

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ
*Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования*
«Южный федеральный университет»

На правах рукописи

МОЦЕЙКО Алексей Витальевич

**Атомное упорядочение, магнитные и
магнитоэлектрические свойства оксидов и сульфидов со
структурами перовскита и шпинели**

1.3.8. Физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук
Тер-Оганесян Никита Валерьевич

Ростов-на-Дону — 2025

Содержание

	Стр.
Введение	4
1 Многокатионные функциональные материалы со структурами перовскита и шпинели (<i>литературный обзор</i>)	11
1.1 Магнитные материалы и мультиферроики	11
1.2 Мультиферроики со структурой перовскита	17
1.3 Высокоэнтропийные сложные оксиды со структурой перовскита	23
1.4 Магнитоэлектрики и мультиферроики со структурой шпинели	28
2 Методы исследования	35
2.1 Метод Монте-Карло для моделирования катионного упорядочения в сложных оксидах со структурой перовскита	35
2.2 Метод Монте-Карло для моделирования магнитного упорядочения	39
2.3 Метод расчёта обменных взаимодействий в рамках теории функционала плотности	42
3 Атомное упорядочение в <i>B</i> -подрешётке высокоэнтропийных сложных оксидов со структурой перовскита	47
3.1 Атомное упорядочение в свинецсодержащих высокоэнтропийных перовскитах	47
3.2 Атомное упорядочение в барийсодержащих высокоэнтропийных перовскитах	53
3.3 Обобщение результатов моделирования атомного упорядочения в высокоэнтропийных перовскитах	62
4 Магнитные свойства твёрдых растворов систем $(1 - x)\text{BiFeO}_3 -$ $x\text{AFe}_{1/2}\text{M}_{1/2}\text{O}_3$ ($A = \text{Pb, Ba, Ca, Sr}$; $M = \text{Nb, Sb}$)	69
4.1 Температуры магнитных фазовых переходов и магнитная восприимчивость	70
4.2 Магнитные фазовые диаграммы твёрдых растворов системы $(1 - x)\text{BiFeO}_3 - x\text{PbFe}_{1/2}\text{Sb}_{1/2}\text{O}_3$	77
4.3 Магнитные фазовые переходы в $\text{PbFe}_{1/2}\text{Sb}_{1/2}\text{O}_3$ с различной степенью атомного упорядочения	83

5	Магнитоэлектрические свойства и магнитная фазовая диаграмма «поле — температура» шпинели MnCr_2S_4 с упорядочением Яфета–Киттеля	86
5.1	Индукцирование электрической поляризации упорядочением типа Яфета–Киттеля в шпинелях	86
5.2	Моделирование магнитных фазовых переходов в MnCr_2S_4 методом Монте-Карло	87
	Заключение	95
	Список цитированной литературы	97
	Приложение А. Список публикаций автора по теме диссертации	129
	Приложение Б. Перечень используемых в тексте аббревиатур и обозначений	132

Введение

Актуальность темы. Одной из ключевых задач физики конденсированного состояния является поиск и исследование свойств новых функциональных материалов, перспективных для практических приложений. Сегнетоэлектрики, ферромагнетики и сегнетоэластики составляют три значительных класса функциональных материалов, которые нетривиальным образом взаимодействуют с соответствующими макроскопическими тензорными полями — электрическим, магнитным и полем деформаций, что позволяет использовать их в различных приборах и устройствах. Эти классы материалов могут быть естественным образом расширены, например, антисегнетоэлектрическими, антиферромагнитными и ферромагнитными кристаллами, которые также представляют практический интерес.

В последние двадцать пять лет активно исследуются так называемые мультиферроики — материалы, в которых сосуществуют по крайней мере два из трёх типов макроскопического упорядочения: сегнетоэлектрического, магнитного и сегнетоэластического. Наибольший интерес представляют мультиферроики с сегнетоэлектрическим и магнитным упорядочениями. Такое сочетание свойств в одном материале открывает новые перспективы управления электрической и магнитной подсистемой соответственно магнитным и электрическим полями за счёт магнитоэлектрического эффекта, что может использоваться для создания сенсоров, элементов памяти новых типов, устройств спинтроники и других [1].

Наиболее известные и практически важные сегнетоэлектрики относятся к кристаллическому классу перовскита. К этому же классу относится наиболее известный мультиферроик — феррит висмута, BiFeO_3 , обладающий высокими температурами сегнетоэлектрического и магнитного упорядочений. Однако его функциональные свойства ограничены из-за достаточно высокой проводимости, наличия антиферромагнитной, а не ферромагнитной структуры, а также пространственной модуляции магнитного порядка [2]. Наиболее известные диэлектрические магнетики принадлежат кристаллическому классу шпинели, включая и первый известный человечеству естественный магнит — минерал магнетит, Fe_3O_4 .

Несмотря на большое разнообразие магнитных свойств шпинелей, известно относительно немного демонстрирующих магнитоэлектрические свойства составов, что делает актуальным поиск новых шпинелей – магнитоэлектриков либо исследование уже известных [3; 4].

Кристаллы типа перовскита часто испытывают возникновение спонтанной электрической поляризации. Для появления спонтанного магнитного порядка необходимо наличие в кристаллической структуре достаточного количества переходных элементов с незаполненными электронными оболочками. Поэтому одной из перспективных стратегий дизайна новых мультиферроиков является создание твёрдых растворов перовскитов, содержащих магнитные ионы. Наиболее активно исследуются твёрдые растворы ViFeO_3 с другими кристаллами типа перовскита, например $\text{ViFeO}_3\text{-PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ и $\text{ViFeO}_3\text{-PbFe}_{1/2}\text{Sb}_{1/2}\text{O}_3$, что позволяет сблизить температуры сегнетоэлектрического и магнитного фазовых переходов, уменьшить проводимость и разрушить пространственную модуляцию магнитной структуры [5]. При этом $\text{PbFe}_{1/2}\text{Sb}_{1/2}\text{O}_3$ обладает упорядоченным расположением атомов Fe и Sb по *B*-подрешётке структуры перовскита, степень упорядочения которой, однако, может быть снижена на этапе синтеза либо постсинтезной обработкой [6]. Поэтому и в твёрдых растворах $\text{ViFeO}_3\text{-PbFe}_{1/2}\text{Sb}_{1/2}\text{O}_3$ возможно возникновение атомного упорядочения, степень которого может влиять как на сегнетоэлектрические, так и на магнитные свойства.

При создании твёрдых растворов перовскитов естественным образом возникают катионные подрешётки, заполненные несколькими сортами атомов. Если в одной из подрешёток количество таких сортов больше либо равно пяти, а сами атомы взяты в примерно эквимольном соотношении, то такие перовскиты принято называть высокоэнтропийными, что обусловлено достаточно высокой конфигурационной энтропией распределения атомов по эквивалентным узлам кристаллической решётки. Высокоэнтропийные оксиды и, в частности, перовскиты являются активно исследуемой областью физики конденсированного состояния в последние 10 лет, что обусловлено перспективными свойствами таких материалов [7].

Фазовые переходы атомного упорядочения в двойных перовскитах, таких как, например, $\text{PbSc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$, и их влияние на физические свойства активно исследуются уже более 50 лет [8]. В высокоэнтропийных перовскитах

проблема атомного упорядочения выходит теперь на новый уровень, требуя ответа на вопросы о возможности атомного упорядочения в них, условиях его возникновения, типах атомного порядка и его влияния на функциональные свойства. Поэтому тема диссертации, посвящённой исследованию атомного упорядочения, магнитных и магнитоэлектрических свойств оксидов и сульфидов со структурами типа перовскита и шпинели, является актуальной.

Объекты исследований:

- средне- и высокоэнтропийные соединения $A(B_1, B_2, \dots, B_n)O_3$ со структурой типа перовскита;
- твёрдые растворы систем $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{AFe}_{1/2}\text{M}_{1/2}\text{O}_3$ ($A = \text{Pb}, \text{Ba}, \text{Ca}$ или Sr ; $M = \text{Nb}$ или Sb) со структурой типа перовскита;
- сульфид MnCr_2S_4 со структурой типа шпинели.

Цель работы. Установить особенности возникновения атомного упорядочения в высокоэнтропийных перовскитах с общей химической формулой $A(B_1, B_2, \dots, B_n)O_3$, влияние степени атомного упорядочения на магнитные свойства твёрдых растворов систем $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{AFe}_{1/2}\text{M}_{1/2}\text{O}_3$ ($A = \text{Pb}, \text{Ba}, \text{Ca}$ или Sr ; $M = \text{Nb}$ или Sb), а также особенности возникновения магнитных и магнитоэлектрических свойств MnCr_2S_4 .

Для достижения поставленной цели в работе решались следующие **задачи:**

1. Разработка модели для численного моделирования процессов атомного упорядочения в перовскитах ABO_3 с произвольным заполнением B -подрешётки и при произвольном давлении.
2. Расчёт температур фазовых переходов атомного упорядочения, определение типов возникающего атомного порядка и выявление общих закономерностей для перспективных высокоэнтропийных оксидов семейства перовскита.
3. Разработка программы для численного моделирования магнитных фазовых переходов при помощи метода Монте-Карло, которая учитывает одноионную анизотропию и произвольное заполнение подрешёток немагнитными атомами.
4. Выявление концентрационной эволюции магнитных свойств в твёрдых растворах систем $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{AFe}_{1/2}\text{M}_{1/2}\text{O}_3$ ($A = \text{Pb}, \text{Ba},$

Sr или Ca; $M = \text{Nb}$ или Sb) и влияния на них локального и дальнего атомного упорядочения в B -подрешётке структуры перовскита.

5. Расчёт магнитной фазовой диаграммы MnCr_2S_4 в координатах магнитное поле-температура и определение механизма возникновения магнитоэлектрических свойств.

Научная новизна полученных результатов заключается в том, что впервые:

- на основе модели ненапряжённых катион-анионных связей разработана программа для моделирования при помощи метода Монте-Карло атомного упорядочения в оксидах типа перовскита с произвольным заполнением B -подрешётки с учётом внешнего давления;

- расчёты температур фазовых переходов атомного упорядочения (T_{od}) для ряда высокоэнтропийных перовскитов выявили количественную зависимость T_{od} от нормированного среднеквадратичного отклонения длин катион-анионных связей атомов в B -подрешётке;

- определена эволюция с концентрацией x температуры магнитных фазовых переходов, магнитных свойств и типов возникающего магнитного порядка в твёрдых растворах систем $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{AFe}_{1/2}\text{M}_{1/2}\text{O}_3$ ($A = \text{Pb}$, Ba , Ca или Sr ; $M = \text{Nb}$ или Sb) с учётом возможности кластеризации атомов, а также локального или дальнего атомного упорядочения в B -подрешётке структуры перовскита;

- на примере соединения MnCr_2S_4 показано, что треугольное упорядочение типа Яфета–Киттеля с неколлинеарным упорядочением спинов в A -подрешётке шпинелей приводит к возникновению электрической поляризации;

- показано, что сложная фазовая диаграмма MnCr_2S_4 в координатах «магнитное поле – температура» объясняется учётом одноионной магнитной анизотропии.

Теоретическая и практическая значимость полученных результатов заключается в том, что

1. Получено простое соотношение для оценки температуры атомного упорядочения в высокоэнтропийных оксидах типа перовскита с произвольным заполнением B -подрешётки, которое может быть

- использовано в экспериментальных исследованиях для быстрого определения возможности атомного упорядочения в конкретных высокоэнтропийных перовскитах.
2. Разработанная модель расчёта процессов атомного упорядочения в высокоэнтропийных перовскитах позволяет оценивать распределение катионов по упорядочивающимся подрешёткам, что важно для правильной интерпретации экспериментальных рентгендифракционных данных.
 3. Рассчитанные зависимости температур магнитного упорядочения от концентрации в твёрдых растворах систем $(1 - x)\text{BiFeO}_3 - x\text{AFe}_{1/2}\text{M}_{1/2}\text{O}_3$ ($A = \text{Pb}, \text{Ba}, \text{Ca}$ или Sr ; $M = \text{Nb}$ или Sb) с учётом различных вариантов распределения атомов по B -подрешётке важны для поиска новых мультиферроиков с близкими температурами сегнетоэлектрического и магнитного фазовых переходов.
 4. Обнаруженное индуцирование электрической поляризации треугольным упорядочением типа Яфета–Киттеля в шпинелях с неколлинеарными спинами в A -подрешётке может быть использовано для поиска новых мультиферроиков в этом кристаллическом классе.

Научные положения, выносимые на защиту:

1. Температура фазового перехода «порядок-беспорядок» в B -подрешётке высокоэнтропийных оксидов со структурой перовскита в модели ненапряжённых катион-анионных связей пропорциональна квадрату нормированного среднеквадратичного отклонения длин катион-анионных связей атомов в B -подрешётке.
2. При атомном упорядочении в B -подрешётке исследованных высокоэнтропийных оксидов со структурой перовскита формируется 1:1 порядок типа каменной соли, при котором каждая из образующихся подрешёток остаётся разупорядоченной, что приводит к появлению «упорядоченных разупорядоченных» структур с отличной от нуля конфигурационной энтропией.
3. В упорядоченных твёрдых растворах $(1 - x)\text{BiFeO}_3 - x\text{PbFe}_{1/2}\text{Sb}_{1/2}\text{O}_3$ при $x < 0.7$ основным магнитным состоянием является магнитная

структура G -типа, а при $x > 0.7$ магнитный порядок, наблюдаемый в упорядоченном $\text{PbFe}_{1/2}\text{Sb}_{1/2}\text{O}_3$.

4. Магнитное упорядочение типа Яфета–Киттеля с неколлинеарными спинами в подрешётке Mn шпинели MnCr_2S_4 приводит к возникновению электрической поляризации, а сложная фазовая диаграмма этого соединения в координатах «магнитное поле – температура» объясняется учётом одноионной магнитной анизотропии.

Достоверность и обоснованность полученных научных результатов и выводов обеспечены тем, что они базируются на современных теоретических подходах физики конденсированного состояния и не противоречат опубликованным современным экспериментальным данным исследований. Их достоверность обеспечивается корректным применением актуальных теоретических и вычислительных методов анализа фазовых переходов в кристаллах, а также использованием современных подходов к обработке данных. Результаты работы опубликованы в высокорейтинговых рецензируемых международных научных изданиях и апробированы на представительных международных и всероссийских тематических конференциях и симпозиумах.

Апробация основных результатов диссертации происходила на следующих всероссийских и международных научных конференциях и семинарах: II международная конференция Materials Science and Nanotechnology (Екатеринбург, Россия, 2024), XXIII Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков (Тверь, Россия, 2023), 10(15) Международный семинар по физике сегнетоэластиков (Воронеж, Россия, 2022), XVIII Ежегодная молодёжная научная конференция «Наука и технологии Юга России» (Ростов-на-Дону, Россия, 2022).

Публикации автора. По теме диссертации автором опубликовано 9 работ, из которых 4 статьи в рецензируемых зарубежных и российских научных журналах, индексируемых в международных базах данных Scopus, Web of Science и РИНЦ, и 5 тезисов докладов в сборниках трудов международных и всероссийских конференций.

Личный вклад автора. Автором лично выполнен анализ научной литературы по тематике диссертации, выбраны теоретические методы и проведены соответствующие исследования, разработаны необходимые компьютерные программы и проведены расчёты. Совместно с научным руководителем автором определены цель и задачи исследования, проведена интерпретация полученных результатов, сформулированы научные положения, выносимые на защиту, основные результаты и выводы. Кроме того, в сотрудничестве с руководителем и соавторами были подготовлены научные публикации.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, 5 разделов, заключения, списка цитируемой литературы из 292 наименований и 2 приложений, изложенных на 132 страницах, включая 20 рисунков и 7 таблиц. В конце диссертации приведён список публикаций автора, отмеченных литерой «А».

1 Многокатионные функциональные материалы со структурами перовскита и шпинели (*литературный обзор*)

Литературный обзор посвящён результатам известных исследований мультиферроиков со структурой перовскита и шпинели, а также высокоэнтропийных сложных оксидов со структурой перовскита. Особый акцент сделаем на материалах с перовскитной структурой, в том числе BiFeO_3 , $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ и их модификациям: легированию, созданию твёрдых растворов, где сочетание стереохимически активных катионов Bi^{3+} и Pb^{2+} и магнитных ионов Fe^{3+} обеспечивает высокотемпературные сегнетоэлектрические и антиферромагнитные свойства. В подразделе об однофазных мультиферроиках со структурой шпинели проанализированы магнитоэлектрические эффекты, возникающие при неколлинеарном магнитном упорядочении, а также роль структурных переходов в индуцировании поляризации. Отдельно здесь обсуждаются высокоэнтропийные оксиды, стабилизированные конфигурационной энтропией, которые демонстрируют улучшенные функциональные характеристики, например, высокую каталитическую активность, значительный электрокалорический эффект, за счёт катионного беспорядка. Особо подчёркивается значимость рассматриваемых разнообразных материалов для современных исследований и развития будущих новых технологий.

