshin and R. Roy // *J. Am. Ceram. Soc.* 1962.-45.-P.18.

148. Ding, L. Y. Controllable microstructures and multiferroic properties of Pb (Zr_{0.53}Ti_{0.47})O₃–CoFe₂O₄ composite films / L. Y. Ding, F. X. Wu, Y. Bin Chen, Z. Bin Gu, and S. T. Zhang // *Appl. Surf. Sci.* 2011.-257.-P. 3840.
149. F. Preisach, Uber die magnetische Nachwirkung, *Zeitschrift Fur Phys.* 94 (1935) 277–302. <https://doi.org/10.1007/BF01349418>.
150. A. Stancu, C. Pike, L. Stoleriu, P. Postolache, D. Cimpoesu, Micromagnetic and Preisach analysis of the First Order Reversal Curves (FORC) diagram, *J. Appl. Phys.* 93 (2003) 6620–6622. <https://doi.org/10.1063/1.1557656>.
151. C. Carvallo, Ö. Özdemir, D.J. Dunlop, First-order reversal curve (FORC) diagrams of elongated single-domain grains at high and low temperatures, *J. Geophys. Res. Solid Earth.* 109 (2004). <https://doi.org/10.1029/2003JB002539>.
152. A. Muxworthy, W. Williams, Magnetostatic interaction fields in first-order-reversal-curve diagrams, *J. Appl. Phys.* 97 (2005). <https://doi.org/10.1063/1.1861518>.
153. K. Heydaryan, M. Almasi Kashi, Characterization and magnetic properties of CoFe₂O₄ nanoparticles synthesized under gas atmosphere: Effect of ferrofluid concentration on hyperthermia properties, *Adv. Ceram. Prog.* 9 (2023) 45–52. <https://doi.org/10.30501/acp.2023.402618.1126>.
154. R. Egli, VARIFORC: An optimized protocol for calculating non-regular first-order reversal curve (FORC) diagrams, *Glob. Planet. Change.* 110 (2013) 302–320. <https://doi.org/10.1016/j.gloplacha.2013.08.003>.
155. I.D. Mayergoyz, Hysteresis models from the mathematical and control theory points of view, *J. Appl. Phys.* 57 (1985) 3803–3805. <https://doi.org/10.1063/1.334925>.
156. M.A. Sirota, K.G. Abdulvakhidov, A.P. Budnyk, A. V. Soldatov, A.L. Bugaev, T.A. Lastovina, Y. V. Kabirov, M.I. Mazuritskiy, P.S. Plyaka, S.N. Kallaev, Z.M. Omarov, S.A. Sadykov, B.K. Abdulvakhidov, I. V. Mardasova, M.A. Vitchenko, Mechanical activation and physical properties of Pb(Zr_{0.56}Ti_{0.44})O₃, *Ferroelectrics.* 526 (2018) 1–8. <https://doi.org/10.1080/00150193.2018.1456130>.
157. K.G. Abdulvakhidov, M.A. Sirota, A.P. Budnyk, T.A. Lastovina, B.K.

- Abdulvakhidov, S.A. Sadykov, P.S. Plyaka, A. V. Soldatov, The role of defects in the physical properties of mechanically activated PbTiO₃ ferroelectrics, *J. Phys. Condens. Matter.* 31 (2019) 135402. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/aafebe>.
158. Y. Yu, D.J. Dunlop, Ö. Özdemir, Partial anhysteretic remanent magnetization in magnetite 1. Additivity, *J. Geophys. Res. Solid Earth.* 107 (2002). <https://doi.org/10.1029/2001JB001249>.
159. C. Carvallo, A.R. Muxworthy, D.J. Dunlop, W. Williams, Micromagnetic modeling of first-order reversal curve (FORC) diagrams for single-domain and pseudo-single-domain magnetite, *Earth Planet. Sci. Lett.* 213 (2003) 375–390. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(03\)00320-0](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(03)00320-0).
160. L. Néel, Remarques sur la théorie des propriétés magnétiques des couches minces et des grains fins, *J. Phys. Le Radium.* 17 (1956) 250–255. <https://doi.org/10.1051/jphysrad:01956001703025000>
161. Efros, Al. L. The Electronic Structure of Semiconductor Nanocrystals /Al. L. Efros and M. Rosen // *Annual Review of Materials Science* 2000.- P. 475.
162. Кортюм, Г., Принципы и методика измерения в спектроскопии диффузного отражения / Г. Кортюм, В. Браун, Г. Герцог // *УФН.* - 1965. - Т. - 85.- В. - 2. - С. 365.
163. Смоленский, Г.А. Диэлектрическая поляризация и потери некоторых соединений сложного состава / Г.А. Смоленский, А.И. Агановская // *ЖТФ* 195. - Т.28. - С.1491.
164. E.C. Subbarao, X-ray dielectric, and optical study of ferroelectric lead metatantalate and related compounds / E.C. Subbarao, G. Shirane, F. Iona, *Acta Cryst.*1960.- 13.- P. 226.
165. Бонч-Бруевич, В.Л. К теории электронных состояний, связанных с дислокациями /Бонч-Бруевич В.Л., Гласко В.Б.//*Физика твердого тела*, Москва, 1961
166. W. Shockley and J. Barden, //*Phys. Rev.* 1950.- 80, 72.

167. Kombaiah, K. Comparative investigation on the structural, morphological, optical, and magnetic properties of CoFe₂O₄ nanoparticles / K. Kombaiah, J. J. Vijaya, L. J. Kennedy, M. Bououdina, R. J. Ramalingam, and H. A. Al-Lohedan // *Ceram. Int.* 2017. - 43.- P. 7682.
168. Holinsworth, B. S. Chemical tuning of the optical band gap in spinel ferrites: CoFe₂O₄ -NiFe₂O₄ / B. S. Holinsworth, D. Mazumdar, H. Sims, Q. C. Sun, M. K. Yurtisigi, S. K. Sarker, A. Gupta, W. H. Butler, and J. L. Musfeldt // *Appl. Phys. Lett.* 2013.-103.- P.082406.
169. Harmer, M. P. Control of microchemical ordering in relaxor ferroelectrics and related compounds / M. P. Harmer, J. Chen, P. Peng, H. M. Chan, and D. M. Smyth//*Ferroelectrics* 1989.- 97.- P. 263.
170. Perry C H, Infrared studies of perovskite titanates/ C. H. Perry, B. N. Khanna, G. Rupprecht // *Phys. Rev.* 1964.- 135.- A408.
171. Reaney, I. M. *B*-site order and infrared reflectivity in *A(B'B')O₃* complex perovskite ceramics // I. M. Reaney, J. Petzelt, V.V. Voitsekhovskii, F. Chu, N. Setter // *J. Appl. Phys.* 1994.- 76.- P.2086.
172. Kamba, S. Infrared and Raman spectroscopy of [Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃]_{0.92}–[PbTiO₃]_{0.08} and [Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃]_{0.71}–[PbTiO₃]_{0.29} single crystals Buixaderas E, J. Petzelt, J. Fousek, J. Nosek, P. Bridenbaugh // *J. Appl. Phys.* 2003.- 93.-P. 933.
173. Meng, Y. Y. Synthesis of barium ferrite ultrafine powders by a sol–gel combustion method using glycine gels/ Y.Y. Meng, M. H. He, Q. Zeng, D. L. Jiao, S. Shukla, R. V. Ramanujan, and Z. W. Liu // *J. Alloys Compd.* 2014.- 583.-P. 220.
174. White, W. B. Interpretation of the vibrational spectra of spinels/ W. B. White and B. A. DeAngelis // *Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc.* 1967.-23.-P. 985.
175. Prathapani, S. Effect of Er doping on the structural and magnetic properties of cobalt-ferrite / S. Prathapani, M. Vinitha, T. V. Jayaraman, and D. Das // *J. Appl. Phys.* 2014.- 115.-17A502.

176. Himcinschi, C. Optical and magneto-optical study of nickel and cobalt ferrite epitaxial thin films and submicron structures/ C. Himcinschi I. Vrejoiu, G. Salvan, M. Fronk, A. Talkenberger, D. R. T. Zahn, D. Rafaja, and J. Kortus // J. Appl. Phys. 2013.-113.-P. 084101.
177. Torgashev, V. I. Magnetic and dielectric response of cobalt-chromium spinel CoCr_2O_4 in the terahertz frequency range / V. I. Torgashev A. S. Prokhorov, G. A. Komandin, E. S. Zhukova, V. B. Anzin, V. M. Talanov, L. M. Rabkin, A. A. Bush, M. Dressel, and B. P. Gorshunov//Phys. Solid State 2012.-54.-P. 350.
178. Ptak, M. Temperature-dependent XRD, IR, magnetic, SEM and TEM studies of Jahn–Teller distorted NiCr_2O_4 powders / M. Ptak, M. Maczka, A. Gągor, A. Pikul, L. Macalik, and J. Hanuza //J. Solid State Chem. 2013.-201.- P.270.

Список авторских публикаций

Статьи в научных изданиях, входящих в перечень Scopus, Web of Science

A1. Nanostructured multiferroic $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ and its physical properties / E. N. Ubushaeva, K. G. Abdulvakhidov, I. V. Mardasova [et al.] // *Technical Physics*. – 2010. – Vol. 55, No. 11. – P. 1596-1599. – DOI 10.1134/S1063784210110083. [Русскоязычная версия: Наноструктурированный мультиферроик $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ и его физические свойства / Э. Н. Убушаева, К. Г. Абдулвахидов, И. В. Мардасова [и др.] // *Журнал технической физики*. – 2010. – Т. 80, № 11. – С. 49-52]. K1

A2. Phase transitions, magnetic and dielectric properties of $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ / K. G. Abdulvakhidov, E. N. Ubushaeva, I. V. Mardasova [et al.] // *Ferroelectrics*. – 2016. – Vol. 494, No. 1. – P. 182-191. – DOI 10.1080/00150193.2016.1142749. K2

A3. Structure and physical properties of solid solutions based on the $\text{PbMn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ relaxor ferroelectric / B. K. Abdulvakhidov, S. A. Sadykov, K. G. Abdulvakhidov [et al.] // *Materials Research Express*. – 2019. – Vol. 6, No. 12. – P. 126319. – DOI 10.1088/2053-1591/ab5d4e. K1

A4. Synthesis and physical properties of the ferroelectromagnetic composites $(1 - x)\text{PbMn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3 - x\text{PbTiO}_3$ / K. Abdulvakhidov, A. Soldatov, I. Dmitrenko [et al.] // *Applied Physics A: Materials Science & Processing*. – 2021. – Vol. 127, No. 6. – DOI 10.1007/s00339-021-04567-w. K1

A5. Study of the structural-phase state and physical properties of $(1 - x)(\text{CoFe}_2\text{O}_4) - x(\text{PbTiO}_3)$ compositions / B. Abdulvakhidov, S. Sadykov, Z. Li [et al.] // *Applied Physics A: Materials Science & Processing*. – 2022. – Vol. 128, No. 4. – DOI 10.1007/s00339-022-05442-y. K1

A6. Structure, impedance spectroscopy, and magnetic properties of nanostructured composites $(1-x)\text{CoFe}_2\text{O}_4 - x\text{PbTiO}_3$ / B. Abdulvakhidov, S. Sadykov, K. Abdulvakhidov [et al.] // *Ceramics International*. – 2024. – Vol. 50, No. 22. – P. 47792-47804. – DOI 10.1016/j.ceramint.2024.09.123. K1

Статьи в научных изданиях, входящих в перечень ВАК

A7. Структурные параметры и магнитные свойства шпинели CoFe_2O_4 и $0.4\text{CoFe}_2\text{O}_4 - 0.6\text{PbTiO}_3$ / Б. К. Абдулвахидов, С. А. Садыков, Ч. Ли [и др.] // Вестник Дагестанского государственного университета. Серия 1: Естественные науки. – 2023. – Т. 38, № 4. – С. 68-73. – DOI 10.21779/2542-0321-2023-38-4-68-73.

Публикации в сборниках трудов конференций

A8. Dielectric and Magnetic Properties of $(1-x)\text{PbMn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ Solid Solutions / B. K. Abdulkhaidov, S. A. Sadykov, K. G. Abdulkhaidov [et al.] // 2017 International Conference on “Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications” (PHENMA 2017) Jabalpur, India, October 14 – 16, 2017 : Abstracts & Schedule / Editors: V. K. Gupta I. A. Parinov S.-H. Chang. – Jabalpur, India: PDPM Indian Institute of Information Technology, 2017. – P. 1.

A9. Изучение магнитных свойств сегнетокерамики $\text{PbMn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ / Б. К. Абдулвахидов, С. А. Садыков, А. А. Амиров [и др.] // LI Школа ПИЯФ по физике конденсированного состояния, ФКС-2017, 11–16 марта 2017 г., Санкт-Петербург : сборник тезисов и список участников / Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Федеральное государственное бюджетное учреждение «Петербургский институт ядерной физики им. Б. П. Константинова». – Гатчина: ФГБУ «ПИЯФ» НИЦ «Курчатовский институт», 2017. – С. 177. – Режим доступа: http://fks2017.pnpi.spb.ru/uploads/attachment/36/%D0%A2%D0%B5%D0%B7%D0%B8%D1%81%D1%8B_%D0%A4%D0%9A%D0%A1-2017.pdf (дата обращения 06.06.2025)

A10. Физические свойства и структура твердых растворов $(1-x)\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - x(\text{PbTiO}_3)$ / И. П. Дмитренко, Б. К. Абдулвахидов, А. В. Солдатов [и др.] // Тезисы докладов Всероссийской конференции с международным участием «Химия твердого тела и функциональные материалы» и XII Всероссийского симпозиума с международным участием «Термодинамика и материаловедение», 21-27 мая 2018 г.,

г. Санкт-Петербург / Российская академия наук [и др.] ; под редакцией В. В. Гусарова. – Санкт-Петербург: НОВБЫТХИМ, 2018. – С. 209.