1.1 Магнитные материалы и мультиферроики

Магнитная структура твёрдых тел формируется за счёт различных взаимодействий, включая обменное, спин-орбитальное, диполь-дипольное и другие взаимодействия между магнитными моментами электронов атомов. В разных веществах эти взаимодействия могут давать различные относительные вклады в общую энергию. Так, например, поскольку спин-орбитальное взаимодействие является релятивистским эффектом, то его энергия во многих случаях существенно слабее имеющего электростатическую природу обменного взаимодействия и пропорциональна квадрату отношения скорости электрона к скорости света.

К 1928 году работы Гейзенберга, Френкеля и Дорфмана позволили объяснить ферромагнетизм через теории обменного взаимодействия спинов и молекулярного поля Вейса. Обменный характер спинового упорядочения был подтверждён экспериментом Дорфмана (1927), в котором электроны отклонялись при прохождении через намагниченную фольгу никеля под действием силы Лоренца. Магнитное поле в ферромагнетике оказалось порядка 10^3 Гс, что в 10^4 раз слабее ожидаемого, если бы упорядочение спинов зависело от магнитных взаимодействий (около 10^7 Гс). Это доказало, что упорядочение спинов обусловлено не магнитными, а электростатическими взаимодействиями.

Магнитные материалы характеризуются отличной от нуля спиновой плотностью, по крайней мере, локально, что нарушает симметрию обращения времени. В кристаллических твёрдых телах магнитный порядок классифицируют на основе критериев симметрии и наблюдаемых проявлений [9].

Магнитный порядок в кристаллах определяется характером взаимодействия между магнитными моментами ионов в кристаллической решётке. В зависимости от их ориентации и пространственного распределения выделяют несколько основных типов магнитного упорядочения. В ферромагнетиках магнитные моменты всех атомов ориентированы параллельно друг другу, образуя спонтанную намагниченность даже в отсутствие приложенного магнитного поля. Это простейший пример коллинеарного магнитного порядка, при котором все моменты лежат вдоль одной оси. В антиферромагнетиках магнитные моменты соседних атомов направлены антипараллельно и полностью компенсируют друг друга, что приводит к нулевой макроскопической намагниченности, как, например, в оксиде марганца MnO . Это также пример коллинеарного магнитного порядка. Другим интересным примером магнитного упорядочения является ферримагнетизм, при котором магнитные моменты различных подрешёток направлены антипараллельно, но различны по величине, и полная компенсация не достигается, что приводит к возникновению остаточной намагниченности. Типичным примером такого магнитного материала является магнетит Fe_3O_4 . Во многих случаях такие структуры коллинеарны, хотя возможны и неколлинеарные варианты [10].

Многие магнетики демонстрируют модулированные магнитоупорядоченные состояния, в которых направление или величина магнитного момента изменяются периодически в пространстве. Примерами являются спиральные, геликоидальные и конические магнитные структуры. Такие структуры, как правило, неколлинеарные, поскольку в них магнитные моменты не лежат на одной прямой, а вращаются вокруг некоторой оси или описывают волнообразную траекторию. Они возникают в результате конкуренции обменных взаимодействий либо, например, за счёт взаимодействия Дзялошинского-Мории и могут наблюдаться в редкоземельных металлах. Такие магнитоупорядоченные фазы характеризуются тем, что период модуляции магнитного порядка не кратен периоду кристаллической решётки.

Разнообразные магнитные состояния играют ключевую роль в физике мультиферроиков, поскольку именно сложные типы магнитного порядка — такие как спиральные, циклоидальные или неколлинеарные структуры — могут нарушать пространственную инверсию и, тем самым, индуцировать электрическую поляризацию. Это делает возможным возникновение спонтанных электрического и магнитного порядков в одном и том же материале, а также их взаимосвязь. В частности, неколлинеарные и несоразмерные магнитные фазы часто лежат в основе прямой магнитоэлектрической связи, благодаря которой внешнее магнитное поле может управлять поляризацией, и наоборот, что критически важно для разработки новых функциональных материалов, таких как элементы памяти и датчики [11].

В 1993 году Ханс Шмид (Hans Schmid) ввёл термин мультиферроик [12], дополнив раннюю классификацию ферроиков Кейтсиро Айзу (Kêitsiro Aizu) [13]. Мультиферроики — материалы, в которых сосуществуют в одной фазе одновременно два или более типов «ферро» упорядочения: ферромагнитное (англ. *ferromagnetic*), сегнетоэлектрическое (англ. *ferroelectric*) или сегнетоэластическое (англ. *ferroelastic*). Позже к этим трём типам упорядочения стали добавлять и тороидальное (англ. *ferrotoroidicity*) [14]. Взаимодействие различных типов порядка в мультиферроиках приводит к перекрёстным практически важным эффектам, которые удобно представить в виде диаграммы (см. рисунок 1.1).

В расширенной трактовке к мультиферроикам относят не только ферромагнетики, но и антиферромагнетики, а также композиты различных ферроиков [15]. Однако чаще всего под мультиферроиками подразумевают магнитоэлектрические материалы, сочетающие сегнетоэлектрические и магнитные свойства. Такие мультиферроидные материалы перспективны для создания устройств, преобразующих магнитные сигналы в электрические отклики и наоборот.

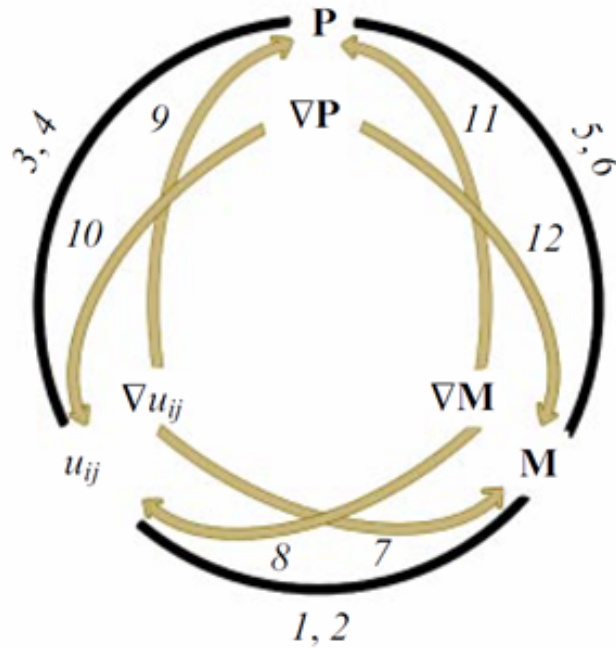


Рисунок 1.1 — Диаграмма Хекмана для мультиферроиков. Перекрёстные эффекты, связывающие механическую, магнитную и электрическую системы в кристалле: **1, 2** — пьезомагнитный и магнитоэлектрический; **3, 4** — пьезоэлектрический и электрострикционный; **5, 6** — магнитоэлектрические эффекты (линейный и квадратичный по \vec{M}); **7** — флексомагнитный эффект; **8** — обратный флексомагнитный эффект; **9, 10** — прямой и обратный флексоэлектрические эффекты; **11, 12** — прямой и обратный флексомагнитоэлектрические эффекты, соответственно. Здесь \vec{M} , \vec{P} , u_{ij} — намагниченность, электрическая поляризация и компоненты тензора деформации, соответственно. Заимствовано из [16].

Обязательным условием возникновения сегнетоэлектрического упорядочения является исчезновение центра инверсии кристаллической структуры. Такое нарушение центра инверсии может возникать как независимо, так и благодаря появлению магнитного порядка. На этом

основана предложенная Даниилом Хомским в 2009 году классификация, согласно которой однофазные мультиферроики принято разделять на два типа [1; 17]. В мультиферроиках первого типа сегнетоэлектричество и магнитный порядок возникают независимо и имеют разную природу. Важнейшим примером мультиферроика I типа является BiFeO_3 . Такие соединения могут обладать высокой сегнетоэлектрической поляризацией (обычно более 10 мкКл/см^2) и высокой температурой сегнетоэлектрического фазового перехода. Однако связь между магнитной и электрической подсистемами является слабой из-за того, что механизмы формирования сегнетоэлектрического и магнитного порядков не зависят друг от друга.

В мультиферроиках второго типа сегнетоэлектричество возникает вследствие магнитного фазового перехода. Это обеспечивает непосредственную связь между магнитной и сегнетоэлектрической подсистемами. Типичными примерами мультиферроиков II типа являются редкоземельные манганиты $R\text{MnO}_3$ ($R = \text{Gd, Tb и Dy}$) [18] и CuO [19]. Обычно такие материалы характеризуются низкими температурами переходов (например, от $20 - 40 \text{ К}$ для манганитов $R\text{MnO}_3$, до 230 К у CuO), а также малой электрической поляризацией (обычно от 1 до 100 мкКл/м^2) [17]. Поэтому поиск новых однофазных магнитоэлектриков с более высокими температурами фазовых переходов и величинами электрической поляризации имеет первостепенное значение.

Исторически, первые попытки объединить магнитный и сегнетоэлектрический порядок были предприняты Смоленским и Иоффе в 1950-х годах. Они предложили ввести магнитные ионы в B -подрешётку сегнетоэлектрических перовскитов ABO_3 . Это позволило создать дальний магнитный порядок, сохранив сегнетоэлектрическое состояние, в результате чего были, в частности, синтезированы соединения $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ и $\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$, которые при охлаждении испытывают независимые сегнетоэлектрические и магнитные фазовые переходы.

В начале 1960-х магнитоэлектрические свойства были обнаружены в BiFeO_3 и гексагональных манганитах ($R\text{MnO}_3$, где R — редкоземельные элементы от Ho до Lu или Y) [20]. Параллельно активно исследовались борациты — соединения с общей химической формулой $\text{Me}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{X}$, где Me = металл, а $\text{X} = \text{Cl, Br и I}$, и в $\text{Ni}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{I}$ был обнаружен линейный магнитоэлектрический эффект [21].

Симметричные условия для возникновения линейного магнитоэлектрического эффекта были впервые рассмотрены Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшицем [22], а затем детально проанализированы И. Е. Дзялошинским [23] в конце 1950-х годов. В 1959 Дзялошинский предсказал этот эффект для Cr_2O_3 ниже температуры антиферромагнитного перехода 312 К, а Д. Н. Астров в следующем году обнаружил индуцированную электрическим полем намагниченность [24]. Ещё через год обратный эффект для Cr_2O_3 продемонстрировали Фолен, Радо и Сталдер [25]. Во всех этих экспериментах векторы наведённой поляризации и намагниченности были параллельны — продольный эффект, ненулевыми являются диагональные компоненты $\alpha_{zz} \neq 0$. Позднее было показано [26; 27], что в сильных магнитных полях ($H > H_{\text{sf}} \approx 7 - 8$ Тл) магнитоэлектрический эффект в Cr_2O_3 приобретает поперечный характер вследствие спин-флоп перехода: спины, первоначально ориентированные вдоль главной оси, переориентируются в перпендикулярную плоскость, и ненулевыми становятся недиагональные компоненты $\alpha_{xz} = \alpha_{zx}$.

Магнитоэлектрический эффект описывается членом в термодинамическом потенциале, линейном как по электрическому E_i , так и по магнитному H_k полям

$$\Phi_{ME} = -\alpha_{ik} E_i H_k, \quad (1.1)$$

где α_{ik} — магнитоэлектрический тензор [17; 22]. При $H = 0$ электрическое поле индуцирует в веществе намагниченность $M_k = \alpha_{ik} E_i$ (прямой эффект), а при $E = 0$ магнитное поле создаёт в веществе электрическую поляризацию $P_i = \alpha_{ik} H_k$ (обратный эффект). Линейный магнитоэлектрический эффект допускается лишь определёнными классами магнитной симметрии, а магнитоэлектрический тензор α_{ik} нечётен по отношению к обращению времени. Поскольку \vec{E} — полярный, а \vec{H} — аксиальный векторы, то тензор α_{ik} во всяком случае обращается в ноль, если симметрия кристалла содержит пространственную инверсию I . Поэтому линейный магнитоэлектрический эффект возможен лишь при нарушении чётности относительно инверсии времени (T -) и пространства (P -) по отдельности с сохранением комбинированной PT -чётности. В парамагнитной фазе обе операции симметрии сохраняются, тогда как магнитное упорядочение нарушает их по отдельности, сохраняя PT -инвариантность, что и

обеспечивает возникновение этого эффекта. В случае Cr_2O_3 магнитное упорядочение нарушает пространственную инверсию, переводящую ионы Cr^{3+} одной антиферромагнитной подрешётки в другую, что создаёт необходимые условия для возникновения линейного магнитоэлектрического отклика.

Несмотря на длительную историю изучения мультиферроиков бурный рост количества исследований магнитоэлектрических кристаллов начался только в 2000-х годах, что, возможно, обусловлено увеличением точности измерений. Значительная доля работ с тех пор посвящена мультиферроикам II типа: были открыты как целые классы мультиферроиков, например, редкоземельные (R) орторомбические манганиты $R\text{MnO}_3$ [28] и манганаты $R\text{Mn}_2\text{O}_5$ [29], так и отдельные соединения, например, MnWO_4 [30]. Большинство мультиферроиков II типа демонстрируют несоразмерные магнитные структуры, хотя соразмерный или даже коллинеарный спиновый порядок также может нарушать симметрию инверсии пространства и индуцировать электрическую поляризацию [31].

1.2 Мультиферроики со структурой перовскита

В последние десятилетия соединения с перовскитной структурой общего химического состава ABX_3 , где $X = \text{O}^{2-}$, S^{2-} , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , приобрели большое значение для различных технологических применений. Перовскиты широко используются в качестве высокоэффективных пьезоэлектрических материалов [32; 33], химических сенсоров [34], катализаторов [35], в различных экологических [36] и электронных приложениях, таких как полевые транзисторы [37], фотогальванические элементы [38] и т.д. Широкий спектр применений обусловлен значительным разнообразием перовскитов, так как их кристаллическая структура способна вмещать разнообразные химические элементы как в катионных, так и в анионной подрешётках. Только оксиды с общей формулой $AB'_{1/2}B''_{1/2}\text{O}_3$, содержащие два разных катиона в B -подрешётке, включают сотни различных соединений [39]. Многие мультиферроики, такие как, например, редкоземельные ортоферриты $R\text{FeO}_3$, манганиты $R\text{MnO}_3$, ViFeO_3 кристаллизуются в структуре перовскита.

Структуру перовскита, с общей химической формулой ABX_3 , можно рассматривать как плотнейшую гранецентрированную кубическую упаковку анионов, слои которой ориентированы перпендикулярно к направлению [111]. Малые B -катионы занимают четверть октаэдрических пустот, образованных анионным каркасом, а крупные A -катионы располагаются в кубооктаэдрических позициях, координированными двенадцатью анионами. Эти кубооктаэдрические узлы представляют собой пространство, ограниченное восемью смежными октаэдрами BX_6 .

С другой стороны, структура перовскита представляет собой трёхмерную упаковку из BX_6 -октаэдров, в которых ион B окружён шестью анионами X . Октаэдры связаны между собой общими вершинами и формируют пространственную решётку, внутри которой более крупные катионы A располагаются в межоктаэдрических пустотах. В идеальном случае перовскит имеет кубическую симметрию, описываемую пространственной группой $R\bar{m}\bar{3}m$, однако реальная структура часто искажается из-за разности размеров ионов A и B , что приводит к вращениям, наклонам или деформациям октаэдров, а также смещениям катионов. Такие структурные фазовые переходы изменяют симметрию кристалла, снижая её до тетрагональной, ромбоэдрической или ещё более низкой, и могут происходить при изменении температуры, давления или состава, и играть ключевую роль в определении физических свойств материала. Именно в связи с подвижностью октаэдров, а также большими возможностями для катионного замещения, перовскиты демонстрируют богатое разнообразие фаз и являются платформой для множества функциональных материалов, включая сегнетоэлектрики и мультиферроики.

Феррит висмута, $BiFeO_3$ (BFO), синтезированный в 1957 году [40], стал модельным объектом для изучения однофазных мультиферроиков I типа благодаря высоким температурам сегнетоэлектрического (1083 К [41]) и магнитного (643 К [42]) упорядочений, простой структуре и большому разнообразию свойств. Это единственное перовскитное соединение ABO_3 с мультиферроидными свойствами при комнатной температуре, что делает его перспективным для устройств памяти нового поколения, спинтроники и фотоники [43].

BFO имеет ромбоэдрическую структуру (пространственная группа $R3c$) с параметрами решётки $a = 3.965 \text{ \AA}$, $\alpha = 89.45^\circ$ и наклоном октаэдров

FeO_6 около 11° вокруг оси $[111]$ [44; 45]. При нагревании при ~ 1100 К ВFO претерпевает фазовый переход первого рода в орторомбическую фазу Pbnm , подобную GdFeO_3 , и, возможно, в орторомбическую γ -фазу при более высоких температурах [46; 47].