A11. Синтез и исследование композитов на основе $(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_x\text{-(PbTiO}_3)_{1-x}$ / В. А. Шкуро, К. Г. Абдулвахидов, А. В. Солдатов [и др.] // Тезисы докладов Всероссийской конференции с международным участием «Химия твердого тела и функциональные материалы» и XII Всероссийского симпозиума с международным участием «Термодинамика и материаловедение», 21-27 мая 2018 г., г. Санкт-Петербург / Российская академия наук [и др.] ; под редакцией В. В. Гусарова. – Санкт-Петербург: НОВБЫТХИМ, 2018. – С. 348.

A12. Физические свойства твердых растворов $\text{PbMn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ / Б. К. Абдулвахидов, С. А. Садыков, М. А. Сирота [и др.] // Релаксационные явления в твердых телах : материалы XXIV Международной конференции (г. Воронеж, 24-27 сентября 2019 г.) / Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Воронежский государственный технический университет" ; редакционная коллегия: Коротков Л. Н. - ответственный редактор [и др.]. - Воронеж : ВГТУ, 2019. – С. 64-65.

A13. Abdolvakhidov, B. Study of the Physical Properties of Multiferroic $(1 - x)\text{CoFe}_2\text{O}_4 - x\text{PbTiO}_3$ System / B. Abdolvakhidov, Zh. Li // 10th Anniversary International Conference on "Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications" (PHENMA 2021–2022), Divnomorsk, Russia, May 23–27, 2022 : Abstracts & Schedule / Don State Technical University, Southern Federal University, National Kaohsiung University of Science and Technology ; I. A. Parinov, A. N. Soloviev, S.-H. Chang (Eds.). – Rostov-on-Don ; Taganrog : Southern Federal University Press, 2022. – P. 54.

A14. Исследование проводимости композитов $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-PbTiO}_3$ методом импедансной спектроскопии / Б. К. Абдулвахидов, С. А. Садыков, Л. А. Алиева, [и др.] // Материалы международной конференции III Международная конференция «Тенденции развития физики конденсированных сред», 30-31 октября 2023 г., г.

Фергана / Министерство Высшего Образования, Науки и Инноваций Республики Узбекистан [и др.]; под редакцией Проф. И.И.Зокиров [и др.] – Республика Узбекистан, г. Фергана, 2023. – С. 204.

Графики диэлектрических спектров ϵ' , ϵ'' и $1/\epsilon'$ составов

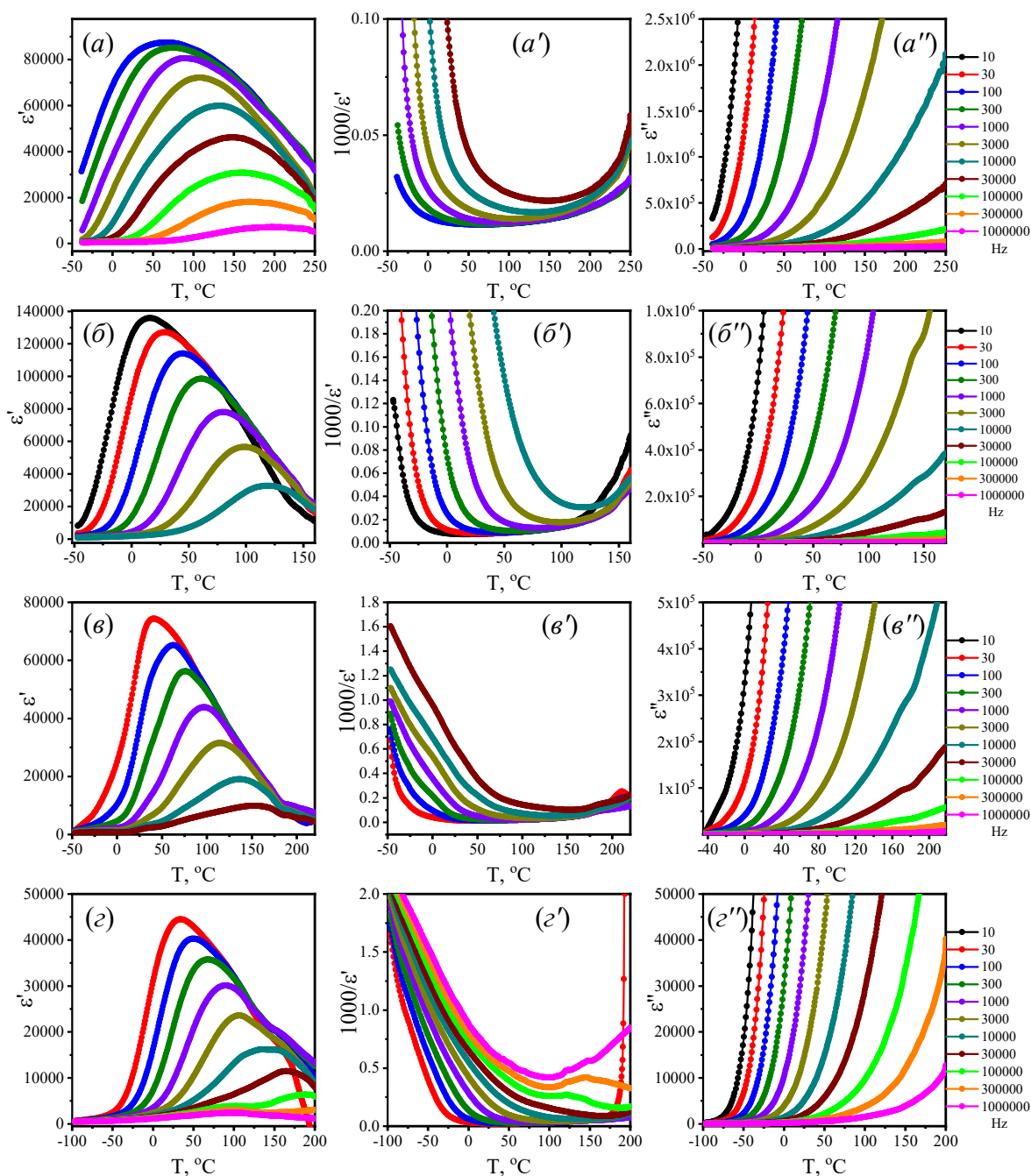


Рисунок А1 – Температурные зависимости ϵ' , ϵ'' и $1/\epsilon'$ составов $(1-x)\text{PbMn}_{0.33}\text{Nb}_{0.66}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ (a, a', a'') $x = 0.0$, (b, b', b'') $x = 0.9$, (e, e', e'') $x = 0.85$, (z, z', z'') $x = 0.8$

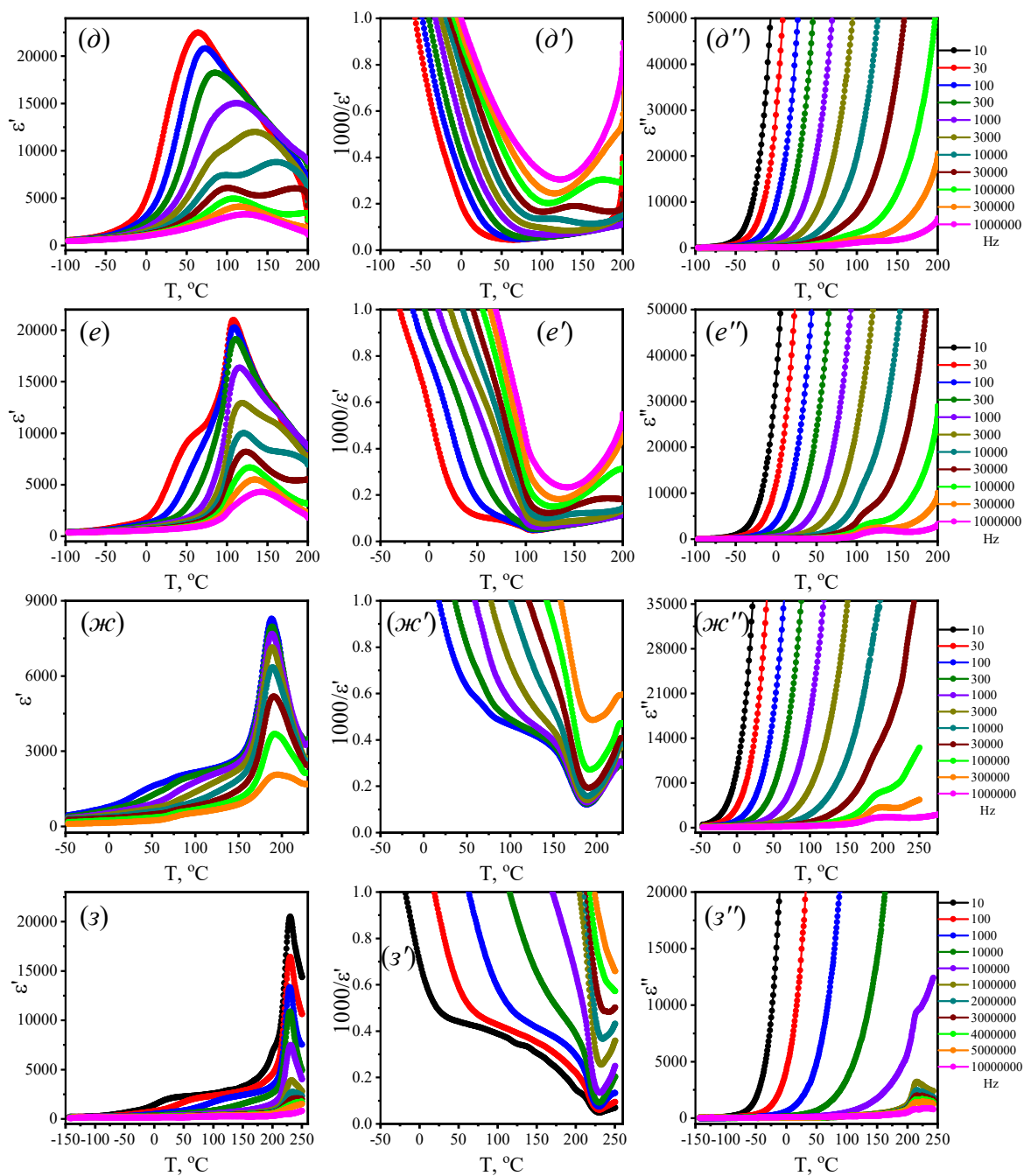


Рисунок А1(продолжение) – Температурные зависимости ε' , ε'' и $1/\varepsilon'$ составов

$(1-x)\text{PbMn}_{0.33}\text{Nb}_{0.66}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ ($\partial, \partial', \partial''$) $x = 0.75$, (e, e', e'') $x = 0.7$,

($\varepsilon, \varepsilon', \varepsilon''$) $x = 0.65$, ($з, з', з''$) $x = 0.6$

Графики диэлектрических спектров ϵ' , ϵ'' и $1/\epsilon'$ составов

$(1-x)\text{PbMn}_{0.33}\text{Ta}_{0.66}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$

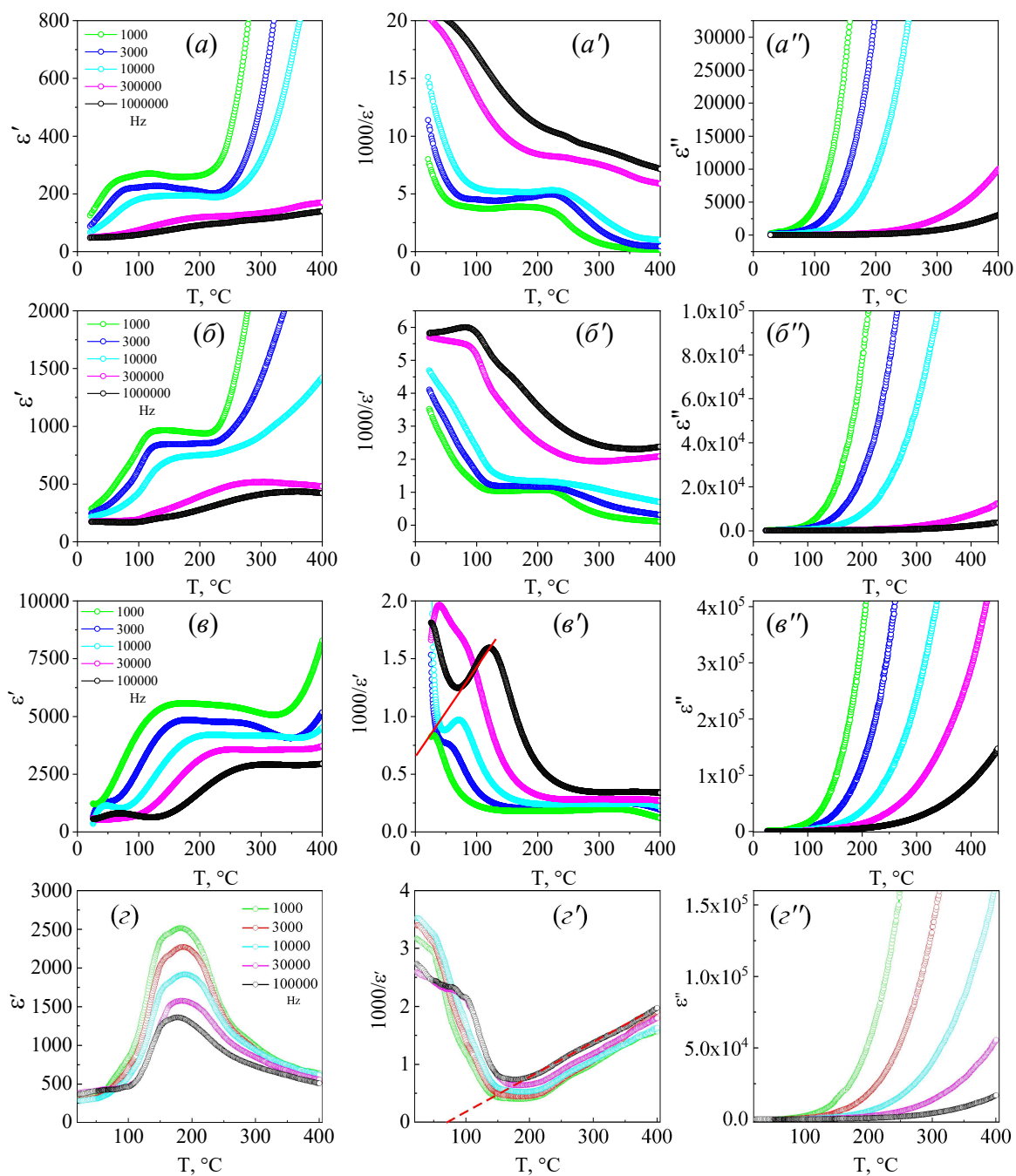


Рисунок Б1 – Температурные зависимости ϵ' , ϵ'' и $1/\epsilon'$ составов $(1-x)\text{PbMn}_{0.33}\text{Ta}_{0.66}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ (a, a', a'') $x = 0.0$, (б, б', б'') $x = 0.8$, (в, в', в'') $x = 0.7$, (г, г', г'') $x = 0.6$

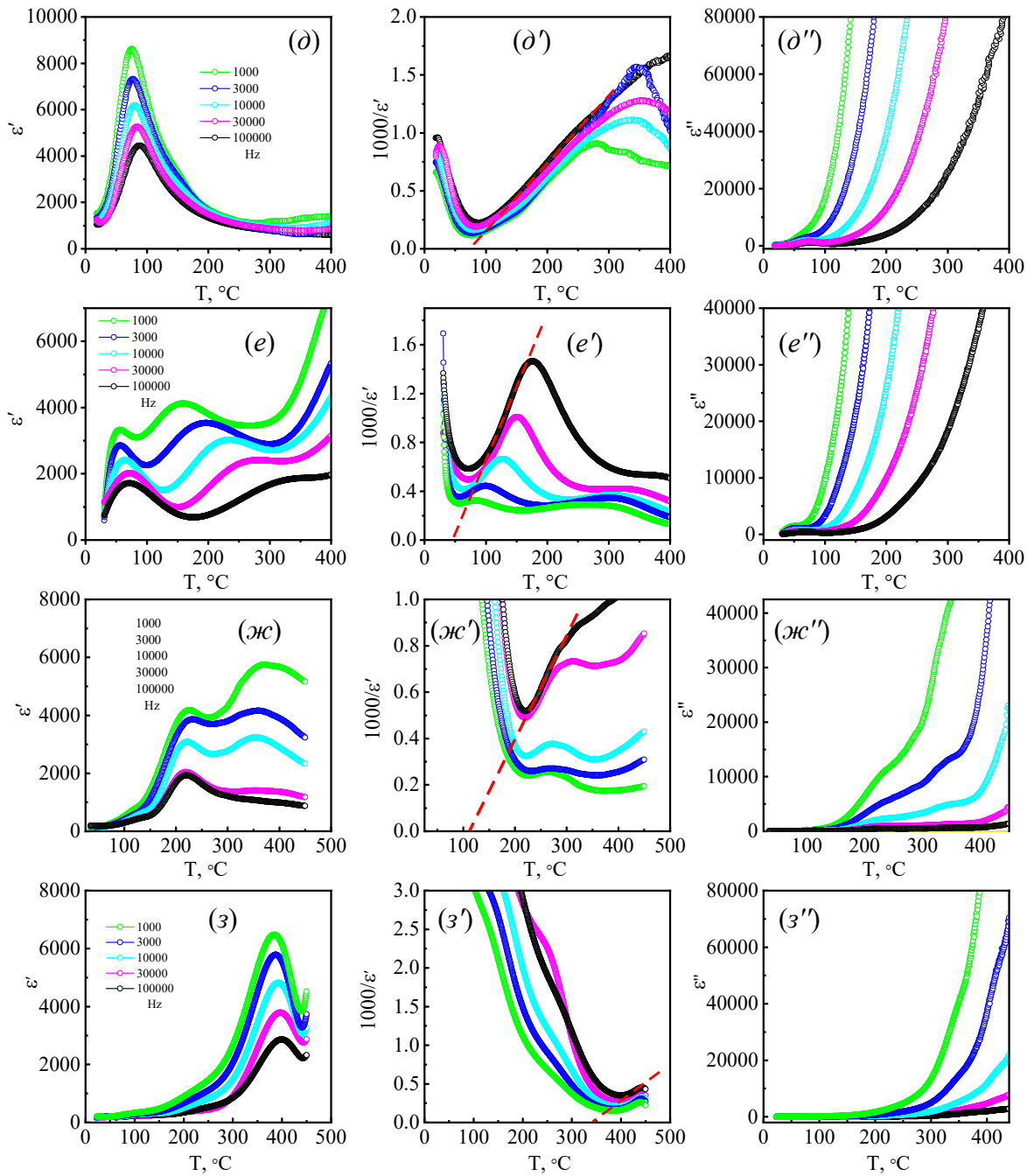


Рисунок Б2 – Температурные зависимости ε' , ε'' и $1/\varepsilon'$ составов $(1-x)\text{PbMn}_{0.33}\text{Ta}_{0.66}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ (∂ , ∂' , ∂'') $x = 0.5$, (e , e' , e'') $x = 0.4$,
 $(\varepsilon, \varepsilon', \varepsilon'')$ $x = 0.2$, (z , z' , z'') $x = 0.1$

Графики диэлектрических спектров ϵ' , ϵ'' и $1/\epsilon'$ составов

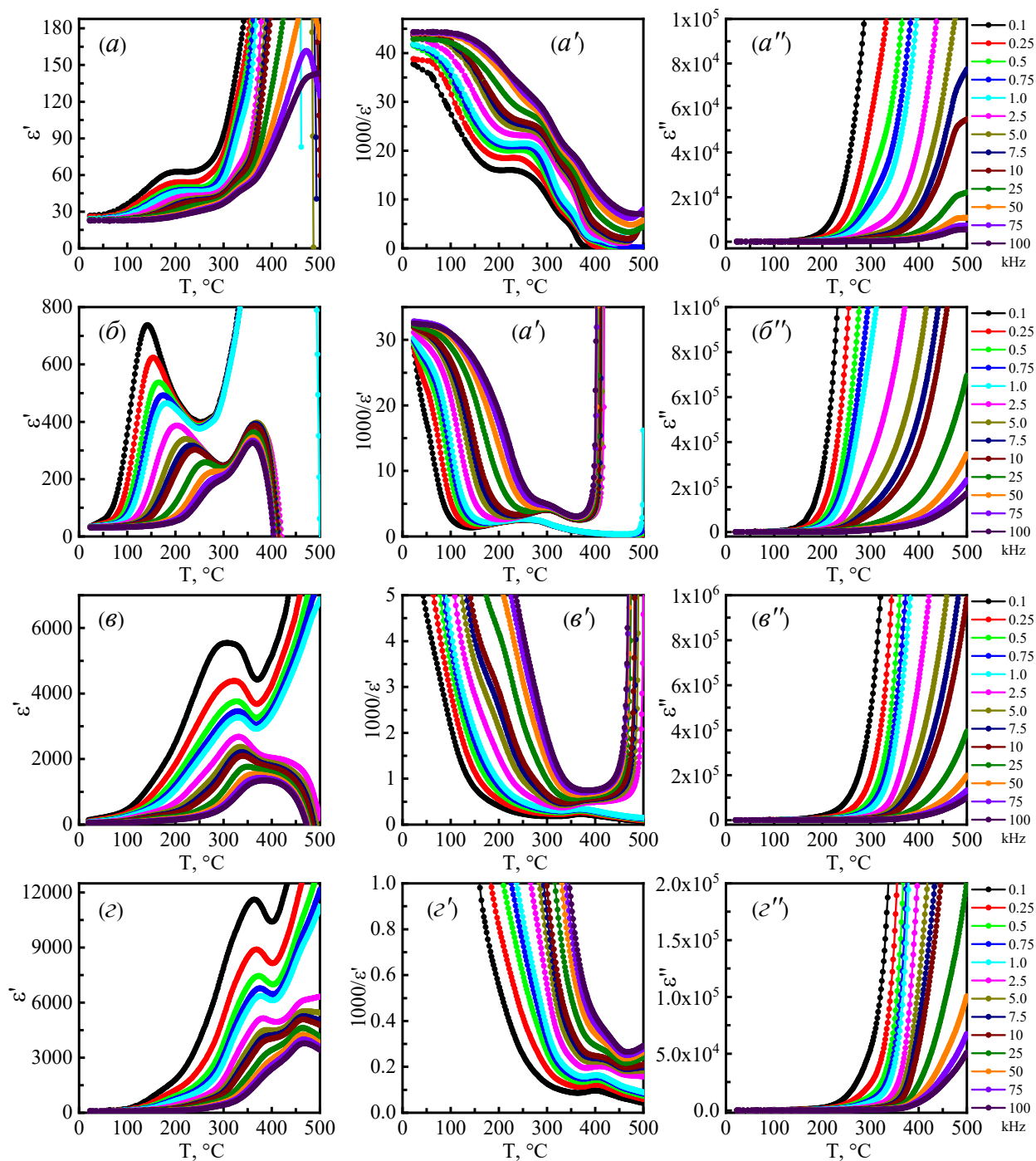


Рисунок В1- Температурные зависимости ϵ' , ϵ'' и $1/\epsilon'$ составов

$(1-x)\text{CoFe}_2\text{O}_4-x\text{PbTiO}_3$ (a, a', a'') $x = 0.0$, (b, b', b'') $x = 0.1$, (v, v', v'') $x = 0.4$,

(z, z', z'') $x = 0.7$

Графики зависимости $\ln(1/\varepsilon - 1/\varepsilon_m)$ от $\ln(1/T - 1/T_m)$ и $\varepsilon'(T)$ составов $(1-x)\text{PbMn}_{0.33}\text{Nb}_{0.66}\text{O}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$ на различных частотах

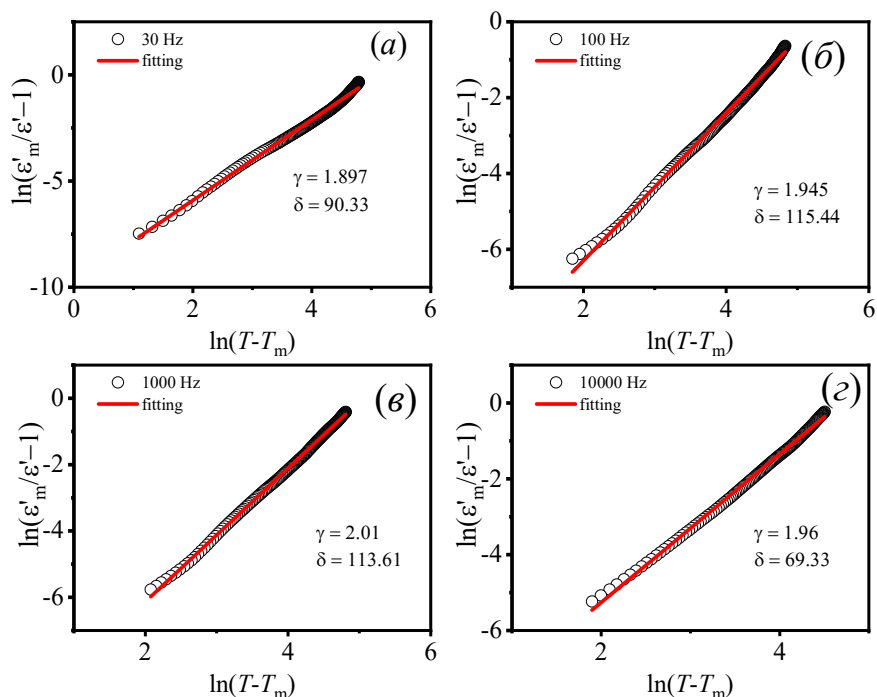


Рисунок Г1 – Зависимость $\ln(1/\varepsilon - 1/\varepsilon_m)$ от $\ln(1/T - 1/T_m)$ $\text{PbMn}_{0.33}\text{Nb}_{0.66}\text{O}_3$