В ВFO спонтанная поляризация обусловлена смещением ионов из-за стереохимически активной неподелённой пары $6s$ иона Bi^{3+} [48], а намагниченность возникает из-за частично заполненных d -орбиталей Fe^{3+} [49].

Ниже $T_N \sim 643$ К в ВFO возникает антиферромагнитная структура G -типа [50; 51], характеризующаяся антипараллельной ориентацией спинов ближайших соседей ионов Fe^{3+} . Кроме того, антиферромагнитная структура пространственно-модулирована циклоидой с периодом модуляции 62 нм в направлении перпендикулярно ромбоэдрической оси [42; 52]. Возникновение пространственной модуляции магнитного порядка обусловлено наличием спонтанной электрической поляризации [53–55].

Симметрия ВFO допускает слабый ферромагнетизм при возникновении антиферромагнитного порядка, однако из-за наличия пространственной модуляции среднее значение намагниченности равно нулю. Наличие слабого ферромагнитного момента должно было бы способствовать более тесной связи с сегнетоэлектрической подсистемой, однако пространственная модуляция магнитного порядка существенно затрудняет магнитоэлектрическую связь. Поэтому одной из стратегий является модифицирование ВFO с целью разрушения циклоиды. Действительно, в сильных магнитных полях (~ 200 кЭ) циклоида подавляется [54].

Легирование редкоземельными элементами (например, $R = \text{Sm}, \text{Nd}, \text{La}, \text{Dy}$ и др.) позиции ионов Bi^{3+} подавляет ток утечки [56], что приводит к улучшению пьезо- [57–62] и сегнетоэлектрических свойств [58; 61–63]. При концентрации $x \approx 20 - 30$ % в системе $\text{Bi}_{1-x}\text{R}_x\text{FeO}_3$ подавляется спин-модулированная структура [64–66]. Однако при дальнейшем увеличении концентрации легирования происходит переход из ромбоэдрической структуры в несегнетоэлектрические фазы [60; 61; 67–71]. При 14 % замещении висмута самарием наблюдается усиление пьезоэлектрического эффекта вблизи морфотропной фазовой границы, аналогичное эффекту в титанат-цирконате свинца [72], а гетеровалентное замещение висмута щёлочноземельными элементами

(например, Ca^{2+}) подавляет пространственно модулированную структуру уже при концентрации 3 % [73].

Замещение ионов Fe^{3+} , в отличие от Bi^{3+} , часто ухудшает сегнето- и пьезоэлектрические свойства ВФО [74—82], но улучшает некоторые магнитные характеристики, например, остаточную намагниченность при легировании магнитными элементами (Со и Ni в [83—85]). Замена Fe^{3+} на катионы d -элементов также разрушает спиновую циклоиду: замещение ~ 25 % на Cr^{3+} [86] подавляет её, а замена ~ 10 % на Ti^{4+} [87] дополнительно уменьшает концентрацию кислородных вакансий, улучшая диэлектрические характеристики.

Использование SrTiO_3 [88] или NaNbO_3 [89] в качестве компонента псевдобинарных твёрдых растворов с ВФО вызывает переход в псевдокубическую и кубическую фазы, подавляя сегнетоэлектрические свойства [88—99]. Аналогичное поведение демонстрировали твёрдые растворы с $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ [96], $\text{CuCa}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ [97], YCrO_3 [98] и $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ [99].

В твёрдых растворах $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{BaTiO}_3$ ромбоэдрическая структура формируется при содержании ВФО больше 67 мол. %, тетрагональная — ниже 6 мол. %, а между ними доминирует псевдокубическая фаза [100—102]. Такая морфотропная фазовая граница позволяет усилить пьезо- и сегнетоэлектрические свойства, особенно с использованием различных оксидных добавок (например, MnO_2 , CuO), улучшающих электрическое сопротивление [103—107].

$(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{PbTiO}_3$ — ещё один активно изучаемый псевдобинарный твёрдый раствор, в котором при $x = 0.72-0.80$ выявлена морфотропная фазовая граница, где с ростом x ромбоэдрическая фаза переходит в тетрагональную через промежуточную орторомбическую [108; 109]. Составы из этой морфотропной области также обладают повышенными пьезоэлектрическими коэффициентами и позволяют уменьшить проводимость до $\sigma < 10^{-12} (\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$ [108—114]).

Среди перспективных мультиферроиков выделяются железосодержащие двойные перовскиты такие как феррониобат $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ (PFN) [115], ферротанталат $\text{PbFe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ (PFT) [49] и синтезированный под высоким давлением ферростибиат $\text{PbFe}_{1/2}\text{Sb}_{1/2}\text{O}_3$ (PFS) свинца [116—118]. Исследования этих материалов, наряду с их

твёрдыми растворами с BiFeO_3 , направлены на сближение температур магнитного и сегнетоэлектрического переходов для усиления взаимосвязи между магнитными и электрическими свойствами.

В PFN температура сегнетоэлектрического перехода составляет $T_c \sim 385$ К, а температура Нееля — $T_N \sim 153$ К. При высоких температурах PFN обладает кубической структурой перовскита, однако кристаллические структуры диссимметричных сегнетоэлектрических фаз остаются предметом дискуссий. Различные исследования указывают на моноклинную (Cm или Cc) [119] или ромбоэдрическую [120–123] симметрию, с возможным существованием промежуточных фаз вблизи температуры T_c [124–127].

Несмотря на то, что половину позиций в B -подрешётке перовскита занимают немагнитные ионы Nb^{5+} , соединение проявляет антиферромагнетизм G -типа (подобный BFO) ниже $T_N \approx 153$ К. Соответствующая магнитная структура показана на рисунке 1.2, а [128–130]. При охлаждении ниже $T_{SG} \sim 10$ К PFN также демонстрирует поведение, характерное для спинового стекла [118]. Для PFT ($\text{PbFe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$) температура Кюри составляет $T_c \sim 243$ К.

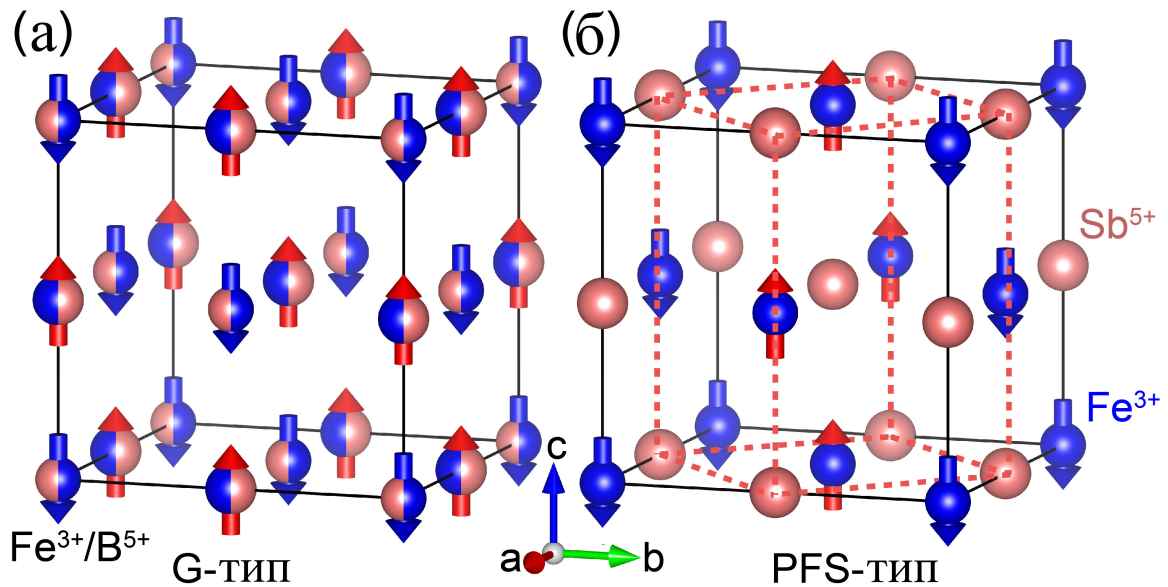


Рисунок 1.2 — Магнитный порядок G -типа в неупорядоченных перовскитах $\text{PbFe}_{1/2}^{3+}\text{Bi}_{1/2}^{5+}\text{O}_3$ (а). Магнитный порядок типа PFS в $\text{PbFe}_{1/2}^{3+}\text{Sb}_{1/2}^{5+}\text{O}_3$ с 1:1 упорядоченным распределением ионов Fe^{3+} и Sb^{5+} (б). Визуализация выполнена в программе VESTA [131].

Магнитные свойства рассматриваемых двойных перовскитов, включая температуру магнитного фазового перехода, зависят от порядка

расположения ионов Fe^{3+} в октаэдрических положениях структуры перовскита. Рентгендифракционные и нейтронографические исследования исключили наличие дальнего порядка расположения катионов Fe^{3+} и Nb^{5+} (или Ta^{5+}) в PFN и PFT. Их температуры магнитного фазового перехода (≈ 150 К) находятся между теоретическими оценками для полного беспорядка (≈ 300 К) и полного упорядочения (≈ 0 К) [132]. Предположительно, это может быть связано с изменением степени локального порядка (кластеризации) ионов Fe^{3+} и Nb^{5+} (или Ta^{5+}), что объясняет рост температуры магнитного упорядочения в тонких плёнках PFN [133; 134] и керамике PFN и PFT, синтезированной высокоэнергетическим механохимическим методом [135].

Одними из наиболее исследуемых твёрдых растворов на основе PFN являются $(1 - x)\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3 - x\text{PbTiO}_3$. В области $x \approx 0.07$ они имеют морфотропную фазовую границу (МФГ) между ромбоэдрической и тетрагональной фазами, вблизи которой пьезоэлектрические свойства имеют экстремальные значения [136].

Изменяя условия синтеза при высоком давлении, удаётся получить $\text{PbFe}_{1/2}\text{Sb}_{1/2}\text{O}_3$ (PFS) с различной степенью атомного упорядочения катионов Fe и Sb в *B*-подрешётке структуры перовскита $s = 0.17 - 0.96$ [132; 137], что в принципе позволяет исследовать влияние степени упорядочения на свойства этого соединения. $\text{SrFe}_{1/2}\text{Sb}_{1/2}\text{O}_3$ (SFS) в отличие от PFS может быть получен и без приложения высокого давления, а также с различной степенью атомного упорядочения [6; 132; 138].

При $T_c \approx 190$ К в PFS наблюдается широкий максимум диэлектрической проницаемости релаксорного типа, а ниже этой температуры появляются петли электрической поляризации [139]. Кроме того, при $T \approx 150 - 160$ К PFS также проявляет релаксорное поведение магнитной восприимчивости, которое связывается с появлением суперспинов, в то время как ниже $T_N = 30$ К предполагается появление дальнего магнитного упорядочения [139]. В упорядоченных образцах PFS ближайшими соседями ионов Fe^{3+} являются в основном ионы Sb^{5+} , поэтому возникающий дальний магнитный порядок не может быть *G*-типа, который наблюдается в PFN. Действительно, недавно было подтверждено, что дальний порядок спинов в PFS ниже $T_N = 30$ К обладает волновым вектором $\vec{k} = \frac{2\pi}{a}(1, 0, 0)$ (относительно кристаллической структуры $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$),

как показано на рисунке 1.2, б. Образец PFS с $s = 0.46$ показывает максимум диэлектрической проницаемости при температуре примерно на 10 К ниже, чем у почти полностью упорядоченного образца, однако нейтронографических исследований влияния степени упорядочения на магнитную структуру в литературе пока нет. Согласно мёсбауэровским исследованиям, зеемановское расщепление спектров около T_N становится более размытым и слегка смещается к более высоким температурам при уменьшении степени упорядоченности s .

Другие феррониобаты, такие как $\text{BaFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ (BFN), $\text{CaFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ (CFN) и $\text{SrFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ (SFN) не демонстрируют ни атомного, ни магнитного дальнего упорядочения, однако при температурах ниже ~ 25 К переходят в состояние спинового стекла [140–144]. Кроме того, эти соединения демонстрируют гигантский диэлектрический отклик, объясняемый механизмом Максвелла–Вагнера [141].

1.3 Высокоэнтропийные сложные оксиды со структурой перовскита

Высокоэнтропийные оксиды (ВЭО) — новый класс материалов, в которых однофазные многокомпонентные твёрдые растворы стабилизируются за счёт высокой конфигурационной энтропии. В отличие от обычных оксидных твёрдых растворов с небольшим числом катионов, ВЭО содержат пять и более катионов в близких к эквивалентным соотношениям, которые хаотично распределены по эквивалентным узлам кристаллической решётки. Когда вклад конфигурационной энтропии ($T\Delta S_{\text{conf}}$) в свободную энергию Гиббса ($\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T\Delta S_{\text{conf}}$) превышает энтальпийный барьер (ΔH_{mix}), система образует гомогенный твёрдый раствор.

Концепция стабилизации кристаллической структуры материалов за счёт энтропии впервые была продемонстрирована на металлических сплавах [145] и впоследствии применена к различным оксидам, сначала к структуре каменной соли ($\text{Mg}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}$)O, затем к структурным типам флюорита, шпинели, перовскита, пирохлора и другим типам решёток [146]. Их синтезируют различными методами, включая твердофазные реакции, золь-гель метод, пиролиз, а также различными

методами осаждения тонких плёнок (например, магнетронное распыление и лазерная абляция). Однако для успешного синтеза необходим, по крайней мере, тщательный подбор катионов с учётом их ионных радиусов, электроотрицательности и критериев стабильности кристаллической решётки данного структурного типа. Показательно, что даже незначительное изменение состава, например, уменьшение числа компонентов с пяти до четырёх, может приводить к потере однофазности, что подчёркивает тонкий характер баланса между энтропийными и энтальпийными факторами [7]. Однофазность обычно достигается при температурах выше 900–1000 °С, причём часто это обратимые переходы: охлаждение может приводить к появлению вторичных фаз, но последующий нагрев восстанавливает исходное однофазное состояние, подтверждая энтропийную стабилизацию. Характерный пример — система $(\text{Mg}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{O}$ со структурой каменной соли, которая при охлаждении ниже 750 °С распадается на тенорит CuO и вюрцит ZnO , но восстанавливает однородность при нагреве до 1000 °С [147].

Примечательно также, что эта концепция вышла за рамки оксидных систем, распространившись на нитриды, карбиды, сульфиды, полимеры и металлоорганические каркасы (*MOF*), что свидетельствует о её универсальности [7].

Молярная конфигурационная энтропия, которая является ключевым фактором стабилизации структуры кристалла, для одной подрешётки может быть рассчитана как:

$$S_{\text{conf}} = -R \sum_i x_i \ln x_i, \quad (1.2)$$

где R — универсальная газовая постоянная, а x_i — мольная доля катионов типа i в подрешётке. Эквиатомный состав обеспечивает максимальную конфигурационную энтропию, что непосредственно следует из приведённого определения конфигурационной энтропии. Согласно формальной классификации, соединения с $S_{\text{conf}} < R$, $R \leq S_{\text{conf}} < 1.5R$ и $S_{\text{conf}} \geq 1.5R$ классифицируются как низко-, средне- и высокоэнтропийные, соответственно [148; 149]. Функциональные свойства ВЭО отличаются исключительным разнообразием и управляемостью посредством изменения катионного состава: они демонстрируют суперионную проводимость при легировании щелочными металлами [150], колоссальную диэлектрическую

проницаемость [151], низкую теплопроводность [152], настраиваемые магнитные [146] и каталитические характеристики [153], а также повышенную механическую прочность [154]. В электрохимических приложениях особый интерес представляют ВЭО со структурой каменной соли, легированные литием, которые демонстрируют суперионную проводимость (до 10^{-3} См/см), что делает их перспективными материалами для твердотельных электролитов [150]. Уникальные диэлектрические характеристики (с проницаемостью выше 10^4) и широкий диапазон управляемого удельного сопротивления ($10^3 - 10^{12}$ Ом·см) открывают возможности для создания конденсаторов и резистивных переключающих устройств нового поколения [7]. Магнитные шпинельные ВЭО, такие как $(\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})_3\text{O}_4$, демонстрируют ферромагнитный гистерезис при комнатной температуре [155], тогда как ВЭО со структурой каменной соли, такие как $(\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{O}$, демонстрируют дальнедействующий антиферромагнетизм ниже примерно 160 К [156]. Перовскитоподобные высокоэнтропийные оксиды (ВЭП) со смешанными *B*-позициями $(\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})$ и одним сортом атомов в *A*-позиции (Gd, La, Nd, Sm или Y) или наоборот, с $(\text{Gd}_{0.2}\text{La}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Y}_{0.2})$ в *A*-подрешётке и одним переходным металлом в *B*, демонстрируют преимущественно антиферромагнитное поведение с небольшим ферромагнитным вкладом и высокой степенью магнитной фрустрации [157]. Каталитическая активность многокатионных поверхностей ВЭО сопоставима или превосходит традиционные катализаторы в реакциях окисления CO и разложения воды [158]. Благодаря интенсивному рассеянию фононов на атомных неоднородностях, ВЭО обладают ультранизкой теплопроводностью (< 1 Вт·м⁻¹·К⁻¹), что делает их идеальными кандидатами для термоэлектрических преобразователей и теплозащитных покрытий [152].