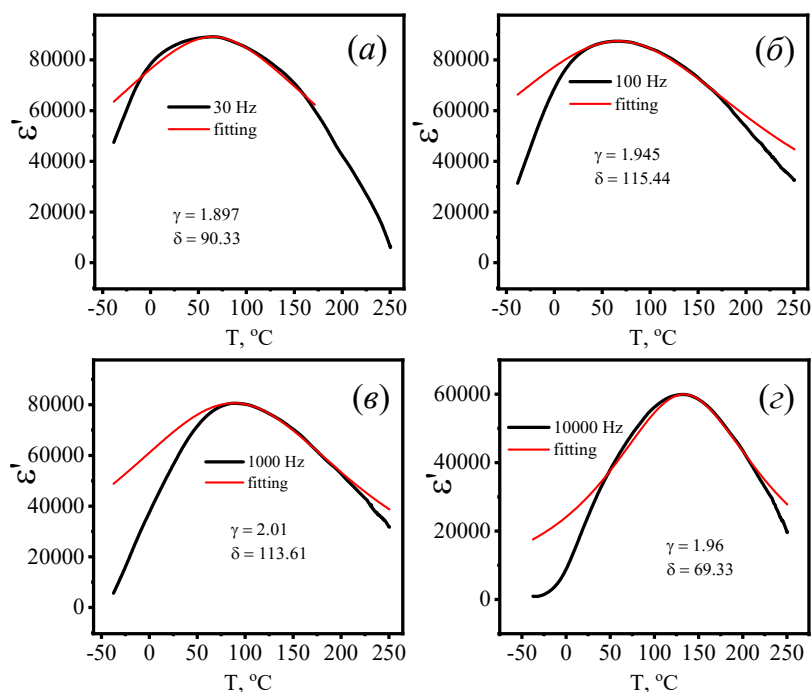


Рисунок Г2 – Температурные зависимости ε' $\text{PbMn}_{0.33}\text{Nb}_{0.66}\text{O}_3$ и аппроксимация экспериментальных зависимостей

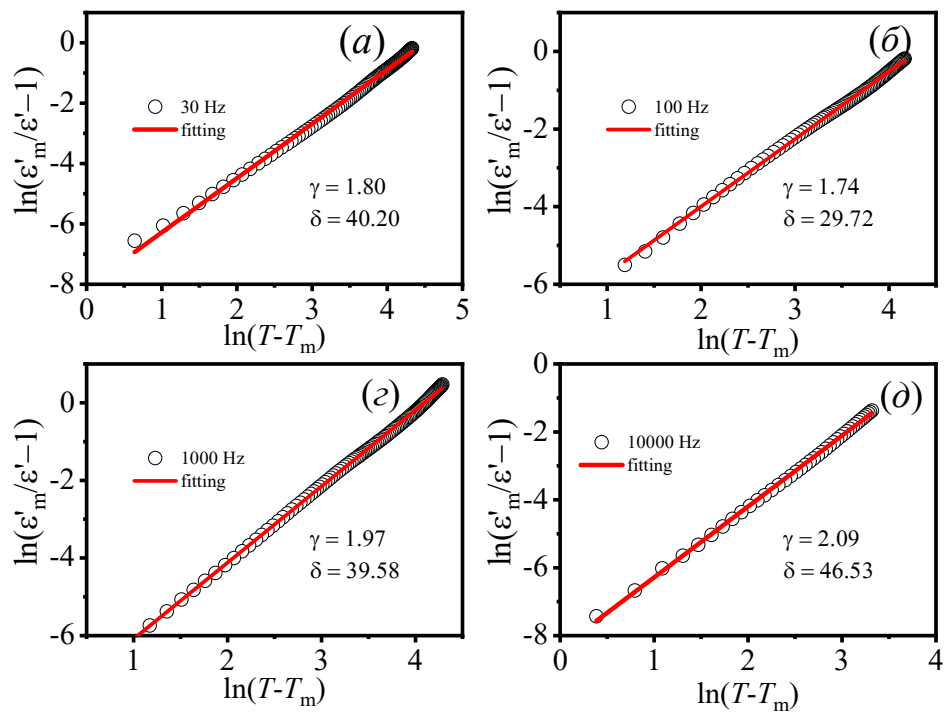


Рисунок Г3 – Зависимость $\ln(1/\epsilon-1/\epsilon_m)$ от $\ln(1/T-1/T_m)$
 $0.85\text{PbMn}_{0.33}\text{Nb}_{0.66}\text{O}_3-0.15\text{PbTiO}_3$

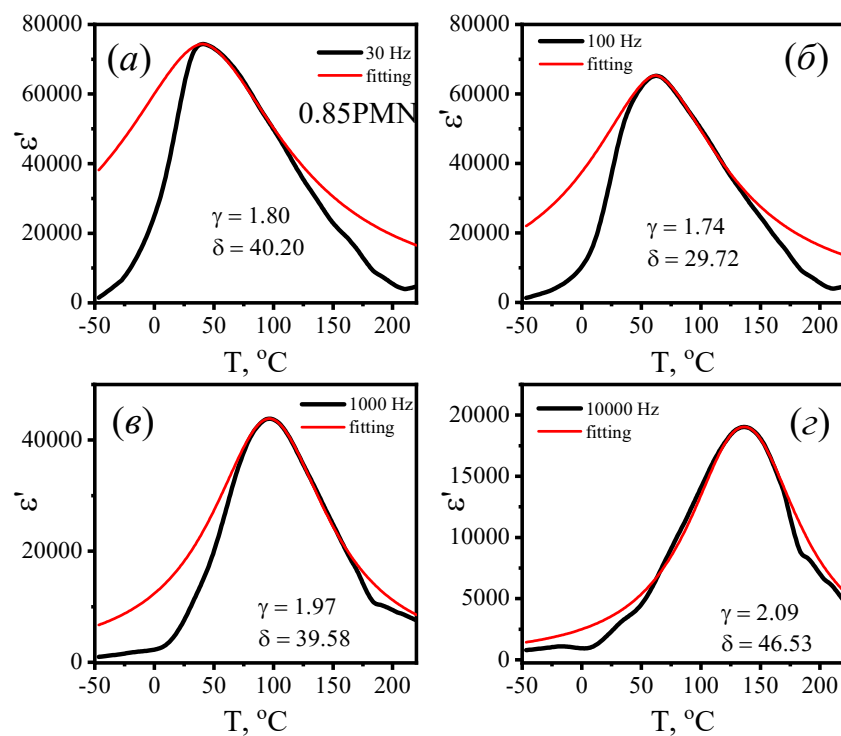


Рисунок Г4 – Температурные зависимости ϵ' $0.85\text{PbMn}_{0.33}\text{Nb}_{0.66}\text{O}_3-0.15\text{PbTiO}_3$ и
 аппроксимация экспериментальных зависимостей

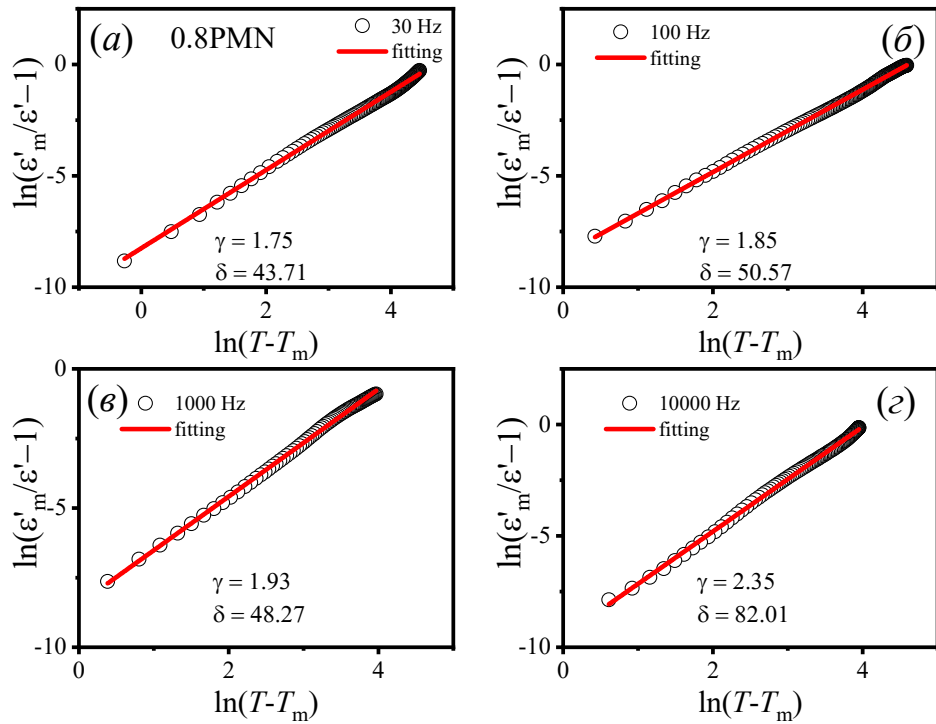


Рисунок Г5 – Зависимость $\ln(1/\varepsilon' - 1/\varepsilon'_m)$ от $\ln(1/T - 1/T_m)$ состава $0.8\text{PbMn}_{0.33}\text{Nb}_{0.66}\text{O}_3 - 0.2\text{PbTiO}_3$

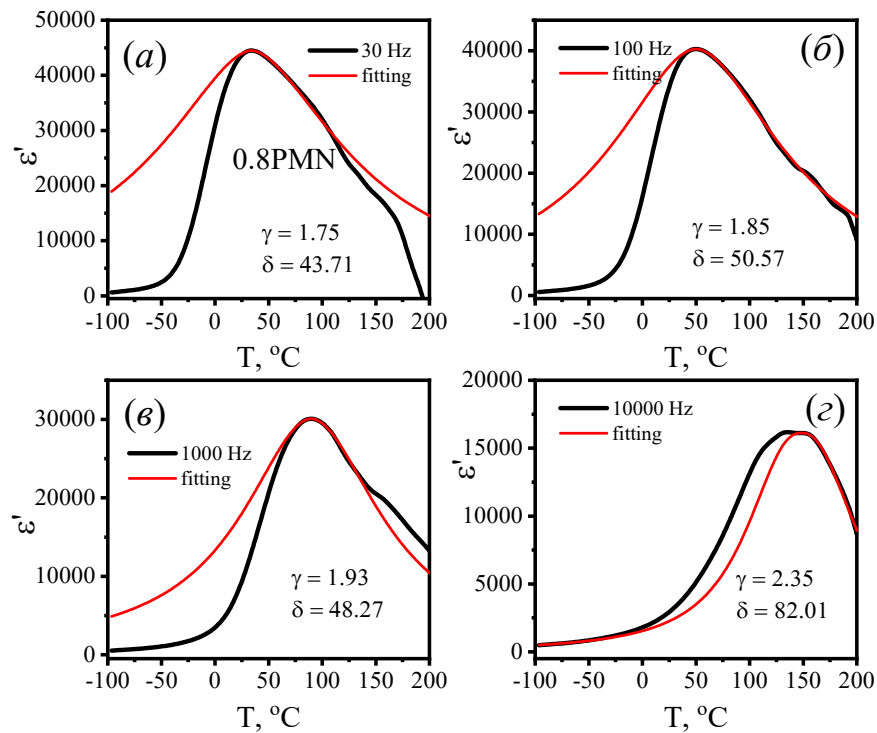


Рисунок Г6 – Температурные зависимости ε' $0.8\text{PbMn}_{0.33}\text{Nb}_{0.66}\text{O}_3 - 0.2\text{PbTiO}_3$ и аппроксимация экспериментальных зависимостей

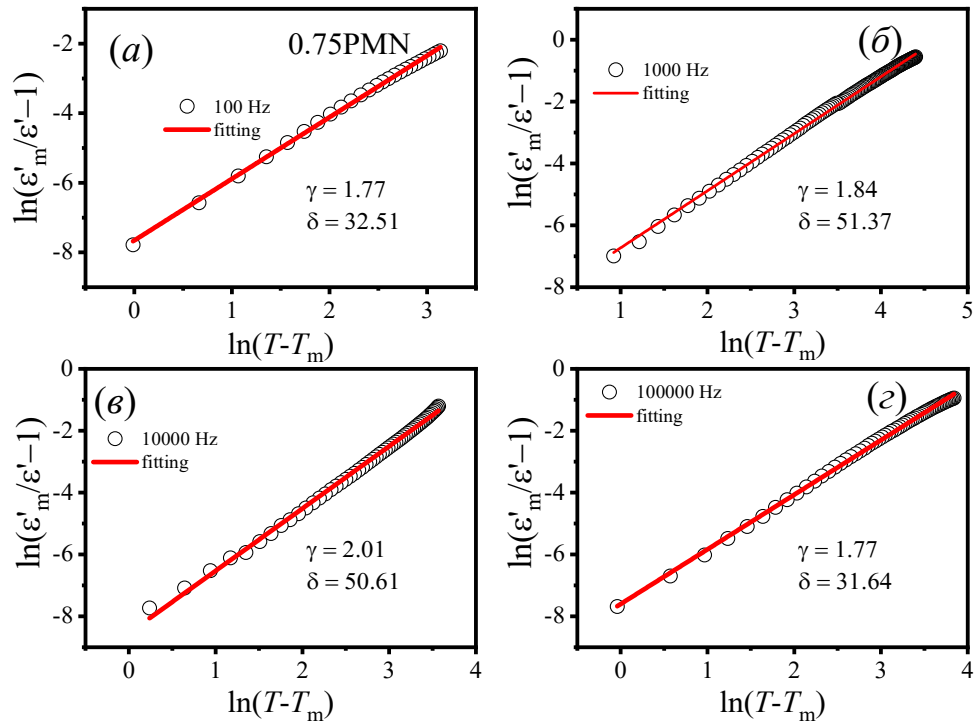


Рисунок Г7 – Зависимость $\ln(1/\varepsilon - 1/\varepsilon_m)$ от $\ln(1/T - 1/T_m)$ состава $0.75\text{PbMn}_{0.33}\text{Nb}_{0.66}\text{O}_3\text{-}0.25\text{PbTiO}_3$