В последние годы особое внимание исследователей привлекли так называемые высокоэнтропийные соединения со структурой перовскита (ABO_3) (ВЭП = высокоэнтропийные перовскиты), в которых введение множества катионов в *A*- и/или *B*-позиции [например, $\text{Sr}(\text{Zr}_{0.2}\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})\text{O}_3$ или $(\text{Gd}_{0.2}\text{La}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Y}_{0.2})(\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{O}_3$] сохраняет структурную стабильность до 1500 °С, несмотря на различия в ионных

радиусах и валентностях. Такие материалы обладают уникальными диэлектрическими, магнитными и термоэлектрическими свойствами, включая сверхнизкую теплопроводность и протонную проводимость в кислород-дефицитных условиях. Среди перспективных свойств и применений можно отметить, например, высокую каталитическую активность, значительный электрокалорический эффект, высокую плотность накопления энергии и улучшенные характеристики для твердооксидных топливных элементов [159—165].

Двойные перовскиты $AB'_{1/2}B''_{1/2}O_3$, которые относятся к низкоэнтропийным материалам согласно упомянутой классификации, известны с 1950-х годов. В дальнейших исследованиях было установлено, что многие из этих соединений могут быть получены в упорядоченной или неупорядоченной формах путём варьирования условий синтеза или термообработки [166; 167]. В неупорядоченной форме катионы B' и B'' случайным образом распределены по B -подрешётке, как показано на рисунке 1.3, а. Согласно уравнению (1.2), это приводит к ненулевой конфигурационной энтропии $S_{\text{conf}}^{\text{disord}} = 0.69R$. Упорядоченное состояние характеризуется порядком типа каменной соли (1:1) катионов B' и B'' , (рисунок 1.3, б), который может быть полным или частичным, при этом подрешётка B разделяется на две взаимопроникающие подрешётки со статистически неравномерным распределением катионов B' и B'' между ними. В случае полного упорядочения, когда B' и B'' занимают свои собственные подрешётки, конфигурационная энтропия обращается в нуль, т.е. $S_{\text{conf}}^{\text{ord}} = 0$. В соединениях типа $A_2B'B''X_6$ катионы B' и B'' образуют структуру типа каменной соли, минимизируя внутреннюю энергию. В отличие от этого, в соединениях $A'A''B_2X_6$ и $A'A''B'B''X_6$ катионы A' и A'' предпочитают слоистое упорядочение, поскольку чередование по типу каменной соли не приводит к выигрышу в энергии [168]. Крайне редко наблюдается колоннообразное упорядочение катионов в B -подрешётке, которое, вероятно, стабилизируется деформациями связей, вызванными орбитальным упорядочением при зарядовом упорядочении (как например, в $YBaCo_2O_5$ [169]).

Было установлено, что неупорядоченное и (частично) упорядоченное состояния одного и того же соединения проявляют различные свойства, что стало предметом интенсивных исследований в течение последних

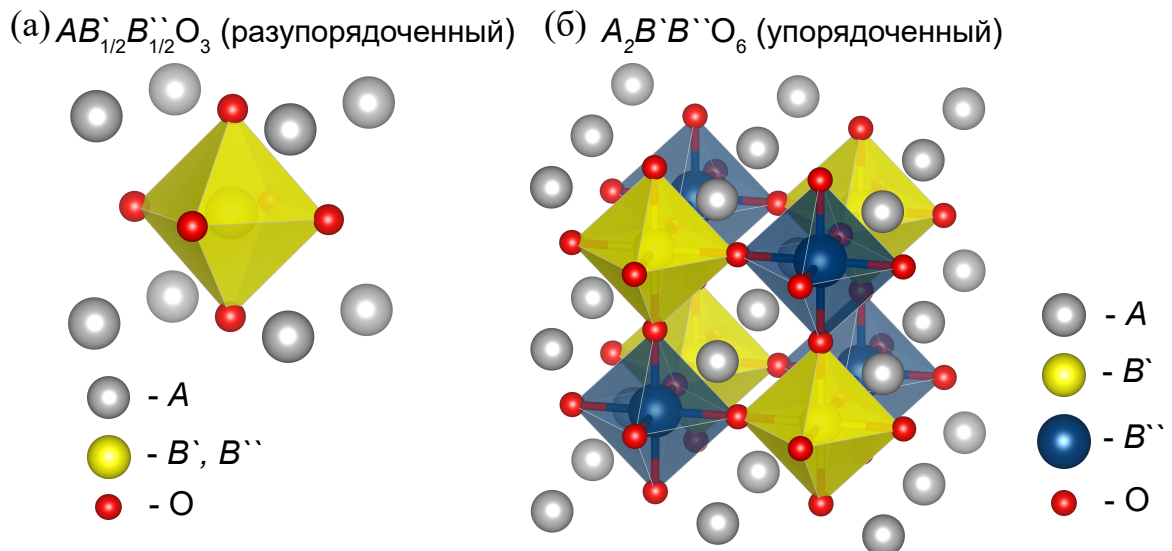


Рисунок 1.3 — Перовскит $AB'_{1/2}B''_{1/2}O_3$ в неупорядоченной (а) и упорядоченной по типу каменной соли (б) формах. Визуализация выполнена в программе VESTA [131].

четырёх десятилетий. Яркими примерами таких соединений в семействе перовскита являются $PbB'_{1/2}B''_{1/2}O_3$ ($B' = Sc, In$; $B'' = Nb, Ta$), демонстрирующие релаксорное поведение в неупорядоченном состоянии, переходящее в сегнетоэлектрическое или антисегнетоэлектрическое при атомном упорядочении [170—173]. Следует также упомянуть другие примеры различных типов катионного упорядочения в структуре перовскита, такие как упорядочение типа 1:2 и 1:3 в B -подрешётке, например, $BaSr_{1/3}Ta_{2/3}O_3$ и $SrNa_{1/4}Sb_{1/4}O_3$ [174].

Сегодня, по мере роста интереса к ВЭП, проблема катионного упорядочения в этих материалах приобрела новую актуальность. Ключевые вопросы, которые необходимо решить, включают: можно ли получить ВЭП с ненулевой степенью атомного упорядочения? Как его контролировать? Каковы температуры фазовых переходов катионного упорядочения и как они зависят от состава? На данный момент уже синтезировано несколько ВЭП с ненулевым атомным упорядочением [175; 176].

Гипотетическое полное упорядочение в ВЭП, вероятно, невозможно, так как это подразумевало бы исчезновение S_{conf} , которая является стабилизирующим фактором кристаллической структуры. Такое упорядочение также означало бы появление нескольких подрешёток. Однако упорядочение типа каменной соли (1:1) B -катионов возможно и наблюдается в нескольких ВЭП, таких как $Ba(Mg_{0.17}Zn_{0.17}Ti_{0.21}Nb_{0.22}W_{0.23})O_3$,

$\text{Ba}(\text{Mg}_{0.24}\text{Yb}_{0.22}\text{Nb}_{0.19}\text{Ta}_{0.19}\text{W}_{0.16})\text{O}_3$ или $\text{Ba}(\text{Mg}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{W}_{0.2})\text{O}_3$ [175; 176]. Это приводит к появлению двух различных взаимопроникающих подрешёток с разными концентрациями случайно распределённых B -катионов в каждой из них. Такое состояние, вероятно, приводит к снижению внутренней энергии кристалла при сохранении некоторой остаточной энтропии, что открывает возможность управления степенью атомного порядка в высокоэнтропийных перовскитоподобных соединениях.

1.4 Магнитоэлектрики и мультиферроики со структурой шпинели

Кристаллический класс шпинели, получивший своё название по минералу MgAl_2O_4 , представляет собой семейство соединений, имеющих общую формулу AB_2X_4 ($X = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) [177; 178]. Элементарная ячейка (8 формульных единиц) нормальной шпинели образована гранцентрированной кубической плотнейшей упаковкой анионов. Катионы B занимают половину из 32 доступных октаэдрических пустот, а катионы A занимают 1/8 тетраэдрических позиций, т.е. 8. В так называемых обратных шпинелях половина B -катионов (т.е. 8) занимает тетраэдрическую позицию, а оставшиеся B - и A -катионы занимают октаэдрические позиции (т.е. $8A + 8B$). Для многих составов также происходит произвольное смешивание этих ионов в обоих узлах. Структура шпинели предлагает большие возможности для атомного замещения как в позиции A , так и в позиции B , что делает этот кристаллический класс одним из самых богатых.

Структуру шпинели можно рассматривать как взаимопроникающие подрешётки A и B : катионы A образуют решётку алмаза, состоящую из двух гранцентрированных кубических (ГЦК) решёток с ионами в позициях (000) и $(1/4, 1/4, 1/4)$, а B -катионы составляют решётку пирохлора, которая представляет собой трёхмерную сеть тетраэдров с общими углами, как показано на рисунке 1.4. Ключевая особенность магнитных шпинелей — конкуренция магнитных обменных взаимодействий внутри или между двумя подрешётками A и B — порождает большое разнообразие магнитоупорядоченных фаз.

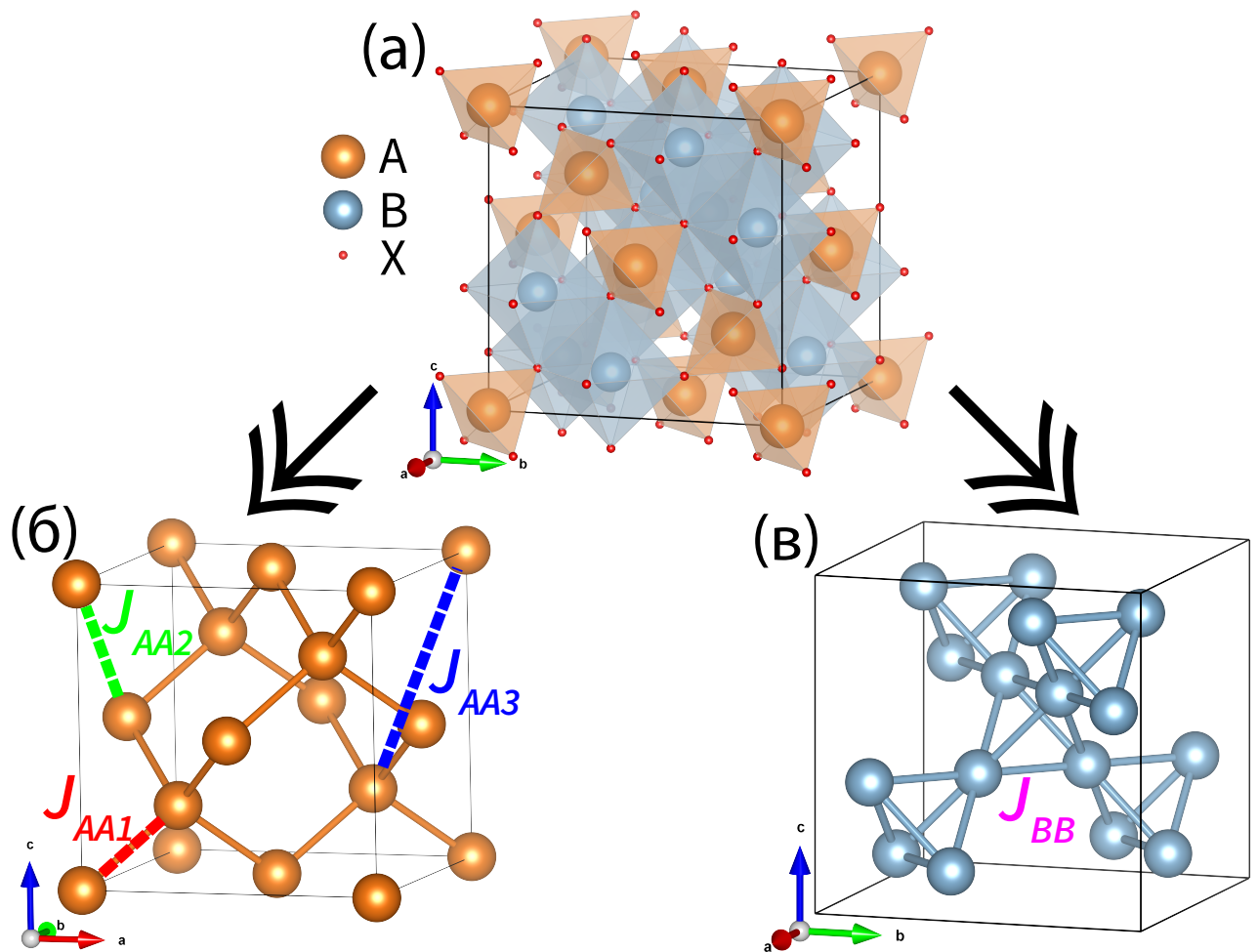


Рисунок 1.4 — Полиэдрическая модель элементарной ячейки шпинели AB_2X_4 группы $Fd\bar{3}m$ (октаэдры BO_6 — синего цвета, тетраэдры AO_4 — коричневого, ионы кислорода X^{2-} — красные) (а); Подрешётка типа алмаза в элементарной ячейке шпинели: показаны связи J_{AA1} , J_{AA2} , J_{AA3} — с первыми, вторыми и третьими ближайшими соседями (б); Подрешётка пирохлора: показаны связи J_{BB} для ближайших соседей (в). Визуализация выполнена в программе VESTA [131].

Несмотря на разнообразие магнитных свойств шпинелей, в этом кристаллическом классе открыто относительно небольшое количество мультиферроиков и магнитоэлектриков. Текущее состояние исследований в этом направлении систематизировано в недавних обзорах [3; 4]. Возникновение электрической поляризации в большинстве шпинелей-мультиферроиков обусловлено магнитным порядком с мультипликацией магнитной ячейки, подавляющим центр инверсии кристаллической структуры (например, CoCr_2O_4 , MnCr_2O_4 , LiCuVO_4), либо, как, например, в лакунарных шпинелях AB_4X_8 ($A = \text{Ga}, \text{Ge}$; $B = \text{V}, \text{Mo}, \text{Nb}, \text{Ta}$; $X = \text{S}, \text{Se}$), структурными фазовыми переходами в нецентросимметричной кристаллической решётке, в которой центр инверсии подавлен упорядочением вакансий [179—182]. Относительно недавно было сначала теоретически предсказано, а затем экспериментально подтверждено возникновение линейного магнитоэлектрического эффекта в шпинелях с магнитным A -катионом и антиферромагнитным упорядочением [31; 183; 184]. Тетраэдрические нецентросимметричные позиции катионов A в структуре шпинели обуславливают исчезновение центра инверсии при антиферромагнитном фазовом переходе в Co_3O_4 , MnGa_2O_4 и MnAl_2O_4 и, как следствие, возникает возможность индуцирования электрической поляризации приложенным магнитным полем. Необходимо отметить, что B -катионы в структуре шпинели находятся в центросимметричных положениях, что и ограничивает магнитоэлектрические явления в этом кристаллическом классе, несмотря на богатство магнитных явлений.

Обе катионные подрешётки в структуре шпинели при наличии в них магнитных ионов склонны к возникновению спиновых фрустраций. В B -подрешётке при антиферромагнитном взаимодействии ближайших соседей возникает геометрическая фрустрация, поскольку решётка пирохлора составлена из соединённых узлами тетраэдров [185; 186]. В случае магнитной A -подрешётки может возникать фрустрация обусловленная конкуренцией антиферромагнитных взаимодействий между ближайшими и следующими за ближайшими соседями [187]. Наличие фрустрации в системе может характеризоваться параметром фрустрации $f = |\Theta_{CW}|/T_N$, где Θ_{CW} — парамагнитная температура Кюри–Вейса, а T_N — температура возникновения дальнего магнитного порядка либо температура заморозки спинов. В случае магнитных катионов B и немагнитных A , $|\Theta_{CW}|$ достигает

850 К в ZnV_2O_4 , тогда как параметр фрустрации может достигать 31.2 в ZnCr_2O_4 ($T_N \approx 21$ К), что отражает сильные антиферромагнитные взаимодействия $B - B$ [188]. В случае магнитных катионов A и немагнитных B , $|\Theta_{CW}|$ обычно намного ниже и может иметь значения ~ 143 К в MnAl_2O_4 , тогда как $f \approx 20$. Наконец, когда обе подрешётки A и B заполнены магнитными ионами, часто, например, возникает ферромагнитное упорядочение при высоких температурах, как в ферромагнетике Fe_3O_4 (около 860 К), или в $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (1020 К), и в CoFe_2O_4 (790 К) [189].