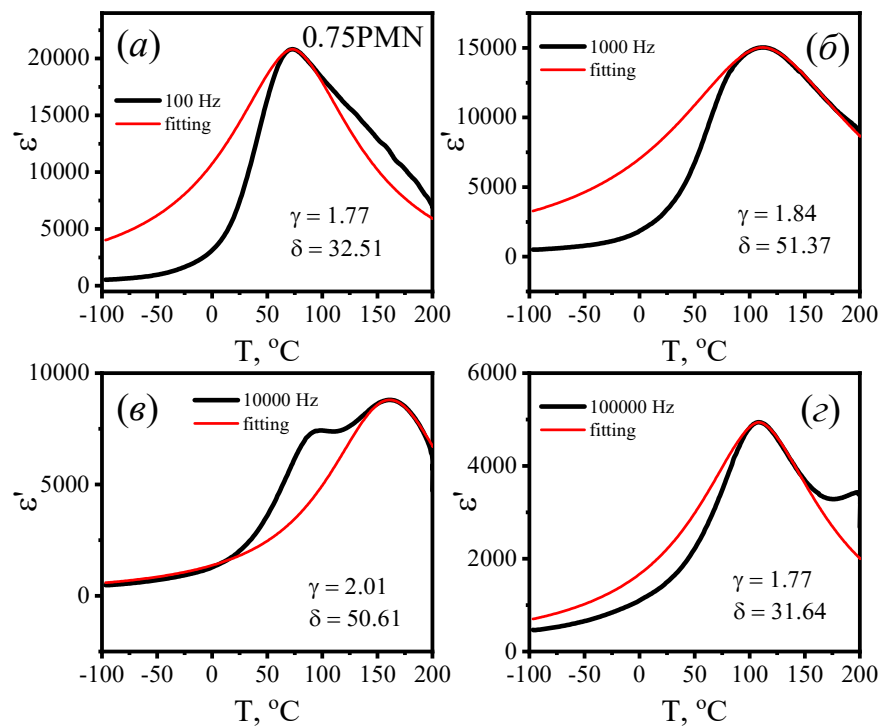


Рисунок Г8 – Температурные зависимости ε' $0.75\text{PbMn}_{0.33}\text{Nb}_{0.66}\text{O}_3\text{-}0.25\text{PbTiO}_3$ и аппроксимация экспериментальных зависимостей

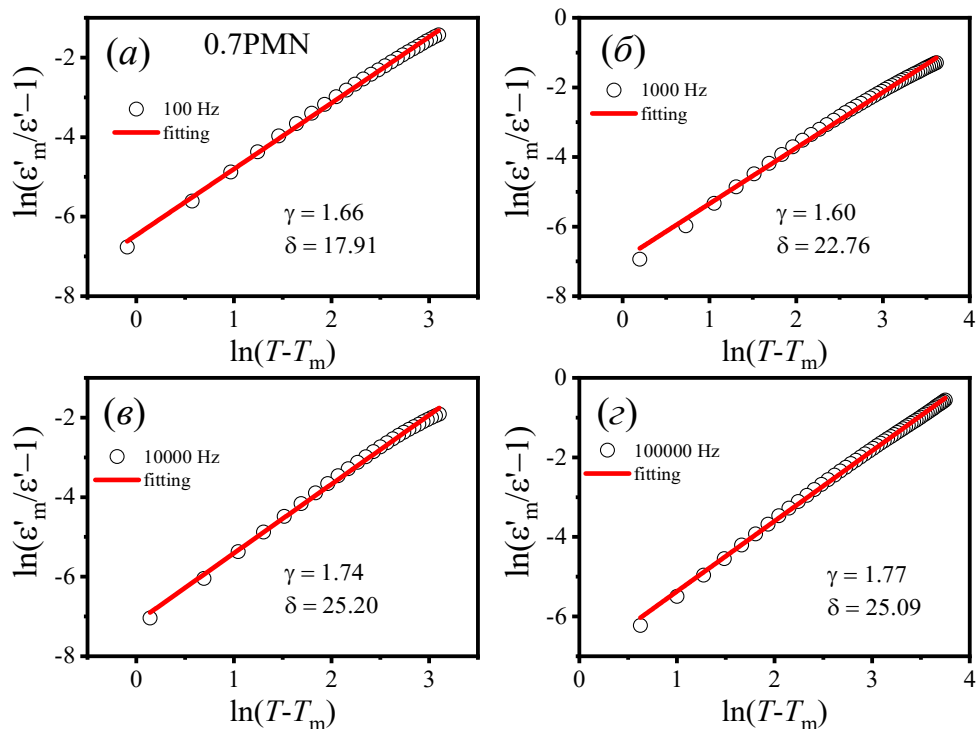


Рисунок Г9 – Зависимость $\ln(1/\epsilon - 1/\epsilon_m)$ от $\ln(1/T - 1/T_m)$ состава $0.7\text{PbMn}_{0.33}\text{Nb}_{0.66}\text{O}_3-0.3\text{PbTiO}_3$

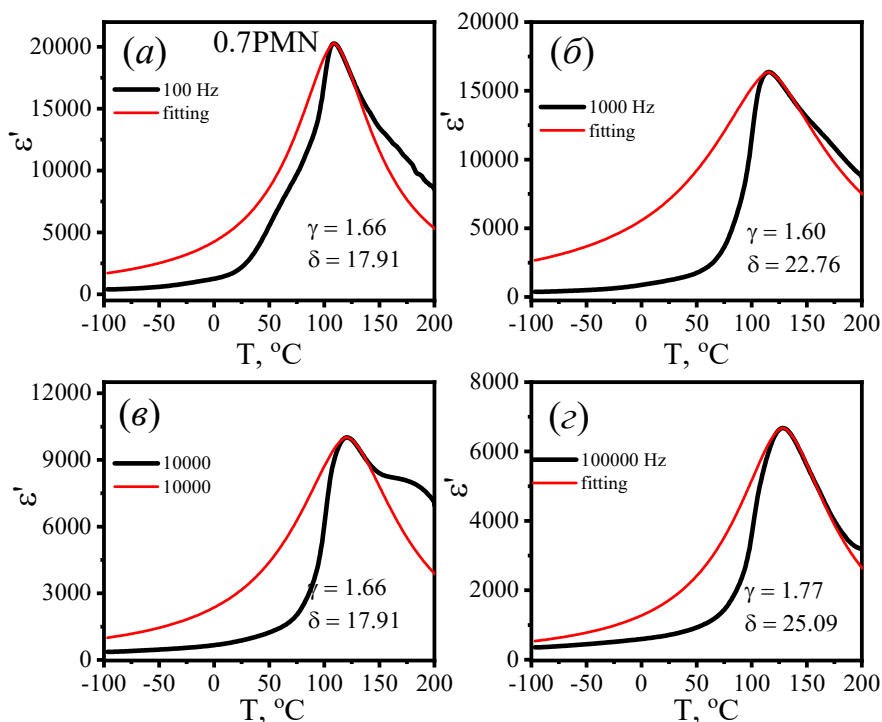


Рисунок Г10 – Температурные зависимости ϵ' $0.7\text{PbMn}_{0.33}\text{Nb}_{0.66}\text{O}_3-0.3\text{PbTiO}_3$ и аппроксимация экспериментальных зависимостей

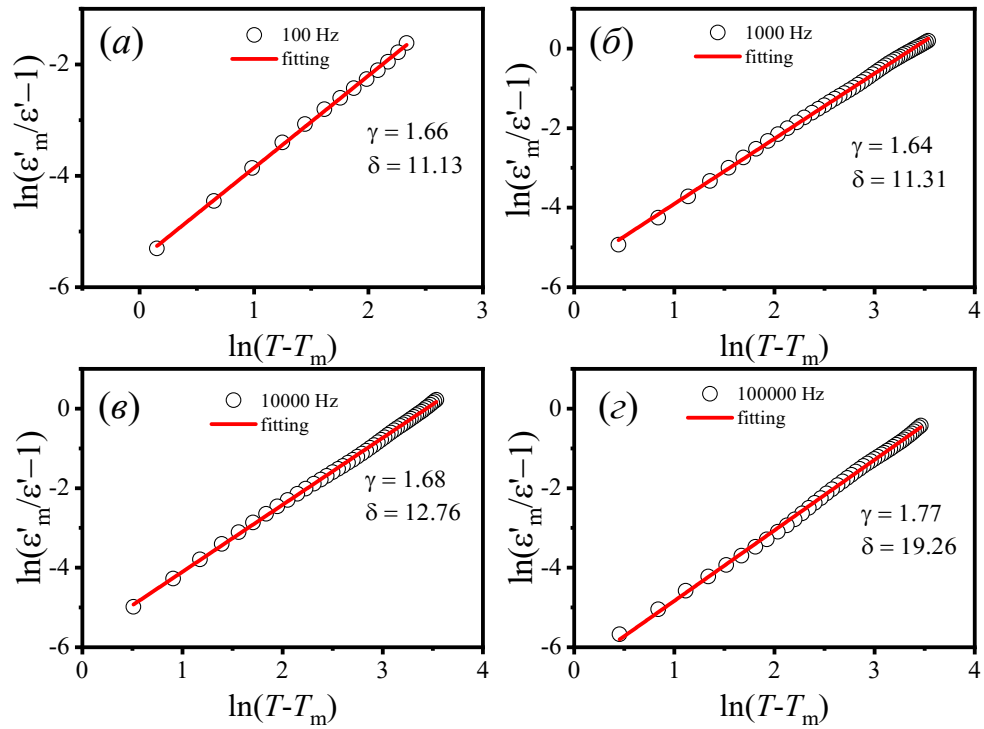


Рисунок Г11 – Зависимость $\ln(1/\varepsilon - 1/\varepsilon_m)$ от $\ln(1/T - 1/T_m)$ состава $0.65\text{PbMn}_{0.33}\text{Nb}_{0.66}\text{O}_3-0.35\text{PbTiO}_3$

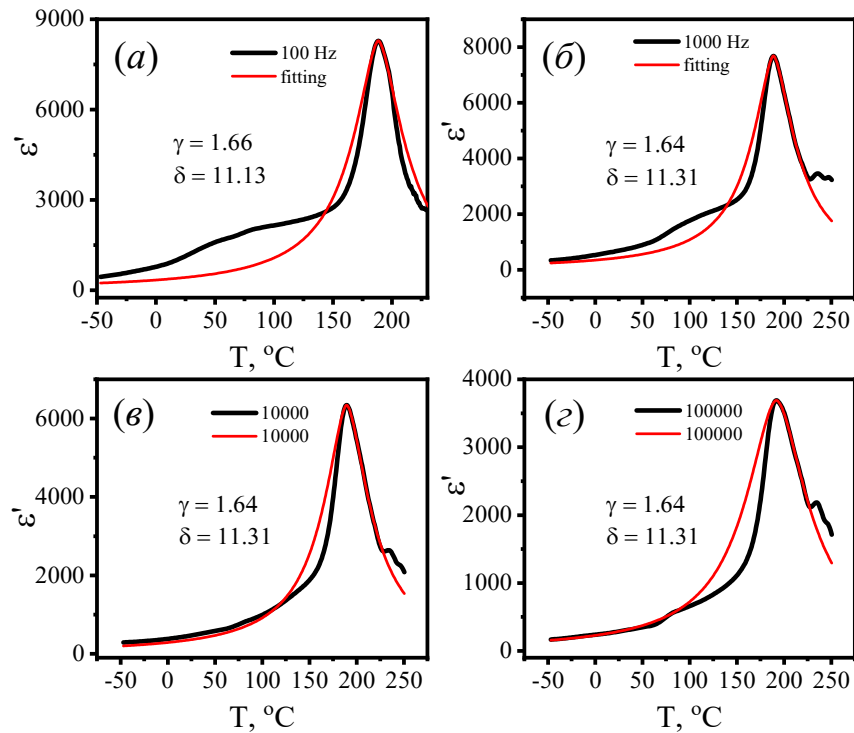


Рисунок Г12 – Температурные зависимости ε' $0.65\text{PbMn}_{0.33}\text{Nb}_{0.66}\text{O}_3-0.35\text{PbTiO}_3$ и аппроксимация экспериментальных зависимостей

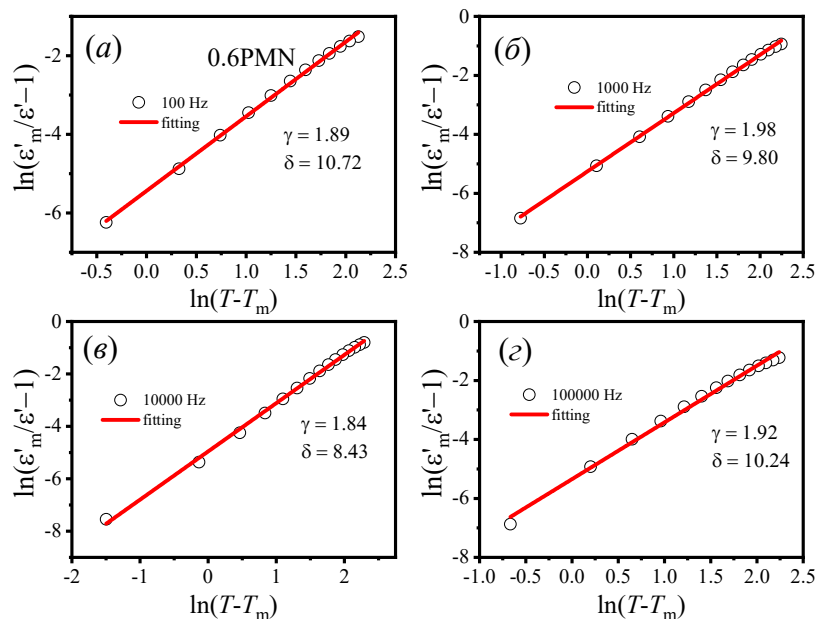


Рисунок Г13 – Зависимость $\ln(1/\epsilon - 1/\epsilon_m)$ от $\ln(1/T - 1/T_m)$ состава $0.6\text{PbMn}_{0.33}\text{Nb}_{0.66}\text{O}_3-0.4\text{PbTiO}_3$