Шпинели MnAl_2O_4 , MnGa_2O_4 , Co_3O_4 , CoAl_2O_4 с атомами Mn либо Co в A -позиции и немагнитными атомами в B -подрешётке имеют пространственную группу $Fd\bar{3}m$ и демонстрируют антиферромагнитное упорядочение [31; 190]. Однако, как указано выше, конкуренция антиферромагнитных взаимодействий ближайших (J_1) и следующих за ними (J_2) соседей в алмазоподобной A -подрешётке может приводить к сложному магнитному поведению. Теоретические расчёты в приближении классических гейзенберговских спинов [187] показывают, что при $0 \leq J_2/J_1 \leq 1/8$ реализуется коллинеарная антиферромагнитная фаза с антипараллельными спинами у ближайших соседей, тогда как при $J_2/J_1 > 1/8$ возникает спин-жидкостное состояние.

Поэтому в MnAl_2O_4 с $J_2/J_1 \approx 0.09$, MnGa_2O_4 с близким к MnAl_2O_4 отношением и Co_3O_4 с $J_2/J_1 \approx 0.019$ наблюдается коллинеарное антиферромагнитное основное состояние ниже $T_N \approx 39$ К, 32 К и 40 К, соответственно [31]. Необходимо отметить, что в Co_3O_4 ионы Co^{3+} в B -подрешётке находятся в низкоспиновом состоянии $t_{2g}^6 e_g^0$ [31]. В CoAl_2O_4 , однако, отношение $J_2/J_1 \approx 0.109$ близко к критическому значению $1/8$, что породило споры в литературе относительно природы основного магнитного состояния этого соединения. Позже было показано, что в образцах с низкой инверсией катионов основным состоянием является антиферромагнитное дальнейшее упорядочение, тогда как с ростом инверсии наблюдается переход к состоянию спинового стекла [31].

Указанные выше шпинели демонстрируют линейный магнитоэлектрический эффект ниже температуры возникновения антиферромагнитного упорядочения. Конденсация антиферромагнитного параметра порядка \vec{L} A -подрешётки ниже T_N приводит к линейной связи между намагниченностью \vec{M} и электрической

поляризацией \vec{P} из-за вклада в термодинамический потенциал вида $L_x(M_y P_z + M_z P_y) + L_y(M_z P_x + M_x P_z) + L_z(M_x P_y + M_y P_x)$. Магнитоэлектрический коэффициент α в MnGa_2O_4 составляет $\alpha \sim 0.17$ пс/м при $E = 15$ кВ/см [31], в Co_3O_4 $\alpha \sim 2.7$ пс/м, в монокристаллах CoAl_2O_4 $\alpha \sim 27.3$ пс/м [190], а в MnAl_2O_4 $\alpha \sim 0.13$ пс/м (при $T = 30$ К, $E = 22.3$ кВ/см, $H = 80$ кЭ) [31].

Шпинели с магнитными катионами в B -позиции демонстрируют разнообразие магнитных и магнитоэлектрических свойств. ZnCr_2Se_4 ниже $T_N = 21$ К образует геликоидальную структуру с волновым вектором $\vec{k} \approx (0, 0, 0.44)$, переходящую в коническую в магнитном поле H с индуцированной электрической поляризацией $P \sim H^2$, квадратичной по полю H в области слабых H [191; 192]. Экспериментально наблюдаемый магнитоэлектрический эффект может быть объяснён конденсацией ниже T_N 12-мерного пространственно-модулированного параметра порядка $\{n_i\}$ и магнитоэлектрическим взаимодействием вида $n_i^2 M_\alpha M_\beta P_\gamma$ [3].

Шпинель ZnCr_2S_4 , имеющая пространственную группу симметрии $I4_1/amd$, испытывает два магнитных перехода при $T_{N1} = 15$ К и $T_{N2} = 8$ К, приводящих к несоразмерной [$\vec{k}_1 \approx (0, 0, 0.787)$] и соразмерной [$\vec{k}_2 \approx (1/2, 1/2, 0)$ и $\vec{k}_3 \approx (1, 1/2, 0)$] фазам, соответственно [193; 194], что потенциально должно приводить к магнитоэлектрическим свойствам [3].

CoCr_2O_4 претерпевает три магнитных перехода: при $T_c = 93$ К происходит фазовый переход в ферримагнитное состояние, к которому при $T_s = 26$ К добавляется несоразмерный спиральный магнитный порядок с волновым вектором $\vec{k} = (0.63, 0.63, 0)$, а ниже $T_{\text{lock-in}} = 15$ К волновой вектор принимает соизмеримое значение $(2/3, 2/3, 0)$ [195; 196]. При $T_{\text{lock-in}} < T < T_s$ ферримагнитный магнитный момент направлен вдоль $[001]$ — оси конуса, тогда как компоненты спинов в плоскости (001) упорядочены несоразмерно. Также в этой фазе наблюдается электрическая поляризация $P_s \sim 15 \times 10^{-4}$ мкКл/см², направленная вдоль $[\bar{1}10]$, т.е. перпендикулярно как лёгкой оси намагничивания, так и вектору распространения спирали [197]. При $T_{\text{lock-in}}$ электрическая поляризация показывает небольшую аномалию. MnCr_2O_4 при охлаждении испытывает ферримагнитное упорядочение при $T_c = 41 - 51$ К (магнитные свойства очень чувствительны к качеству образца и степени инверсии катионов), а ниже $T_s = 16$ К также демонстрирует дополнительное несоразмерное магнитное упорядочение с

$\vec{k} = (0.626, 0.626, 0)$ [198]. Как и в CoCr_2O_4 , ферромагнитный спиральный порядок сопровождается наличием электрической поляризации [199; 200].

LiCuVO_4 — обратная шпинель, кристаллическая структура которой описывается пространственной группой Imma , с немагнитным V^{5+} в тетраэдрических позициях и упорядоченными ионами Li^+ и Cu^{2+} в октаэдрических. Конкуренция ферромагнитных (ближайшие соседи) и антиферромагнитных (следующих за ближайшими ними) взаимодействий приводит ниже $T_N \approx 2.4$ К к спиральному упорядочению спинов Cu^{2+} в плоскости ab с $\vec{k} = (0, 0.532, 0)$ [201], которое сопровождается появлением электрической поляризации вдоль оси a [202]. Приложенное магнитное поле переориентирует плоскость вращения спиновой спирали, переключая поляризацию [203]. Феноменологическое описание модулированного магнитного порядка и индуцированного сегнетоэлектричества основано на анализе магнитной неустойчивости в точке $(0, 1/2, 0)$ зоны Бриллюэна с учётом инвариантов Лифшица [204]. Магнитная фазовая диаграмма, показанная на рисунке 1.5, имеет сложную структуру и содержит различные индуцированные магнитным полем магнитные состояния [203; 205—208].

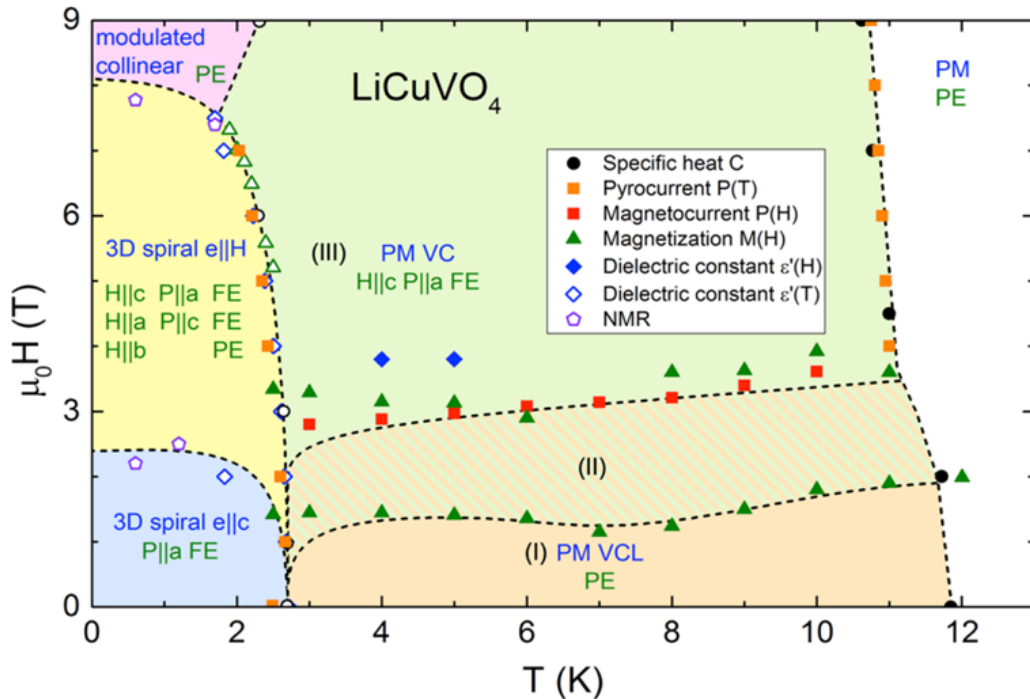


Рисунок 1.5 — Фазовая диаграмма основных состояний LiCuVO_4 в координатах температура T , К — магнитное поле H , Тл. Заимствовано из [205]

Особо можно отметить так называемые лакунарные шпинели AB_4X_8 ($A = \text{Ga}, \text{Ge}$; $B = \text{V}, \text{Mo}, \text{Nb}, \text{Ta}$; $X = \text{S}, \text{Se}$), которые характеризуются

упорядоченным расположением вакансий и катионов в A -подрешётке. Это понижает симметрию кристалла до нецентросимметричной $F\bar{4}3m$ и приводит к возможности появления сегнетоэлектрических свойств благодаря дополнительным структурным фазовым переходам либо магнитному упорядочению.

Лакунарная шпинель GeV_4S_8 при $T_S = 30$ К испытывает ян-теллеровское искажение кластеров V_4 , понижая их симметрию с $\bar{4}3m$ (T_d) до $mm2$ (C_{2v}), что приводит к полярной кристаллической структуре, описываемой пространственной группой $Imm2$ [209; 210]. Аналогично GaV_4S_8 при $T_S = 44$ К испытывает ромбоэдрическое искажение кластеров V_4 до $3m$ (C_{3v}) [211]. Таким образом, оба соединения испытывают структурный фазовый переход первого рода в сегнетоэлектрическую структуру с довольно большой электрической поляризацией порядка 1 мКл/см^2 . При дальнейшем охлаждении оба соединения демонстрируют магнитное упорядочение при $T_C = 13$ К (GaV_4S_8) и $T_N = 13$ К (GeV_4S_8) в циклоидальное и антиферромагнитное состояния, соответственно, что позволяет отнести эти соединения к мультиферроикам [180; 212]. Ряд других лакунарных шпинелей — GaMo_4S_8 , GaMo_4Se_8 и GeV_4Se_8 , также демонстрируют индуцированное орбитальным порядком сегнетоэлектричество, и испытывают магнитное упорядочение при более низких температурах [180; 181; 213].

2 Методы исследования

Ниже подробно излагаются ключевые методы исследования катионного и магнитного упорядочения, применённые в диссертации. В частности, представлены алгоритмы оригинальных программных кодов, разработанных для моделирования катионного и магнитного порядка методом Монте-Карло (МС). Эти алгоритмы позволяют как оценивать температуры фазовых переходов, так и предполагать характер возникающего упорядочения. Для проведения МС-моделирования магнитных свойств необходимы обменные константы, расчёт которых выполнялся с использованием теории функционала плотности (*Density Functional Theory*, DFT) в приближении GGA+ U ; основные положения этого подхода также кратко изложены здесь. Применение описанных подходов обеспечивает комплексный анализ свойств функциональных материалов, что в итоге позволяет раскрыть влияние катионного упорядочения на их магнитные характеристики.

2.1 Метод Монте-Карло для моделирования катионного упорядочения в сложных оксидах со структурой перовскита

Композиционный порядок (или беспорядок) в кристаллах связан с распределением ионов по кристаллографическим позициям в решётке и описывается параметром дальнего порядка s , где $|s| = 1$ соответствует полному порядку, а $s = 0$ — полному беспорядку. Он может варьироваться от полностью упорядоченных или полностью разупорядоченных структур, нечувствительных к методам синтеза и термодинамической предыстории, до соединений с управляемой степенью катионного упорядочения, чья адаптивность к термодинамическим условиям и методам синтеза открывает перспективы для проектирования функциональных свойств. В последних при синтезе или постсинтезной обработке ионы перераспределяются между подрешётками, что позволяет получать образцы с любым значением s в зависимости от термодинамической предыстории. Степень атомного порядка существенно влияет на физические свойства — структурные, магнитные и сегнетоэлектрические фазовые переходы, как это видно на примере $\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$, $\text{PbSc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$, $\text{PbIn}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$, $\text{PbYb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ [214; 215]

и $\text{SrFe}_{1/2}\text{Mo}_{1/2}\text{O}_3$ [216]. Таким образом, задача теоретического определения температуры фазового перехода атомного упорядочения и зависимости степени катионного порядка от температуры является актуальной.

Первые модели атомного порядка в конденсированных средах описывали упорядочения сплавов, в которых энергия упорядочивающих атомов сводилась к сумме парных взаимодействий ближайших соседей. Однако расчёт статистической суммы даже для таких моделей оказался сложным, что привело к созданию приближённых методов.

Определение энергии межатомного взаимодействия является ключевым для построения теории фазовых переходов «порядок–беспорядок». Зная эту энергию, можно применять различные статистические модели или численные методы (например, метод Монте-Карло) для расчёта термодинамических свойств. Чаще всего энергия межатомных взаимодействий при моделировании атомного упорядочения в оксидах типа перовскита рассчитывается с использованием кулоновских потенциалов между катионами [217–222]. Это может породить сложное температурное поведение параметра порядка из-за явного учёта диэлектрической проницаемости в кулоновском взаимодействии. Для атомов с одинаковой валентностью используют потенциал Леннарда–Джонса [223]. В целом, анализ экспериментальных данных свидетельствует, что степень упорядоченности катионов в B -подрешётке напрямую коррелирует с разностями их зарядов и ионных радиусов, причём большие различия способствуют более выраженному порядку [8; 224].

В данной работе применяется модель ненапряжённых упругих катион-анионных связей, позволяющая описать внутреннюю энергию кристалла как упругую энергию деформируемых связей катион-анион [225; 226]. Недавно для неё была разработана статистическая теория 1:1 атомного упорядочения в B -подрешётке оксидов типа перовскита $AB'_{1/2}B''_{1/2}\text{O}_3$ [226] с произвольным внешним давлением [227], качественно согласующаяся с экспериментальными данными по температуре перехода атомного упорядочения $T_{\text{од}}$ и приведённым параметрам решётки перовскита. Соответствующая статистическая теория была построена в рамках простого и популярного подхода Горского–Брэгга–Вильямса [228; 229].

Согласно модели ненапряжённых упругих катион-анионных связей [225], внутренняя энергия кристалла определяется упругой энергией

деформированных связей, каждая из которых характеризуется равновесной длиной l_A или l_B и жесткостями k_A и k_B , для связей $A-O$ и $B-O$, соответственно. Длины ненапряжённых связей являются табулированными значениями, вычисленными на основе эмпирических данных параметров ячейки большого числа перовскитов, и постоянны для данной пары катион-анион в любом соединении этого структурного типа. Для перовскита ABO_3 с 12 связями $A-O$ и 6 связями $B-O$ в приведённой кубической ячейке (на одну формульную единицу ABO_3) энергия выражается формулой

$$U = 6k_A \left(\frac{a}{\sqrt{2}} - l_A \right)^2 + 3k_B \left(\frac{a}{2} - l_B \right)^2, \quad (2.1)$$

где, a – параметр приведённой кубической ячейки, а коэффициенты жёсткости оцениваются на основе обобщения эмпирических зависимостей инфракрасных спектров молекул [230] как $k_A = \frac{n_A}{4}\gamma$ и $k_B = n_B\gamma$, где n_A и n_B – валентности ионов, а γ – постоянная. Сопоставление теоретического и экспериментального модулей сжатия даёт оценку эмпирического параметра $\gamma \approx 70$ Н/м. С использованием выражения для энергии (2.1) может быть определено равновесное значение a , которое соответствует минимуму U . Минимизация энергии U позволяет определять приведённые параметры ячейки перовскита $a = (4\sqrt{2}k_A l_A + 2k_B l_B)/(4k_A + k_B)$ через коэффициенты жёсткости и равновесные длины связей l_A , l_B с точностью лучше 1 % [231].