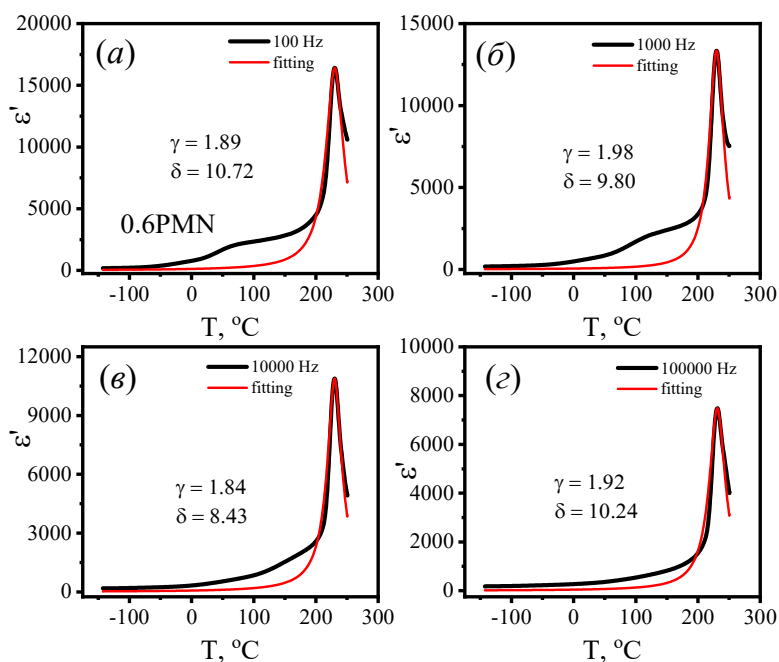


Рисунок Г14 – Температурные зависимости ϵ' $0.6\text{PbMn}_{0.33}\text{Nb}_{0.66}\text{O}_3-0.4\text{PbTiO}_3$ и аппроксимация экспериментальных зависимостей

Графики зависимости $\ln(1/\varepsilon - 1/\varepsilon_m)$ от $\ln(1/T - 1/T_m)$ и $\varepsilon'(T)$ составов

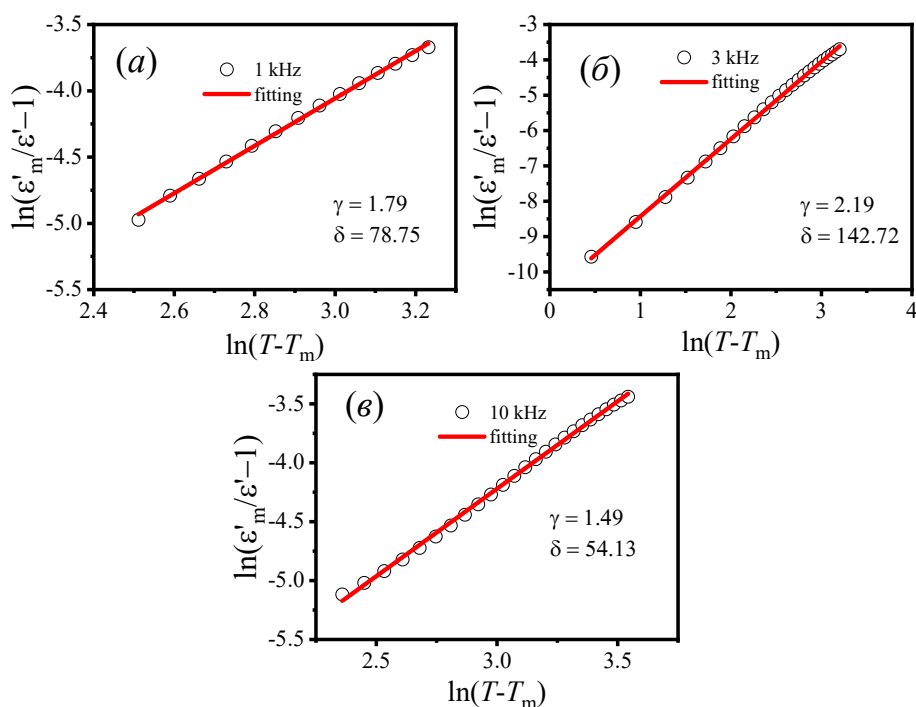


Рисунок Д1 – Зависимость $\ln(1/\varepsilon - 1/\varepsilon_m)$ от $\ln(1/T - 1/T_m)$ $\text{PbMn}_{0.33}\text{Ta}_{0.66}\text{O}_3$

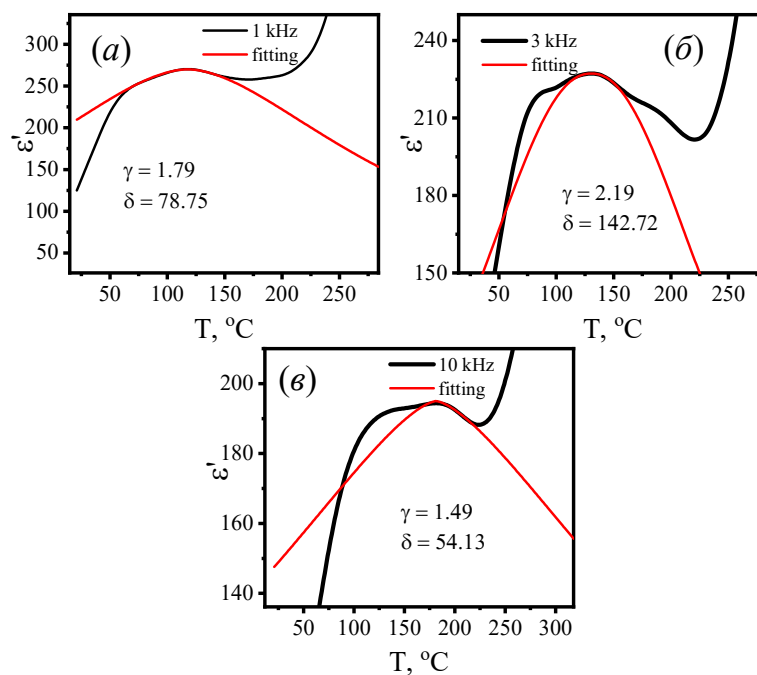


Рисунок Д2 – Температурные зависимости ε' $\text{PbMn}_{0.33}\text{Ta}_{0.66}\text{O}_3$

и аппроксимация экспериментальных зависимостей

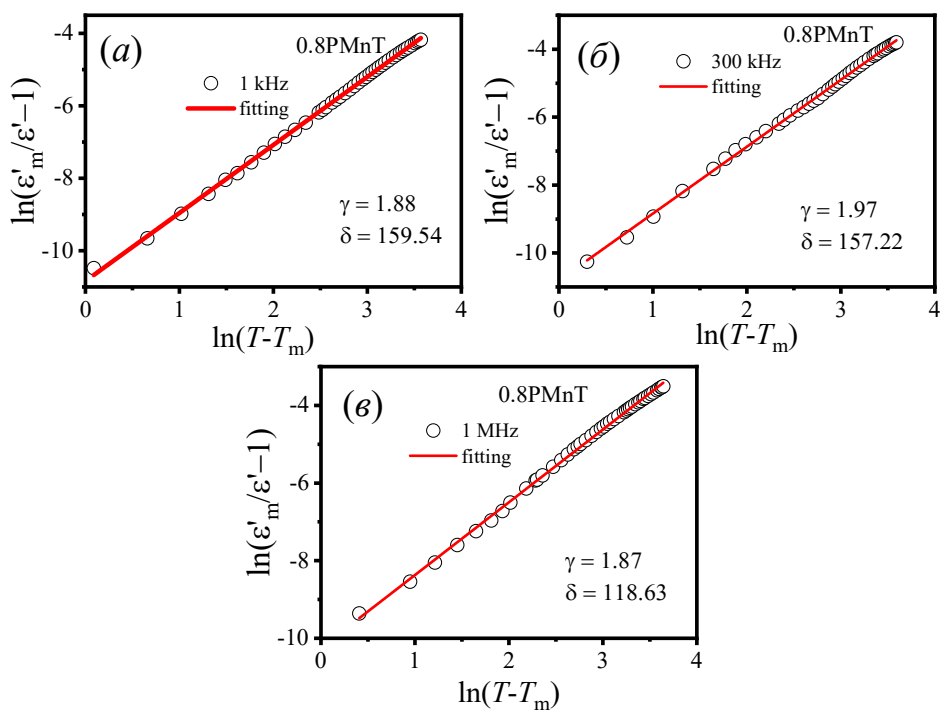


Рисунок Д3 – Зависимость $\ln(1/\varepsilon - 1/\varepsilon_m)$ от $\ln(1/T - 1/T_m)$
 $0.8\text{PbMn}_{0.33}\text{Ta}_{0.66}\text{O}_3 - 0.2\text{PbTiO}_3$

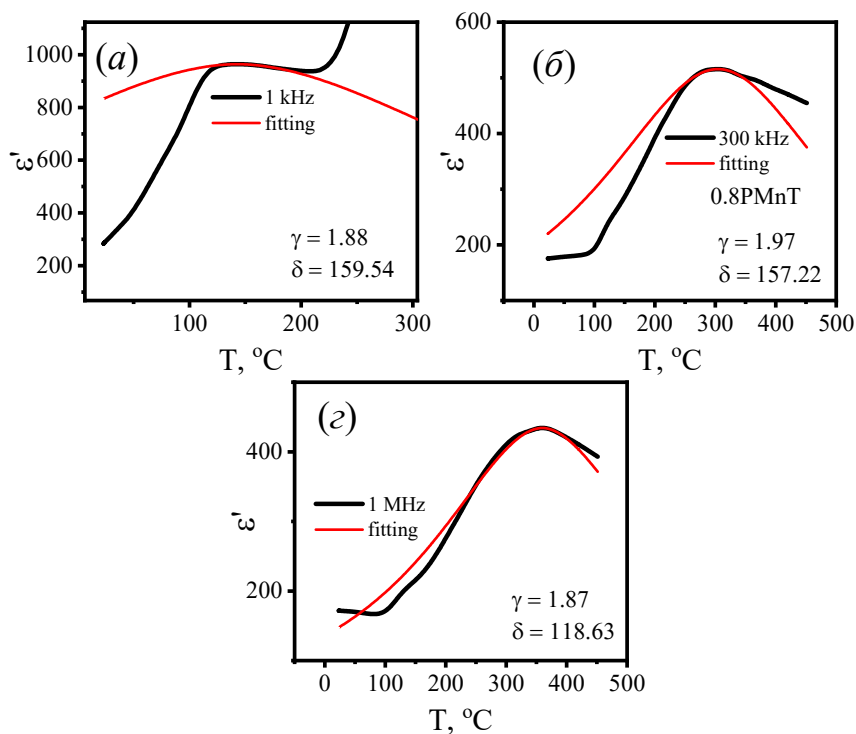


Рисунок Д4 – Температурные зависимости ε' $0.8\text{PbMn}_{0.33}\text{Ta}_{0.66}\text{O}_3 - 0.2\text{PbTiO}_3$
 и аппроксимация экспериментальных зависимостей

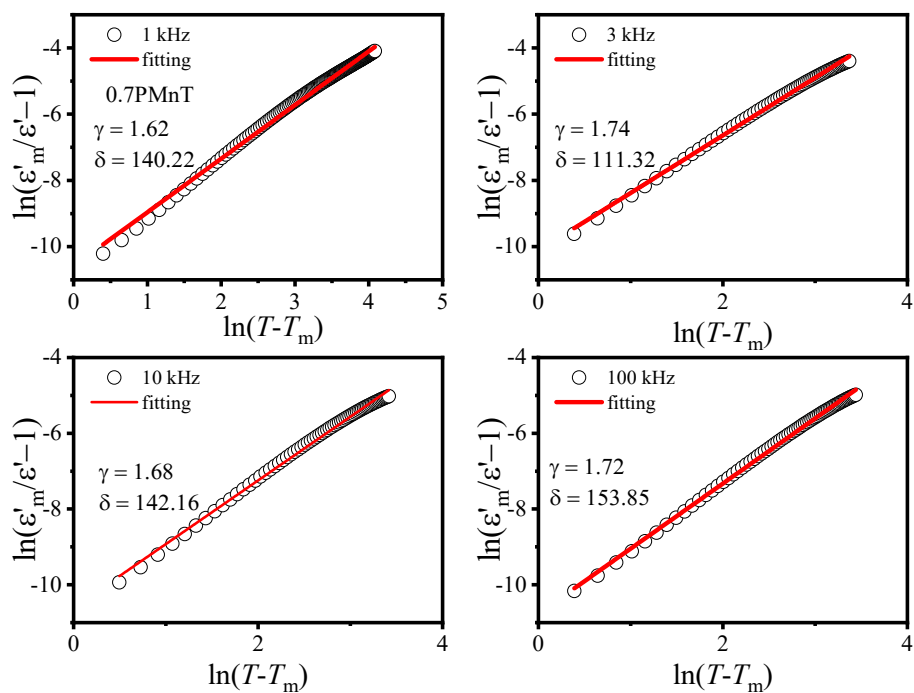


Рисунок Д5 – Зависимость $\ln(1/\epsilon - 1/\epsilon_m)$ от $\ln(1/T - 1/T_m)$ $0.7\text{PbMn}_{0.33}\text{Ta}_{0.66}\text{O}_3 - 0.3\text{PbTiO}_3$