Для расчёта термодинамически равновесного при заданных температуре и давлении катионного порядка в B -подрешётке высокоэнтропийных соединений со структурой перовскита с произвольным заполнением B -подрешётки нами использован метод Монте-Карло. Соответствующая программа написана нами на языке C++. Перовскитовая ячейка представляет собой A -катионы в углах куба, B -катионы в центре куба и анионы кислорода в центрах граней (O_1 , O_2 , O_3). Используется система с периодическими граничными условиями для имитации бесконечного кристалла произвольного размера $N \times N \times N$, где N обычно выбирается в диапазоне от 15 до 30 элементарных ячеек перовскита. Для исследования конфигурационного пространства в методе Монте-Карло используется алгоритм Метрополиса [232]. На каждом шаге Монте-Карло выполняется попытка обменять местами два случайных атома разных типов в B -подрешётке. Поскольку смещение атомов кислорода вдоль линии, соединяющей ближайшие B -катионы, имеет важное значение для расчёта

энергии в модели ненапряжённых упругих катион-анионных связей, каждый шаг Монте-Карло дополняется тремя попытками переместить три случайных атома кислорода вдоль линии, соединяющей их соседние B -катионы. Перемещение, как и обмен катионами, принимается с вероятностью

$$P_{\text{accept}} = \min \left(1, e^{-\Delta E / (k_{\text{Boltz}} T)} \right), \quad (2.2)$$

где k_{Boltz} — постоянная Больцмана. В наших расчётах после каждого изменения температуры обычно выполнялось от 500 до 1000 шагов Монте-Карло на атом для достижения системой термодинамического равновесия.

Полная энергия состоит из гармонических вкладов от связей $A-O$

$$E_A = \sum_j \frac{k_A}{2} (l_A - r_{A-O_j})^2 \quad (2.3)$$

и $B-O$

$$E_B = \sum_i \frac{k_B}{2} (l_B - r_{B-O_i})^2 \quad (2.4)$$

где r_{A-O_i} и r_{B-O_j} — расстояния между ионом кислорода O_j и катионом A или B , соответственно.

После каждых N^3 шагов Монте-Карло давление рассчитывается согласно общей формулировке давления для систем с произвольными межатомными потенциалами и периодическими граничными условиями [233]. Давление системы P вычисляется как сумма вириальных вкладов по всем атомам

$$P \sim \frac{1}{V} \sum_i \vec{r}_i \cdot \vec{F}_i \quad (2.5)$$

где V — объём системы, \vec{r}_i — радиус-векторы положений атомов, а \vec{F}_i — силы, действующие на атом i .

Затем давление приводится к целевому значению путём равномерного масштабирования размера системы и координат атомов, тем самым изменяя параметр решётки. Такой подход позволяет исследовать фазовые переходы «порядок–беспорядок» при заданном постоянном давлении, однако в этом исследовании все расчёты выполнены при нормальном давлении.

Температура фазового перехода «порядок–беспорядок» T_{od} в структуре перовскита с несколькими катионами в B -подрешётке определялась

из температурного поведения параметра порядка, характеризующего упорядочение типа каменной соли (1:1) B -катионов (описывает дальний порядок), и температурного поведения параметра Уоррена-Каули (Warren-Cowley) (ближний порядок) [234]

$$\alpha_{B'B''}(r) = 1 - \frac{P_{B'B''}(r)}{x_{B''}}, \quad (2.6)$$

где $P_{B'B''}(r)$ – вероятность нахождения катиона B'' на расстоянии r от катиона B' , а $x_{B''}$ – объёмная концентрация B'' . Кроме того, анализируется зависимость от температуры распределения катионов по подрешёткам, возникающим в результате появления упорядочения типа каменной соли. В некоторых случаях при низких температурах наблюдается дополнительное расслоение распределения катионов по B -подрешётке, в результате чего возникает пространственная неоднородность состава. Такие переходы нами игнорируются из-за низкой температуры их возникновения, когда диффузионные процессы в веществе подавлены, что выходит за рамки модели.

Необходимо отметить, что разработанная модель требует минимум входных параметров и сохраняет эффективность для сложных систем, где расчёты методами теории функционала плотности становятся непрактичными из-за вычислительной нагрузки. Это делает её удобным инструментом для исследования многокомпонентных кристаллических составов со структурой перовскита. Полученные из расчётов данные могут быть важны для рентгеноструктурных исследований методом Ритвельда, так как корректное распределение катионов между подрешётками напрямую влияет на точность уточнения структуры.

2.2 Метод Монте-Карло для моделирования магнитного упорядочения

Для исследования магнитных фазовых переходов в кристаллах разработана универсальная программа на языке C++, позволяющая моделировать кристаллические системы с различной структурой и размером, а также с различным заполнением подрешёток магнитными катионами с учётом периодических или открытых граничных условий. В качестве

входных параметров выступают структурные данные, константы обменных взаимодействий и, при необходимости, константы магнитной анизотропии, которые должны быть заранее определены (например, с помощью теории функционала плотности). Программа автоматически определяет ближайшее окружение магнитных катионов для соответствующих обменных констант. Кристаллическая структура остаётся постоянной в ходе всего моделирования, таким образом, структурные искажения при температурной эволюции системы игнорируются.

Моделирование основано на методе Монте-Карло с модифицированным алгоритмом Метрополиса [232]. Магнитный момент катиона рассматривается как классический гейзенберговский спин постоянной длины с двумя степенями свободы. Сначала система инициализируется при температуре выше фазового перехода со случайным распределением спинов (в парамагнитной фазе). На каждом шаге Монте-Карло для случайно выбранного спина рассчитывается его энергия $\mathcal{H}(\vec{S}_i)$ в текущем состоянии и после генерации нового случайного направления $\mathcal{H}(\vec{S}'_i)$. Новое направление (состояние) принимается с вероятностью

$$P = \min \left(1, e^{-\Delta\mathcal{H}/(k_{Boltz}T)} \right), \quad (2.7)$$

где $\Delta\mathcal{H} = \mathcal{H}(\vec{S}'_i) - \mathcal{H}(\vec{S}_i)$ — изменение энергии при перевороте спина, k_{Boltz} — постоянная Больцмана. После 10^3 – 10^4 шагов на спин, необходимых для достижения равновесия, вычисляются средние значения параметров порядка при дальнейшей эволюции системы, обычно составляющей 10^3 шагов на спин. Затем делается следующий шаг по температуре или принимается новое значение величины магнитного поля в соответствии с выбранным режимом.

Важно отметить, что для равномерного выбора точек на единичной сфере (в данном контексте, направления спина) нельзя использовать равномерное распределение сферических координат ($\varphi \in [0, 2\pi)$ и $\theta \in [0, \pi]$), так как это приводит к скоплению точек у полюсов из-за зависимости элемента площади $d\Omega = \sin(\theta)d\varphi d\theta$ от угла θ . Вместо этого метод Марсальи [235] предлагает независимо случайно выбирать x_1, x_2 равномерно на интервале $(-1, 1)$, отбрасывая точки с $x_1^2 + x_2^2 \geq 1$, тогда оставшиеся точки с координатами

$$x = 2x_1\sqrt{1 - x_1^2 - x_2^2}, \quad y = 2x_2\sqrt{1 - x_1^2 - x_2^2}, \quad z = 1 - 2(x_1^2 + x_2^2) \quad (2.8)$$

имеют равномерное распределение на поверхности единичной сферы.

Моделирование температурного поведения магнитной структуры проводится в магнитном поле и без него для различного вида гамильтонианов. Гамильтониан системы

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{exchange}} + \mathcal{H}_{\text{anisotropy}} + \mathcal{H}_{\text{biquadratic}} + \mathcal{H}_{\text{Zeeman}} \quad (2.9)$$

может включать

- **Изотропный билинейный обменный член**, возникающий через сверхобмен (взаимодействие через лиганды) или через прямой обмен (прямое перекрытие орбиталей), и благоприятствующий коллинеарному упорядочению спинов (параллельному или антипараллельному в зависимости от знака константы обмена J_{ij})

$$\mathcal{H}_{\text{exchange}} = \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (2.10)$$

Здесь суммирование выполняется по взаимодействующим парам спинов \vec{S}_i и \vec{S}_j , которые представляют собой классические векторы единичной длины, а J_{ij} является обменной константой.

- **Одноионную анизотропию**, задающую предпочтительные направления спинов. Этот член появляется во втором порядке теории возмущений по спин-орбитальному взаимодействию. Вид члена одноионной анизотропии задаётся для каждого магнитного иона в ячейке в сумме $\mathcal{H}_{\text{anisotropy}}$ согласно локальной точечной симметрии позиции этого катиона [22]:

- для гексагональных, тетрагональных, тригональных групп (аксиальных групп) — лёгкая или жёсткая ось вдоль выделенной локальной оси \vec{K}_i (одноосная анизотропия) с одним независимым коэффициентом k_i

$$k_i (\vec{K}_i \cdot \vec{S}_i)^2; \quad (2.11)$$

- для ромбической и моноклинной локальной симметрии — двухосная анизотропия с только двумя независимыми коэффициентами $k_{i\alpha}$ из трёх

$$(k_{ix} S_{ix}^2 + k_{iy} S_{iy}^2 + k_{iz} S_{iz}^2); \quad (2.12)$$

- для кубических групп симметрии кристаллического поля спиновая анизотропия второго порядка отсутствует, однако можно учитывать четвёртый порядок

$$k_i(S_{ix}^4 + S_{iy}^4 + S_{iz}^4). \quad (2.13)$$

- **Изотропный биквадратичный обмен**, стабилизирующий неколлинеарные фазы при $B_{ij} > 0$ (или коллинеарные при $B_{ij} < 0$) несмотря на малую величину по сравнению с билинейным обменом ($|B_{ij}/J_{ij}| \sim 0.01$)

$$\mathcal{H}_{\text{biquadratic}} = - \sum_{\langle i,j \rangle} B_{ij} (\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j)^2 \quad (2.14)$$

- **Зеемановский вклад**, зависящий от приложенного магнитного поля

$$\mathcal{H}_{\text{Zeeman}} = -\mu_B \sum_i \vec{H} \cdot \vec{S}_i \quad (2.15)$$

Взаимодействие Дзялошинского–Мория [236] и двухионная магнитная анизотропия в данной работе не учитывались для упрощения модели. Такие взаимодействия могут играть существенную роль в формировании пространственно-модулированных магнитных структур, однако несущественны для рассматриваемых объектов и явлений.

Температуры магнитных фазовых переходов определялись по температурным зависимостям параметров дальнего порядка. Для систем без дальнего порядка использовался параметр Эдвардса–Андерсона (Edwards–Anderson) [237], отражающий заморозку спинов. Разработанный подход позволяет воспроизводить сложные фазовые диаграммы магнитное поле — температура для кристаллов–магнетиков.

2.3 Метод расчёта обменных взаимодействий в рамках теории функционала плотности

Исследование электронной структуры материалов критически важно для анализа электронного транспорта, спектроскопических и магнитных свойств. Современным стандартом в этой области является теория функционала плотности (DFT), развитая на основе модели Томаса–Ферми.

В этой модели энергия системы выражается через электронную плотность $n(\vec{r})$, что устраняет необходимость работы с многочастичной волновой функцией и значительно упрощает расчёты. Функционал полной энергии включает кинетическую энергию (аппроксимированную для однородного электронного газа), потенциал кулоновского притяжения к ядрам и электрон-электронное взаимодействие, описываемое энергией Хартри — энергией отталкивания электронного газа. Однако модель Томаса–Ферми не учитывает обменно-корреляционные эффекты и химические связи, что ограничивает её применимость.

Прорыв произошёл с введением «невзаимодействующей» модельной системы электронов, плотность которой совпадает с плотностью взаимодействующей системы. При этом теряется физическое обоснование одночастичной волновой функции (в отличие от одноэлектронных теорий, таких как метод Хартри–Фока), но существенно повышается точность определения многочастичных характеристик (плотность, энергия). Уравнение для поиска волновых функций не взаимодействующей системы называют уравнением Кона–Шэма [238] и имеет вид

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{\text{eff}}(\vec{r}) \right) \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}), \quad (2.16)$$

где эффективный потенциал $v_{\text{eff}} = v_{\text{ext}} + v_{\text{H}} + v_{\text{xc}}$ включает хартриевский (v_{H}) вклад, учитывающий электростатическое отталкивание электронов и обменно-корреляционные (v_{xc}) члены, являющиеся вариационной производной функционала обменно-корреляционной энергии.

Ключевой проблемой остаётся выбор E_{xc} . В приближении локальной плотности (*Local Density Approximation*, LDA) [239]

$$E_{\text{xc}}^{\text{LDA}}[n] = \int n(\vec{r}) \varepsilon_{\text{xc}}(n(\vec{r})) d^3r, \quad (2.17)$$

где ε_{xc} берётся на основании результатов Монте-Карло моделирования [240] однородного электронного газа, не содержащего ионов. Обобщённое градиентное приближение (*Generalized Gradient Approximation*, GGA) улучшает описание [241], учитывая градиент плотности ∇n

$$E_{\text{xc}}^{\text{GGA}}[n] = \int n(\vec{r}) \varepsilon_{\text{xc}}(n, \nabla n) d^3r. \quad (2.18)$$

Для кристаллов Кон–Шэмовские волновые функции разлагаются по базису плоских волн, а полнота базиса плавно настраивается величиной энергии

обрезания плоских волн. Состояния остовных электронов не вводятся напрямую, вместо этого они учитываются через орбитально-зависимые псевдопотенциалы.

Для исследования магнитных свойств теория функционала плотности обобщается на случай спин-поляризованных состояний через разделение плотности на спин-поляризованную «вверх» n_{\uparrow} и «вниз» n_{\downarrow} .

Однако и локальное (LDA), и обобщённое градиентное (GGA) приближения в рамках подхода Кона–Шэма страдают от ошибок самовзаимодействия [242] в описании обменных и корреляционных эффектов из-за невозможности точно учесть многочастичные эффекты без решения уравнения Шрёдингера. Поэтому был предложен метод DFT+ U для коррекции кулоновских взаимодействий между локализованными электронами путём введения параметров Хаббарда U и Хунда J , часто объединяемых в эффективный параметр $U_{\text{eff}} = U - J$ [243]. Это упрощение, разумное для немагнитных систем, не учитывает роль J в усилении спиновых моментов в магнитных системах, особенно в неколлинеарных конфигурациях, где межспиновые взаимодействия критичны. Кроме того, J важен для описания искажений Яна–Теллера, внутриатомного обмена и эффекта Кондо, что требует равноправного учёта J и U .

Основной проблемой метода DFT+ U является определение параметров Хаббарда U и Хунда J , которые критически зависят от локальной химической среды, выбора псевдопотенциалов и схем заполнения электронных состояний. Это требует индивидуального подбора параметров для каждой системы, что значительно ограничивает универсальность метода. Наиболее распространённый подход — подгонка $U_{\text{eff}} = U - J$ под экспериментальные данные, такие как ширина запрещённой зоны или энергия образования, чтобы обеспечить соответствие расчётных и экспериментальных значений. В результатах исследований, представленных в диссертации, параметр U_{eff} определялся путём подгонки под экспериментальное значение температуры магнитного перехода из Монте-Карло моделирования с использованием обменных констант, рассчитанных для заданного U_{eff} . Такой подход позволяет улучшить согласование теоретических и экспериментальных результатов.

Поэтому для определения магнитных обменных констант в твёрдых растворах $(1 - x)\text{BiFeO}_3 - x\text{AFe}_{1/2}\text{M}_{1/2}\text{O}_3$ ($A = \text{Pb}, \text{Ba}$,

Ca, Sr; $M = \text{Nb, Sb}$; $x = 0 \dots 1.0$, $\Delta x = 0.1$) были выполнены спин-поляризованные расчёты на основе теории функционала плотности с использованием программного пакета *Vienna Ab-initio Simulation Package* (VASP 5.4) [244]. Волновые функции в области ядра описаны методом проектированных присоединённых волн (*Projector Augmented Wave method*, PAW) [245], а обменно-корреляционные эффекты учтены в обобщённо-градиентном приближении (GGA) в форме Пердью-Бёрке-Эрнцерхофа (*Perdew-Burke-Ernzerhof*, PBE) [241] с поправкой GGA+ U для атомов Fe $U_{\text{eff}} = U - J = 6$ эВ, согласно подходу Дударева [243]. Базис плоских волн ограничен кинетической энергией на уровне 500 эВ. Интегрирование по зоне Бриллюэна проводилось с использованием схемы Монкхорста-Пака [246] с сеткой $12 \times 12 \times 12$ точек обратного k -пространства, соответствующей простой элементарной ячейке структуры ABO_3 . Для определения обменных констант применялись спин-поляризованные коллинеарные расчёты, а магнитный обменный гамильтониан аппроксимировал относительные значения полной энергии различных коллинеарных магнитных структур.

Приближение кубической симметрии принято для всего диапазона концентраций, что допустимо при пренебрежении магнитной анизотропией и несоразмерной модуляцией и оправдано близостью значений обменных констант для кубической и ромбоэдрической структур BiFeO_3 (DFT-расчёты [247]).

Методами DFT рассчитаны обменные константы J_1 , J_2 и J_3 (взаимодействия до третьего ближайшего соседа) для предельных составов BFO, AFN ($A = \text{Pb, Ba, Ca, Sr}$) и PFS.

Изменение постоянной решётки существенно влияет на полные энергии системы и параметры обменного взаимодействия, поэтому в работе использованы экспериментальные значения параметров решётки для BFO, AFN и PFS. DFT-расчёты выполнялись в сверхячейке $2 \times 2 \times 2$, мультиплицированной относительно элементарной кубической ячейки перовскита ABO_3 . Для определения трёх параметров обменного взаимодействия в AFN и PFS исследовались по три конфигурации распределения B -катионов в мультиплицированной ячейке (упорядоченная и две разупорядоченные) с антиферромагнитным и ферромагнитным расположением изинговских спинов. Методом DFT+ U вычислялись полные

энергии коллинеарных спиновых конфигураций, на основе которых через систему уравнений определялись обменные параметры.

Учитывая сложность возможных локальных атомных конфигураций и обменных констант, для твёрдых растворов $(1 - x)\text{BFO} - x\text{AFN}$ и $(1 - x)\text{BFO} - x\text{PFS}$ при $x \neq 0$ и $x \neq 1$ обменные константы принимались как линейные комбинации констант BFO (J_i^{BFO}) и AFN (J_i^{AFN}) или PFS (J_i^{PFS})

$$J_i = (1 - x)J_i^{\text{BFO}} + xJ_i^{\text{AFN}}, \quad i = 1, 2, 3. \quad (2.19)$$

Это обеспечивает соответствие обменных констант для предельных составов и является разумным первым приближением для их псевдобинарных твёрдых растворов.

3 Атомное упорядочение в *B*-подрешётке высокоэнтропийных сложных оксидов со структурой перовскита

С учётом значимости явлений атомного «порядка–беспорядка» в высокоэнтропийных соединениях со структурой перовскита (ВЭП), рассмотренных ранее в разделе 1, в этом разделе представлены результаты численного моделирования катионного упорядочения в *B*-подрешётке сложных оксидов с перовскитной структурой. Исследование охватывает как известные синтезированные материалы, так и гипотетические соединения с произвольным химическим составом [A1; A5]. Для расчётов использован метод Монте-Карло (МС), подробно описанный в разделе 2.1. Модель позволяет изучать фазовые переходы «порядок–беспорядок» при произвольном давлении. Оценены температуры фазовых переходов катионного упорядочения и приведённые параметры кубической решётки, а также проведено сравнение с экспериментальными данными, доступными в литературе.

3.1 Атомное упорядочение в свинецсодержащих высокоэнтропийных перовскитах

Соединения со структурой перовскита $\text{Pb}B'_{1/2}B''_{1/2}\text{O}_3$ ($B' = \text{Sc}, \text{In}; B'' = \text{Nb}, \text{Ta}$) исторически являются одними из первых перовскитов, в которых наблюдались явления атомного упорядочения, что привело к активному исследованию процессов катионного упорядочения и его влияния на физические свойства. Интерес к этим и родственным соединениям сохраняется и сегодня. Например, недавно был синтезирован перовскит $\text{PbSc}_{1/4}\text{In}_{1/4}\text{Nb}_{1/4}\text{Ta}_{1/4}\text{O}_3$ (PSINT), который классифицируется как среднеэнтропийный и демонстрирует ярко выраженное релаксорное поведение и электрокалорический эффект [248; 249]. Поэтому в этой части раздела представлены результаты моделирования катионного упорядочения в родственных им ВЭП. В таблице 3.1 приведены расчётные температуры фазовых переходов «порядок–беспорядок» T_{od} , экспериментальные a_{exp} и расчётные a_{th} приведённые на формульную единицу ABO_3 параметры кубической ячейки, а также распределения катионов по подрешёткам B' и

B'' , формирующиеся при упорядочении типа «каменная соль». На рисунке 3.1 показаны зависимости параметров порядка катионного упорядочения $s(B)$ от температуры для каждого химического элемента B , определяемые как

$$s(B) = \frac{N_{B'}(B) - N_{B''}(B)}{N_{B'}(B) + N_{B''}(B)}, \quad (3.1)$$

где $N_{B'}(B)$ и $N_{B''}(B)$ — количество катионов типа B во взаимопроникающих подрешётках B' и B'' , соответственно. Подобные определения степени атомного упорядочения широко используются в сплавах, оксидах и других материалах [39; 226; 250; 251]. В случае двух различных типов атомов в подрешётке B , как в $\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$, параметр упорядочения $s(B)$ для каждого элемента не требуется, поскольку $s(\text{Sc}) = -s(\text{Nb})$. Однако для более сложных составов параметр $s(B)$ количественно отражает предпочтение элемента B занимать определённую подрешётку. Значение $s(B) = 0$ указывает на равномерное распределение элемента B между подрешётками B' и B'' , то есть неупорядоченное состояние для этого элемента, тогда как $s(B) = \pm 1$ соответствует полному заполнению одной из подрешёток.

В PSN ниже $T_{\text{od}} = 860$ К параметры упорядочения $s(\text{Sc})$ и $s(\text{Nb})$ становятся ненулевыми, достигая значений ± 1 при низких температурах, как показано на рисунке 3.1, а. Это свидетельствует о фазовом переходе в состояние с упорядочением типа «каменной соли», при котором подрешётки B' и B'' заполняются атомами Sc и Nb соответственно. Результаты MC-моделирования для PSN, а также для PST, PIN и PIT, представленные в таблице 3.1, согласуются с предыдущими аналитическими оценками в рамках приближения Брэгга-Уильямса (*Bragg-Williams Approximation*, BWA), дающими значения T_{od} равные 1174, 907, 2325 и 1942 К, соответственно [226]. Завышение T_{od} в приближении Брэгга-Уильямса на $\sim 30\text{--}40\%$ объясняется его среднеполевым характером. Фазовый переход при T_{od} в PSN сопровождается аномалией в температурном поведении a_{th} , как показано на рисунке 3.1, а, что свидетельствует об увеличении параметра ячейки a_{th} при катионном упорядочении. Это также согласуется с аналитическими расчётами в приближении Брэгга-Уильямса и экспериментальными данными [226; 227], подтверждая корректность разработанной MC-модели.

На рисунке 3.1, в представлены температурные поведения параметров упорядочения для PSINTT, который формально можно рассматривать

Таблица 3.1 — Результаты МС-расчётов для некоторых Pb-содержащих ВЭП. Значения a_{exp} для PST, PSN, PIT, PIN и PSINT взяты из работ [248; 252–255].

Перовскит	T_{od} , К	a_{exp} , Å	a_{th} , Å	Состав подрешёток B' и B''
PbSc _{1/2} Ta _{1/2} O ₃ (PST)	610	4.08	4.07	B' : Sc; B'' : Ta
PbSc _{1/2} Nb _{1/2} O ₃ (PSN)	860	4.07	4.07	B' : Sc; B'' : Nb
PbIn _{1/2} Ta _{1/2} O ₃ (PIT)	1410	4.09	4.09	B' : In; B'' : Ta
PbIn _{1/2} Nb _{1/2} O ₃ (PIN)	1650	4.11	4.09	B' : In; B'' : Nb
PbSc _{1/4} In _{1/4} Nb _{1/4} Ta _{1/4} O ₃ (PSINT)	1130	4.09	4.08	B' : Sc _{0.5} In _{0.5} B'' : Nb _{0.5} Ta _{0.5}
PbSc _{1/5} In _{1/5} Nb _{1/5} Ta _{1/5} Ti _{1/5} O ₃ (PSINTT)	1450		4.06	B' : Sc _{0.38} In _{0.4} Nb _{0.07} Ta _{0.15} B'' : Nb _{0.34} Ta _{0.25} Ti _{0.41}
PbSc _{1/5} In _{1/5} Nb _{1/5} Ta _{1/5} Zr _{1/5} O ₃ (PSINTZ)	1090		4.09	B' : Sc _{0.22} In _{0.4} Zr _{0.38} B'' : Sc _{0.18} Nb _{0.41} Ta _{0.41}
PbSc _{1/5} In _{1/5} Nb _{1/5} Ta _{1/5} Sn _{1/5} O ₃ (PSINTS)	850		4.08	B' : Sc _{0.4} In _{0.4} Sn _{0.2} B'' : Nb _{0.4} Ta _{0.4} Sn _{0.2}
PbSc _{1/6} In _{1/6} Nb _{1/6} Ta _{1/6} Ti _{1/6} Zr _{1/6} O ₃ (PSINTTZ)	1470		4.07	B' : Sc _{0.33} In _{0.33} Zr _{0.33} B'' : Nb _{0.34} Ta _{0.32} Ti _{0.34}
PbSc _{1/6} In _{1/6} Nb _{1/6} Ta _{1/6} Ti _{1/6} Sn _{1/6} O ₃ (PSINTTS)	1240		4.06	B' : Sc _{0.33} In _{0.34} Ta _{0.05} Sn _{0.28} B'' : Nb _{0.32} Ta _{0.29} Ti _{0.33} Sn _{0.06}
PbSc _{1/6} In _{1/6} Nb _{1/6} Ta _{1/6} Zr _{1/6} Sn _{1/6} O ₃ (PSINTZS)	900		4.08	B' : Sc _{0.31} In _{0.33} Zr _{0.33} Sn _{0.03} B'' : Nb _{0.34} Ta _{0.34} Sn _{0.32}
PbSc _{1/7} In _{1/7} Nb _{1/7} Ta _{1/7} Ti _{1/7} Zr _{1/7} Sn _{1/7} O ₃ (PSINTTZS)	1240		4.07	B' : Sc _{0.28} In _{0.29} Sn _{0.14} Zr _{0.29} B'' : Nb _{0.28} Ta _{0.28} Ti _{0.29} Sn _{0.15}

как высокоэнтропийный твёрдый раствор 0.2PSN – 0.2PST – 0.2PIN – 0.2PIT – 0.2PT. Как видно из таблицы 3.1, температура упорядочения T_{od} для PSINTT выше, чем T_{od} у PST, PSN и PIT — трёх из пяти его компонентов. При охлаждении ниже T_{od} в PSINTT происходит упорядочение по типу «каменной соли», при котором подрешётка B разделяется на две: B' и B'' , где в первой случайным образом распределены Sc и In с небольшими примесями Nb и Ta, а во второй — Ti с большей частью Nb и Ta. Такое распределение снижает внутреннюю энергию, сохраняя при этом ненулевую остаточную конфигурационную энтропию в упорядоченном состоянии благодаря катионному беспорядку в обеих подрешётках. Для случая двух взаимопроникающих подрешёток конфигурационная энтропия

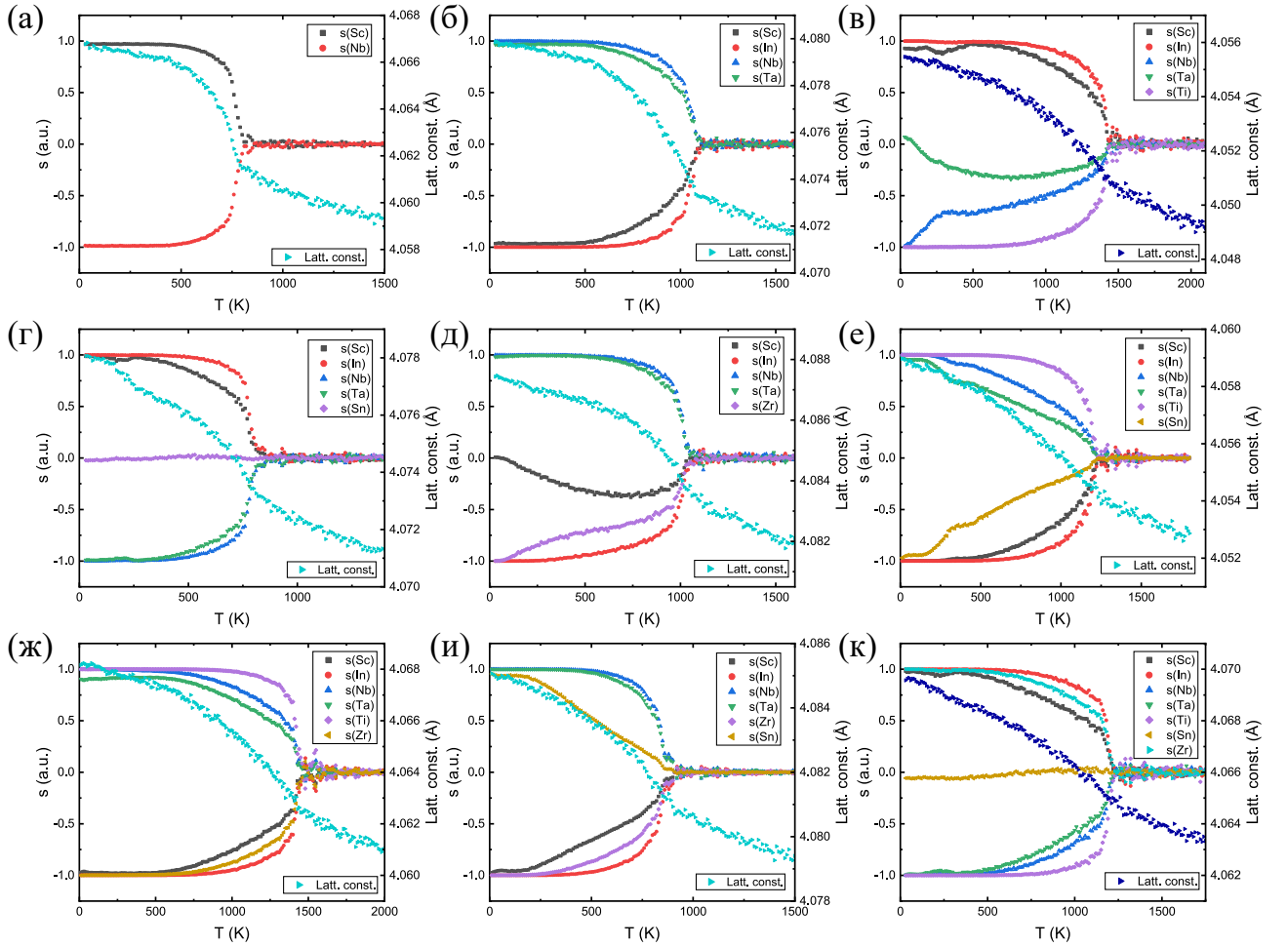


Рисунок 3.1 — Зависимости параметров порядка катионного упорядочения для каждого химического элемента и приведённых на формульную единицу ABO_3 параметров решётки от температуры для PSN (а), PSINT (б), PSINTT (в), PSINTS (г), PSINTZ (д), PSINTTS (е), PSINTTZ (ж), PSINTZS (и), PSINTTZS (к).

может быть рассчитана как [256]

$$S_{\text{conf}} = -\frac{1}{2}R \left(\sum_i x'_i \ln x'_i + \sum_j x''_j \ln x''_j \right), \quad (3.2)$$

где x'_i и x''_j — мольные доли катионов типа i и j в подрешётках B' и B'' соответственно. Таким образом, при $T = 300$ К конфигурационная энтропия в PSINTT составляет $S_{\text{conf}}^{\text{ord}} = 1.19R$, как указано в таблице 3.2 и показано на рисунке 3.2. В отличие от двойных перовскитов (PSN, PST, PIN, PIT), где полное упорядочение приводит к $S_{\text{conf}}^{\text{ord}} = 0$, пяти-, шести- и семикатионные перовскиты сохраняют $S_{\text{conf}}^{\text{ord}} > R$ при упорядочении, как следует из таблицы 3.2. Таким образом, катионное упорядочение в PSINTT может быть экспериментально достижимым.

Таблица 3.2 — Конфигурационная энтропия свинецсодержащих двойных, средне- и высокоэнтропийных перовскитов в случае полного беспорядка

$S_{\text{conf}}^{\text{disord}}$ и в упорядоченном состоянии $S_{\text{conf}}^{\text{ord}}$ при $T = 300$ К согласно результатам МС-моделирования.