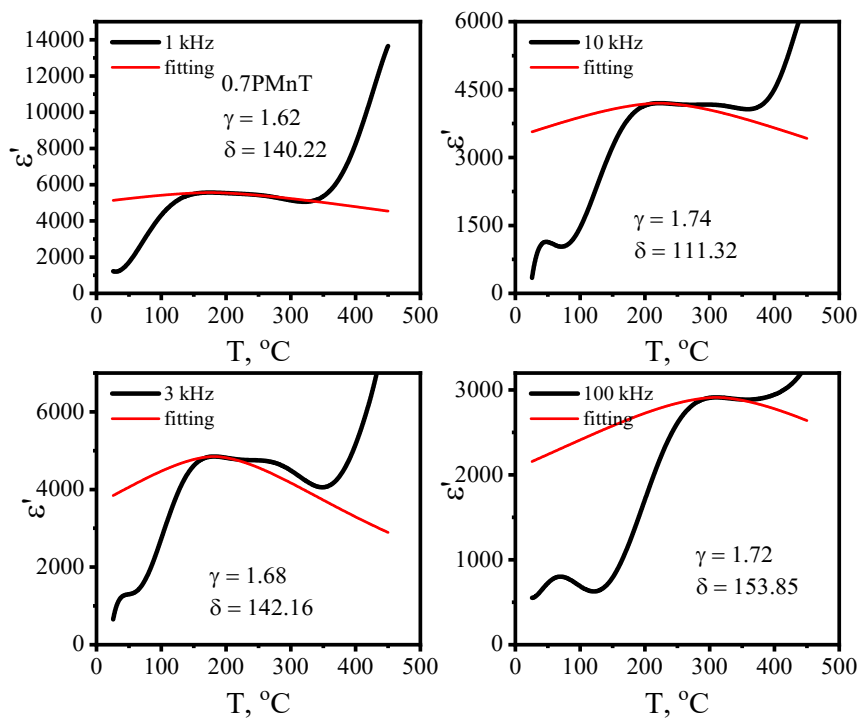


Рисунок Д6 – Температурные зависимости ϵ' $0.7\text{PbMn}_{0.33}\text{Ta}_{0.66}\text{O}_3 - 0.3\text{PbTiO}_3$ и аппроксимация экспериментальных зависимостей

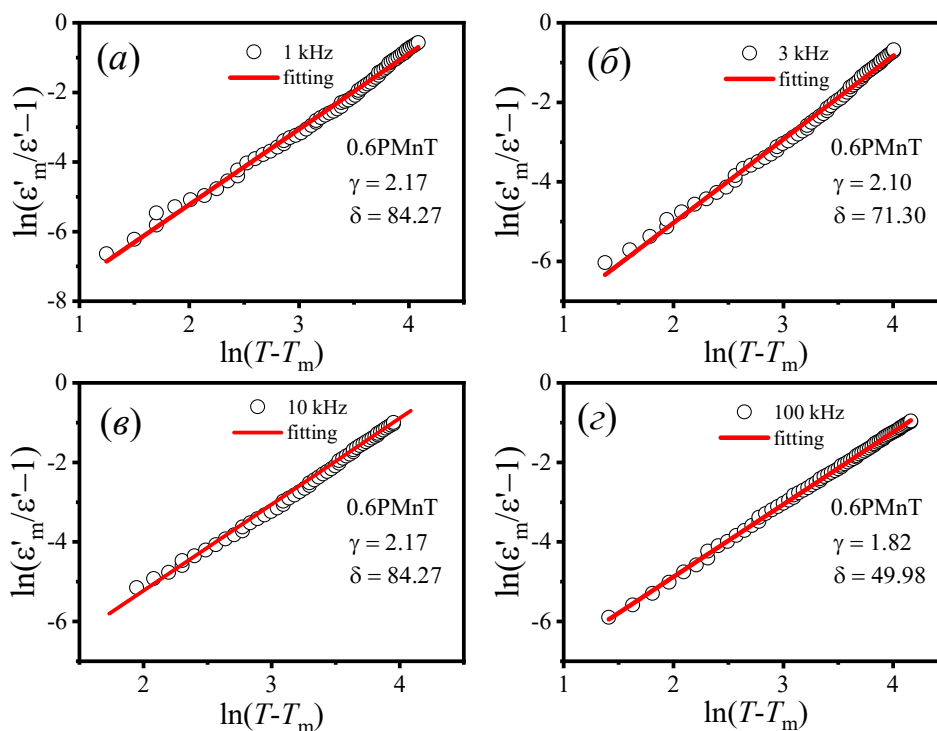


Рисунок Д7 – Зависимость $\ln(1/\epsilon - 1/\epsilon_m)$ от $\ln(1/T - 1/T_m)$
 $0.6\text{PbMn}_{0.33}\text{Ta}_{0.66}\text{O}_3 - 0.4\text{PbTiO}_3$

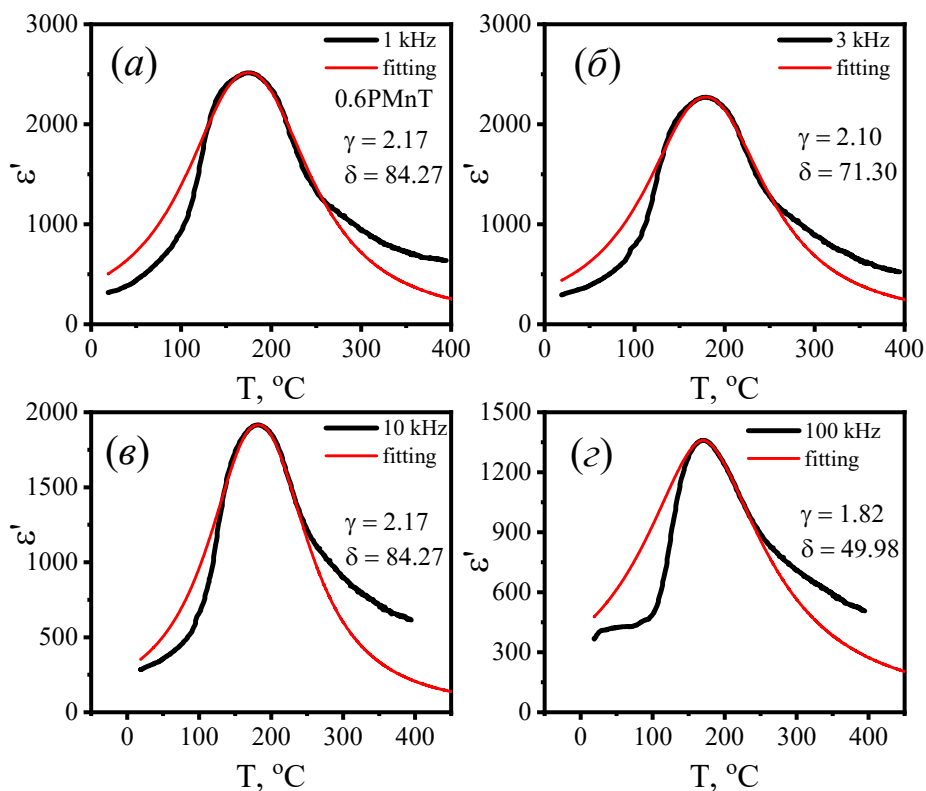


Рисунок Д8 – Температурные зависимости ϵ' $0.6\text{PbMn}_{0.33}\text{Ta}_{0.66}\text{O}_3 - 0.4\text{PbTiO}_3$
и аппроксимация экспериментальных зависимостей

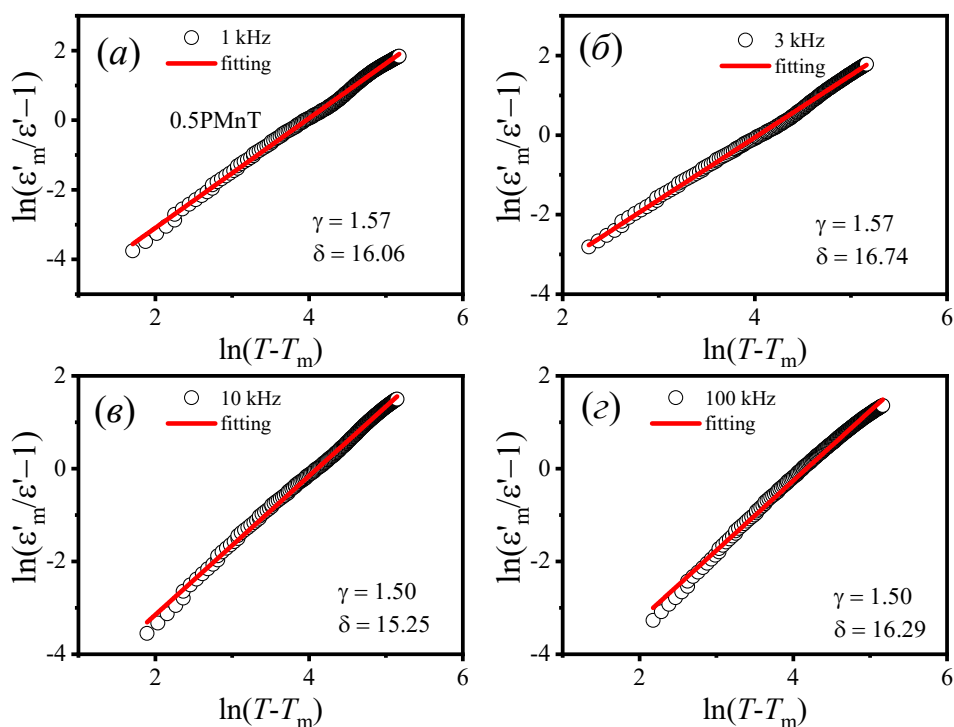


Рисунок Д9 – Зависимость $\ln(1/\varepsilon - 1/\varepsilon_m)$ от $\ln(1/T - 1/T_m)$
 $0.5\text{PbMn}_{0.33}\text{Ta}_{0.66}\text{O}_3$ - 0.5PbTiO_3

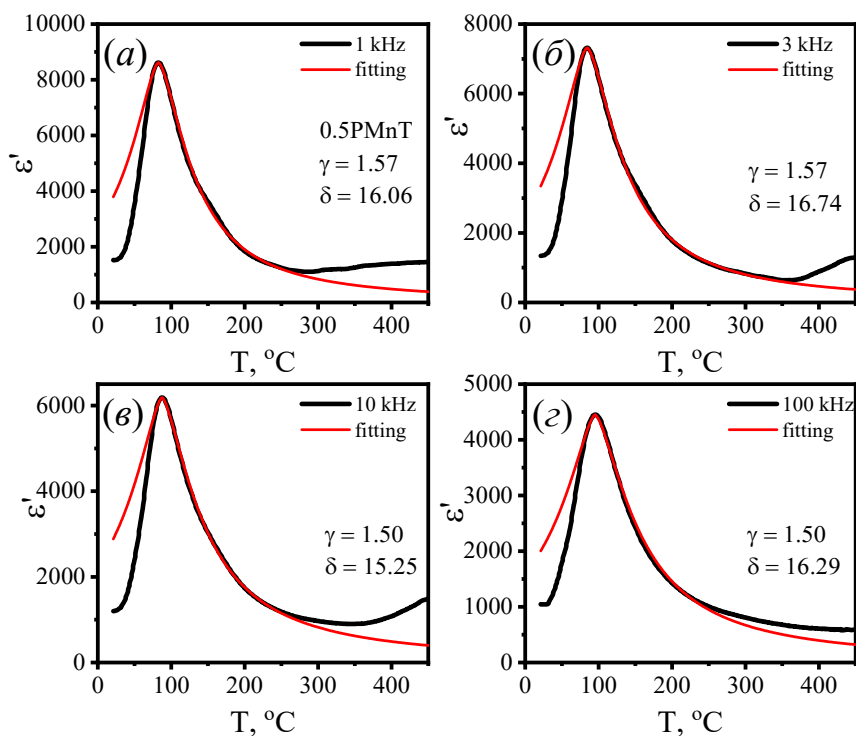


Рисунок Д10 – Температурные зависимости ε' $0.5\text{PbMn}_{0.33}\text{Ta}_{0.66}\text{O}_3$ - 0.5PbTiO_3
и аппроксимация экспериментальных зависимостей

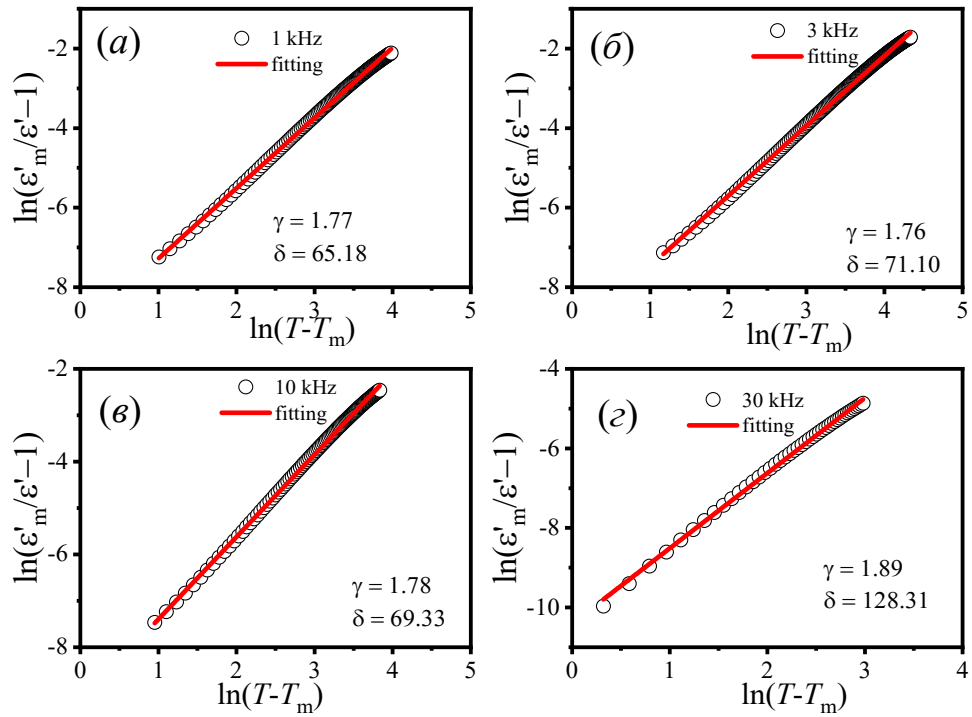


Рисунок Д11 – Зависимость $\ln(1/\epsilon - 1/\epsilon_m)$ от $\ln(1/T - 1/T_m)$
 $0.4\text{PbMn}_{0.33}\text{Ta}_{0.66}\text{O}_3 - 0.6\text{PbTiO}_3$

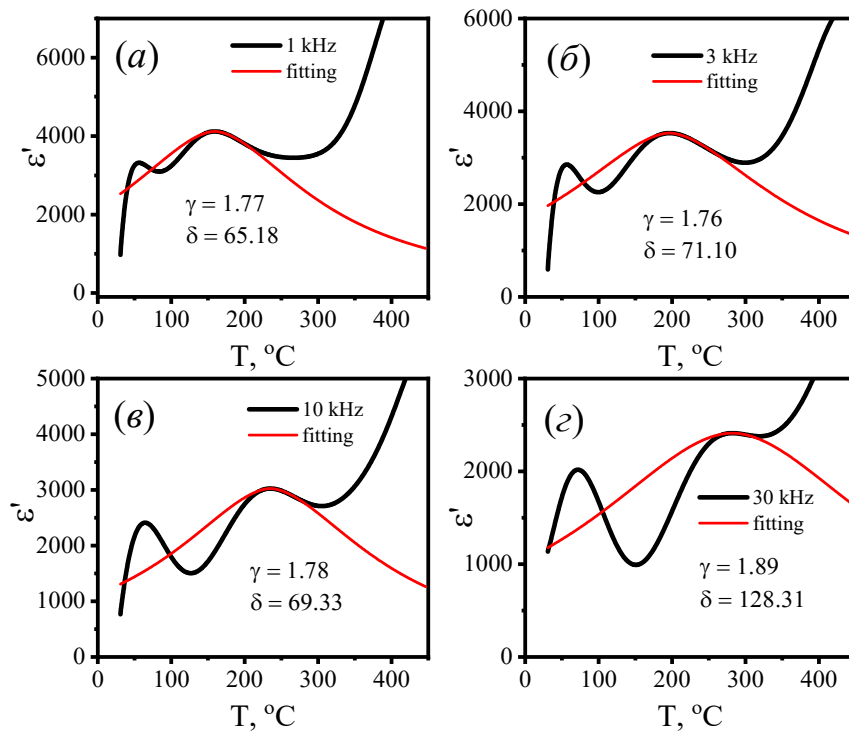


Рисунок Д12 – Температурные зависимости ϵ' $0.4\text{PbMn}_{0.33}\text{Ta}_{0.66}\text{O}_3-0.6\text{PbTiO}_3$
и аппроксимация экспериментальных зависимостей

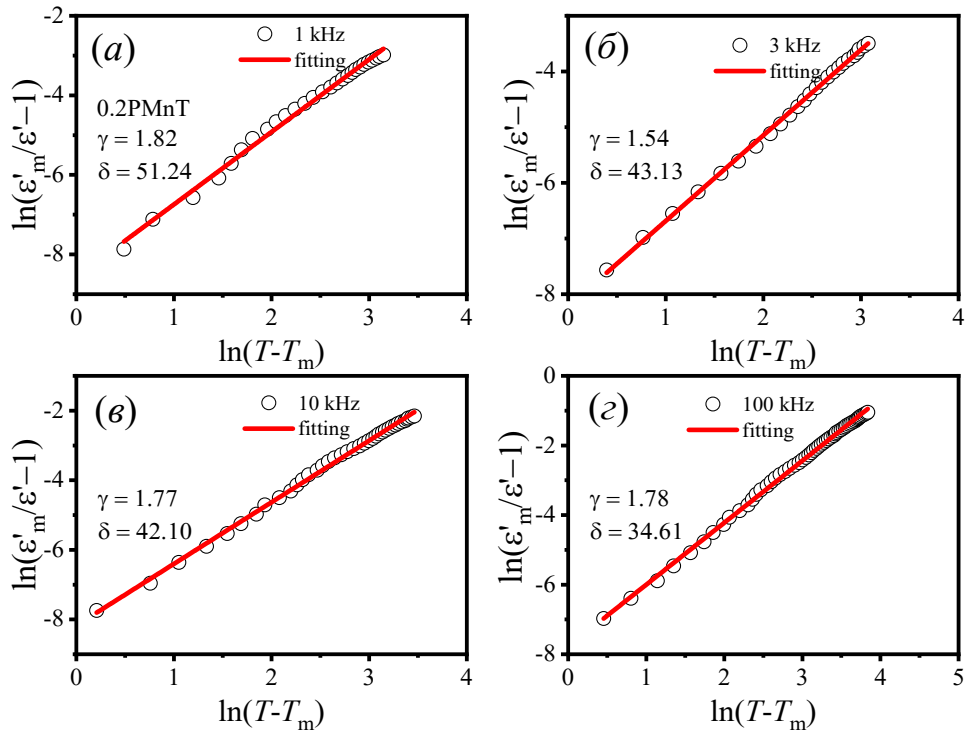


Рисунок Д13 – Зависимость $\ln(1/\epsilon - 1/\epsilon_m)$ от $\ln(1/T - 1/T_m)$
 $0.2\text{PbMn}_{0.33}\text{Ta}_{0.66}\text{O}_3-0.8\text{PbTiO}_3$

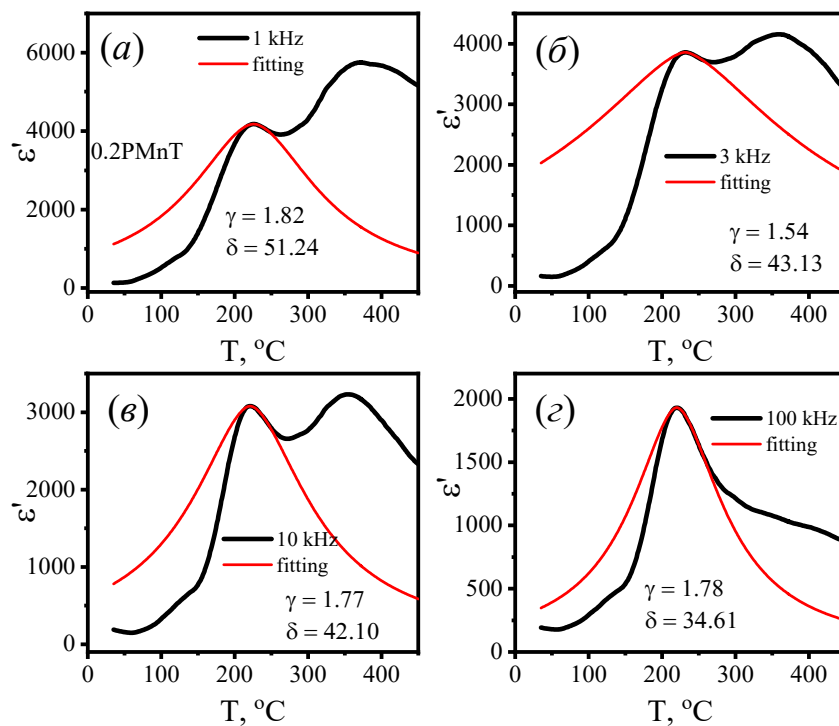


Рисунок Д14 – Температурные зависимости ϵ'_ω $0.2\text{PbMn}_{0.33}\text{Ta}_{0.66}\text{O}_3-0.8\text{PbTiO}_3$
и аппроксимация экспериментальных зависимостей

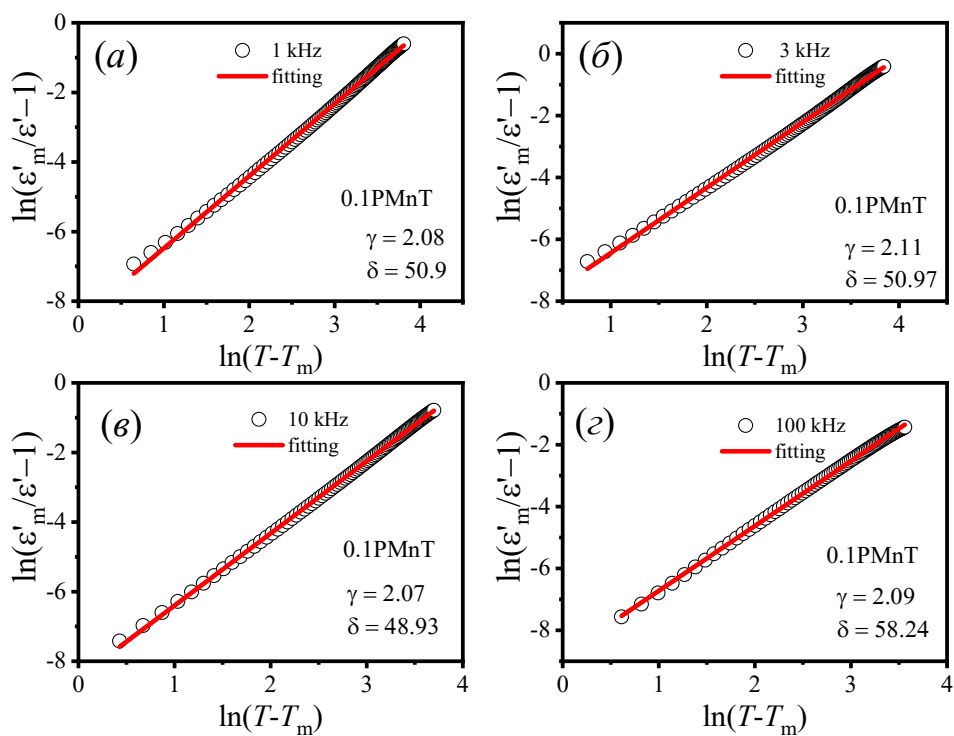


Рисунок Д15 – Зависимость $\ln(1/\epsilon - 1/\epsilon_m)$ от $\ln(1/T - 1/T_m)$
 $0.1\text{PbMn}_{0.33}\text{Ta}_{0.66}\text{O}_3-0.9\text{PbTiO}_3$

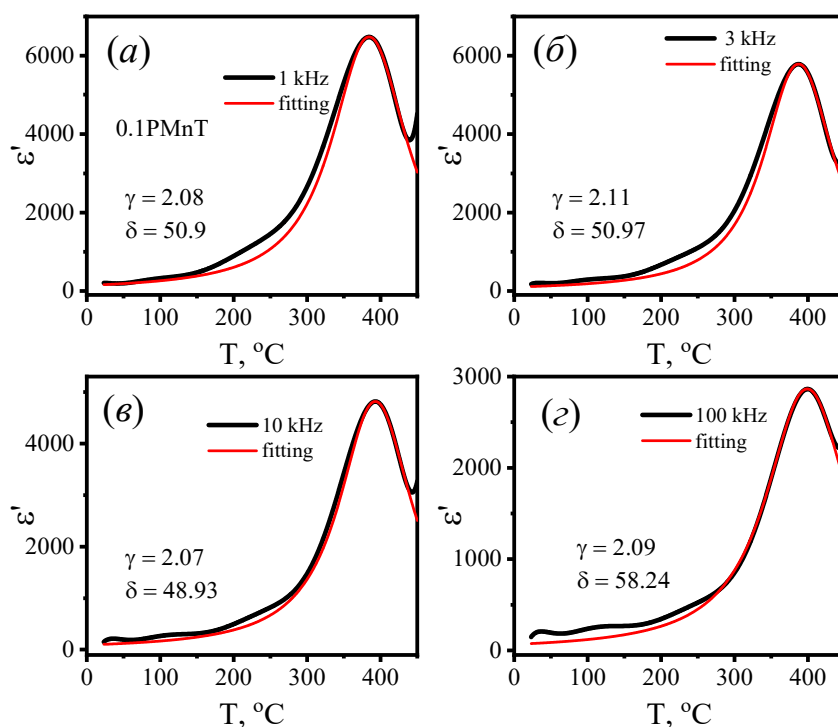


Рисунок Д16 – Температурные зависимости ϵ' $0.1\text{PbMn}_{0.33}\text{Ta}_{0.66}\text{O}_3-0.9\text{PbTiO}_3$
и аппроксимация экспериментальных зависимостей