Перовскит	$S_{\text{conf}}^{\text{disord}}, R$	$S_{\text{conf}}^{\text{ord}}, R$
PST	0.69	0
PSN	0.69	0
PIT	0.69	0
PIN	0.69	0
PSINT	1.39	0.74
PSINTT	1.61	1.19
PSINTZ	1.61	1.12
PSINTS	1.61	1.08
PSINTTZ	1.79	1.14
PSINTTS	1.79	1.26
PSINTZS	1.79	1.21
PSINTTZS	1.95	1.39

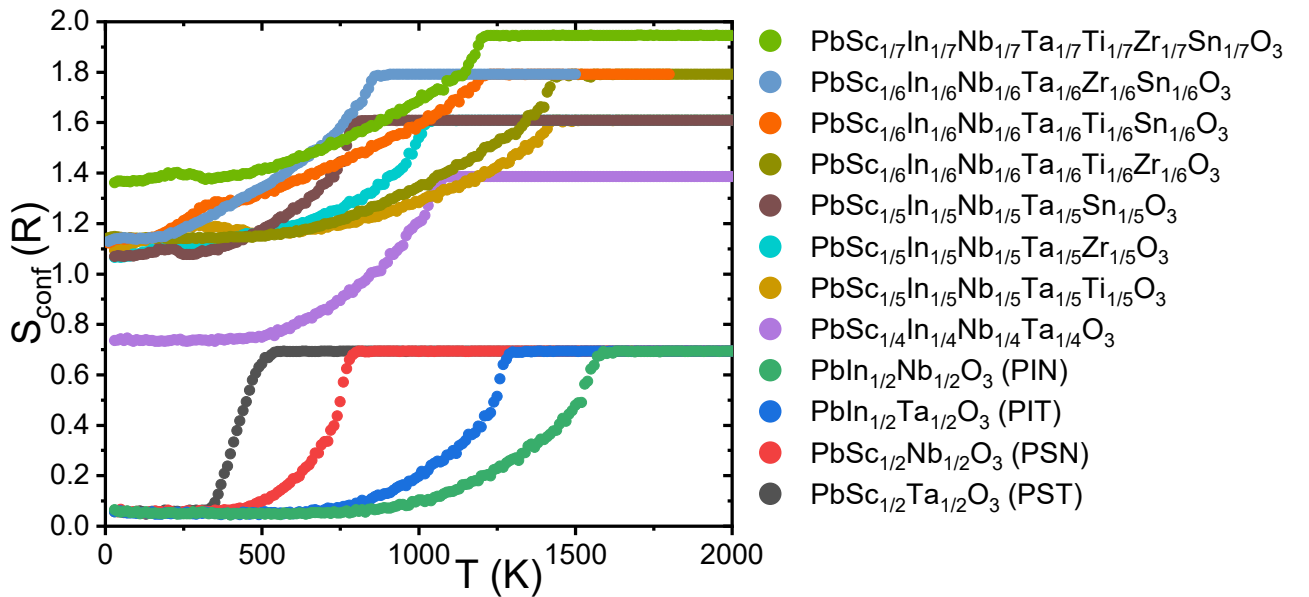


Рисунок 3.2 — Зависимость конфигурационной энтропии свинецсодержащих двойных, средне- и высокоэнтропийных перовскитов от температуры согласно данным МС-моделирования в единицах газовой постоянной R .

В таблице 3.1 представлены результаты для ряда ВЭП, родственных PST, PIN, PSN, PIT и PSINT, которые могут быть формально рассмотрены как псевдобинарные (PSINTT, PSINTZ, PSINTS), псевдотройные (PSINTTZ, PSINTTS, PSINTZS) или псевдочетверные (PSINTTZS) твёрдые растворы PSINT с сегнетоэлектрическими и/или антисегнетоэлектрическими перовскитами PbTiO_3 , PbZrO_3 и PbSnO_3 , что может представлять интерес для практических применений. Температурные поведения параметров катионного порядка для этих систем приведены на рисунке 3.1, в-к. Их температуры упорядочения T_{od} также находятся близко или выше среднего диапазона значений T_{od} для PST, PSN, PIT и PIN. Таким образом, в этих ВЭП можно ожидать явления катионного порядка–беспорядка, которые могут контролироваться посредством подходящей температурной предыстории образцов. Результаты моделирования МС методом также указывают на формирование в этих соединениях упорядочения по типу «каменной соли». Соответствующее распределение атомов по подрешёткам в упорядоченной фазе представлено в таблице 3.1. Согласно данным таблицы 3.2, остаточная конфигурационная энтропия $S_{\text{conf}}^{\text{ord}}$ в упорядоченных состояниях этих перовскитов довольно велика, что способствует повышению T_{od} и делает катионное упорядочение в них возможным.

Как показано на рисунке 3.1, при низких температурах (ниже примерно 300 – 400 К) согласно нашим МС-расчётам возможна дальнейшая перестройка B -катионов, что видно из аномалий на графике температурного поведения параметра порядка $s(T)$. Эти фазовые переходы отражают ложные фазовые расслоения, которые следует игнорировать, так как они, согласно расчётам, должны происходить при низких температурах, когда диффузионные процессы существенно затруднены. Поэтому распределения катионов по подрешёткам в упорядоченном состоянии и расчётные значения a_{th} , представленные в таблице 3.1, соответствуют температурам, немного превышающим любые дальнейшие фазовые расслоения.

3.2 Атомное упорядочение в барийсодержащих высокоэнтропийных перовскитах

Недавно были синтезированы два ряда барийсодержащих ВЭП [175; 176]. Там с соавторами [176] идентифицировали 12 возможных комбинаций валентностей для соединений $Ba(5B_{0.2})O_3$ с пятью катионами в подрешётке B в эквиатомном соотношении и успешно синтезировали 10 однофазных перовскитов с различными комбинациями валентностей. Параллельно группа Ма [175] определила 86 различных комбинаций валентностей для неэквиатомных перовскитоподобных составов $Ba(B_x^I B_y^{II} B_z^{III} B_u^{IV} B_v^V)O_3$ со средней степенью окисления B -катионов $4+$, причём 56 из них являются высокоэнтропийными ($S_{\text{conf}} \geq 1.5R$). 8 различных ВЭП были авторами успешно синтезированы. Наблюдаемое в некоторых синтезированных образцах катионное упорядочение явилось дополнительным основанием для проведения нашего МС-моделирования с целью установления степени катионного упорядочения в них.

В таблице 3.3 приведены результаты для неэквиатомных соединений, обозначенных как B_1 до B_8 . В соединениях B_i ($i = 1, 3-7$) экспериментально наблюдается катионное упорядочение [175], что согласуется с их относительно высокими расчётными значениями T_{od} . Для количественной оценки расхождений между расчётными (a_{th}) и экспериментальными (a_{exp}) приведёнными параметрами решётки в таблицу включена их относительная разница

$$\delta a = \frac{|a_{\text{th}} - a_{\text{exp}}|}{a_{\text{exp}}} \cdot 100 \%. \quad (3.3)$$

Составы B_i ($i = 1, 2, 4, 6, \text{ и } 7$) демонстрируют отличное согласие с экспериментом $\delta a < 0.5 \%$, укладывающееся в типичную погрешность при определении параметра решётки согласно модели ненапряжённых катион-антионных связей [226; 227]. Напротив, δa превышает 0.5% для составов B_3 , B_5 и B_8 . Однако стоит отметить, что данные перовскиты содержат катионы W и/или Mo , которые могут иметь разные степени окисления $5+$ и $6+$. В зависимости от степени окисления, эти катионы имеют различные равновесные длины связи с кислородом [226]. Поэтому мы провели МС-расчёты для катионного упорядочения в этих соединениях с катионами W^{5+} и/или Mo^{5+} вместо их формальной степени окисления

6+. Соответствующие ВЭП обозначены в таблице 3.3 как $B_{i\alpha}$ ($i = 3, 5, 8$; $\alpha = a, b, c$). Видно, что δa уменьшается ниже 0.5 % для $i = 3$ и 5, что также сопровождается снижением температуры катионного упорядочения T_{od} , которая, тем не менее, остаётся достаточно высокой для появления катионного порядка, наблюдаемого экспериментально. Для соединения B_8 δa также улучшается при изменении степеней окисления W/Mo с 6+ до 5+, но всё же остаётся выше 0.75 %, даже для соединения B_{8c} . Температура упорядочения T_{od} для B_{8c} также остаётся довольно высокой, что противоречит экспериментальному отсутствию катионного упорядочения. На наш взгляд, большая разница между a_{th} и a_{exp} для соединений $B_{8\alpha}$, даже с учётом возможного снижения степеней окисления W и Mo, а также принимая во внимание относительные трудности внедрения редкоземельных катионов Y, Yb и Dy в подрешётку B, может указывать на отклонение состава данного ВЭП от заявленного авторами [175].

Таблица 3.3 — Результаты расчётов МС-методом для некоторых Ва-содержащих неэкваторных ВЭП. Значения a_{exp} и наличие или отсутствие катионного упорядочения в синтезированных ВЭП взяты из работы [175].

№	Перовскит	T_{od} , К	a_{exp} , Å	a_{th} , Å	δa , %	Экспер. упор.	Состав подрешёток B' и B''
B_1	$\text{BaMg}_{0.17}\text{Zn}_{0.17}\text{Ti}_{0.21}\text{Nb}_{0.22}\text{W}_{0.23}\text{O}_3$	3800	4.072	4.07	0.05	+	B' : $\text{Mg}_{0.33}\text{Zn}_{0.33}\text{Ti}_{0.12}\text{Nb}_{0.22}$ B'' : $\text{Ti}_{0.31}\text{Nb}_{0.22}\text{W}_{0.46}$
B_2	$\text{BaMg}_{0.15}\text{Yb}_{0.17}\text{Ti}_{0.21}\text{Nb}_{0.23}\text{Ta}_{0.24}\text{O}_3$	2000	4.108	4.107	0.02	–	B' : $\text{Mg}_{0.29}\text{Yb}_{0.34}\text{Nb}_{0.15}\text{Ta}_{0.22}$ B'' : $\text{Ti}_{0.42}\text{Nb}_{0.32}\text{Ta}_{0.26}$
B_3	$\text{BaMg}_{0.16}\text{Y}_{0.19}\text{Yb}_{0.19}\text{Nb}_{0.22}\text{W}_{0.24}\text{O}_3$	7800	4.175	4.138	0.89	+	B' : $\text{Mg}_{0.08}\text{Nb}_{0.44}\text{W}_{0.48}$ B'' : $\text{Mg}_{0.24}\text{Y}_{0.38}\text{Yb}_{0.38}$
B_{3a}	$\text{BaMg}_{0.16}\text{Y}_{0.19}\text{Yb}_{0.19}\text{Nb}_{0.22}\text{W}_{0.24}^{5+}\text{O}_3$	4500	4.175	4.161	0.34	+	B' : $\text{Mg}_{0.24}\text{Y}_{0.38}\text{Yb}_{0.38}$ B'' : $\text{Mg}_{0.08}\text{Nb}_{0.44}\text{W}_{0.48}$
B_4	$\text{BaMg}_{0.22}\text{Zn}_{0.23}\text{Nb}_{0.20}\text{W}_{0.17}\text{Mo}_{0.18}\text{O}_3$	6000	4.085	4.078	0.17	+	B' : $\text{Nb}_{0.3}\text{W}_{0.34}\text{Mo}_{0.36}$ B'' : $\text{Mg}_{0.44}\text{Zn}_{0.45}\text{Nb}_{0.11}$
B_5	$\text{BaMg}_{0.23}\text{Yb}_{0.22}\text{Ti}_{0.21}\text{W}_{0.17}\text{Mo}_{0.17}\text{O}_3$	8000	4.113	4.082	0.75	+	B' : $\text{Ti}_{0.32}\text{W}_{0.34}\text{Mo}_{0.34}$ B'' : $\text{Mg}_{0.46}\text{Yb}_{0.44}\text{Ti}_{0.1}$
B_{5a}	$\text{BaMg}_{0.23}\text{Yb}_{0.22}\text{Ti}_{0.21}\text{W}_{0.17}\text{Mo}_{0.17}^{5+}\text{O}_3$	5400	4.113	4.104	0.22	+	B' : $\text{Ti}_{0.41}\text{W}_{0.34}\text{Mo}_{0.25}$ B'' : $\text{Mg}_{0.47}\text{Yb}_{0.44}\text{Mo}_{0.09}$
B_{5b}	$\text{BaMg}_{0.23}\text{Yb}_{0.22}\text{Ti}_{0.21}\text{W}_{0.17}^{5+}\text{Mo}_{0.17}\text{O}_3$	6500	4.113	4.096	0.41	+	B' : $\text{Ti}_{0.33}\text{W}_{0.33}\text{Mo}_{0.34}$ B'' : $\text{Mg}_{0.47}\text{Yb}_{0.44}\text{Ti}_{0.09}$
B_{5c}	$\text{BaMg}_{0.23}\text{Yb}_{0.22}\text{Ti}_{0.21}\text{W}_{0.17}^{5+}\text{Mo}_{0.17}^{5+}\text{O}_3$	3500	4.113	4.122	0.22	+	B' : $\text{Ti}_{0.42}\text{W}_{0.34}\text{Mo}_{0.24}$

Продолжение таблицы 3.3

№	Перовскит	$T_{\text{од}}, \text{K}$	$a_{\text{exp}}, \text{Å}$	$a_{\text{th}}, \text{Å}$	$\delta a, \%$	Экспер. Состав	
						упор.	подрешёток B' и B''
B_6	$\text{BaMg}_{0.24}\text{Yb}_{0.22}\text{Nb}_{0.19}\text{Ta}_{0.19}\text{W}_{0.16}\text{O}_3$	4650	4.134	4.123	0.27	+	B'' : $\text{Mg}_{0.46}\text{Yb}_{0.44}\text{Mo}_{0.1}$ B' : $\text{Nb}_{0.36}\text{Ta}_{0.32}\text{W}_{0.32}$
B_7	$\text{BaMg}_{0.25}\text{Ti}_{0.21}\text{Zr}_{0.20}\text{Nb}_{0.18}\text{W}_{0.16}\text{O}_3$	3550	4.083	4.088	0.12	+	B'' : $\text{Mg}_{0.49}\text{Yb}_{0.45}\text{Ta}_{0.06}$ B' : $\text{Ti}_{0.41}\text{Nb}_{0.27}\text{W}_{0.32}$
B_8	$\text{BaY}_{0.22}\text{Yb}_{0.22}\text{Dy}_{0.22}\text{W}_{0.17}\text{Mo}_{0.17}\text{O}_3$	11700	4.24	4.162	1.8	–	B'' : $\text{Mg}_{0.5}\text{Zr}_{0.4}\text{Nb}_{0.1}$ B' : $\text{Y}_{0.08}\text{Yb}_{0.22}\text{Dy}_{0.04}\text{W}_{0.33}\text{Mo}_{0.33}$
B_{8a}	$\text{BaY}_{0.22}\text{Yb}_{0.22}\text{Dy}_{0.22}\text{W}_{0.17}\text{Mo}_{0.17}^{5+}\text{O}_3$	7500	4.24	4.191	1.2	–	B'' : $\text{Y}_{0.37}\text{Yb}_{0.22}\text{Dy}_{0.41}$ B' : $\text{Y}_{0.08}\text{Yb}_{0.21}\text{Dy}_{0.05}\text{W}_{0.33}\text{Mo}_{0.33}$
B_{8b}	$\text{BaY}_{0.22}\text{Yb}_{0.22}\text{Dy}_{0.22}\text{W}_{0.17}^{5+}\text{Mo}_{0.17}\text{O}_3$	9500	4.24	4.179	1.4	–	B'' : $\text{Y}_{0.36}\text{Yb}_{0.24}\text{Dy}_{0.4}$ B' : $\text{Y}_{0.07}\text{Yb}_{0.22}\text{Dy}_{0.05}\text{W}_{0.33}\text{Mo}_{0.33}$
B_{8c}	$\text{BaY}_{0.22}\text{Yb}_{0.22}\text{Dy}_{0.22}\text{W}_{0.17}^{5+}\text{Mo}_{0.17}^{5+}\text{O}_3$	5200	4.24	4.207	0.78	–	B'' : $\text{Y}_{0.37}\text{Yb}_{0.23}\text{Dy}_{0.4}$ B' : $\text{Y}_{0.07}\text{Yb}_{0.23}\text{Dy}_{0.04}\text{W}_{0.33}\text{Mo}_{0.33}$
							B'' : $\text{Y}_{0.38}\text{Yb}_{0.22}\text{Dy}_{0.4}$

Таблица 3.4 сравнивает результаты МС-расчётов с экспериментальными данными для некоторых Ва-содержащих эквиатомных ВЭП, успешно синтезированных (кроме C_1 и C_5) Тан с соавторами [176]. Синтезированные соединения C_2 и C_3 демонстрируют катионное упорядочение, что согласуется с высокими значениями $T_{\text{од}}$. В C_2 , содержащем W и Mo со степенями окисления 6+, разница $\delta a = 1.5\%$ велика, тогда как в C_{2c} с W^{5+} и Mo^{5+} она становится менее 0.5%. То же самое наблюдается для соединения C_4 . В соединениях C_{6a} и C_7 температура $T_{\text{од}}$ относительно низкая, что согласуется с экспериментальным отсутствием катионного упорядочения. В соединениях C_8 , C_9 , C_{10} и C_{11} разница δa остаётся значительной, даже когда все атомы вольфрама в расчётах рассматриваются как W^{5+} . Аналогично случаю соединения B_8 , это вызывает сомнения в успешном экспериментальном достижении желаемого состава при синтезе [176].

Таблица 3.4 — Результаты MC-моделирования некоторых эквиатомных ВЭП, содержащих катионы Ba^{2+} в A -подрешётке. Значения a_{exp} и наличие или отсутствие катионного упорядочения в синтезированных ВЭП приведены согласно работе [176].

№	Перовскит	T_{od} , К	a_{exp} , Å	a_{th} , Å	δa , %	Экспер. Состав	
						упор.	подрешёток B' и B''
C_1	$\text{BaMg}_{1/5}\text{Zn}_{1/5}\text{Ti}_{1/5}\text{W}_{1/5}\text{Mo}_{1/5}\text{O}_3$	6000		4.055			B' : $\text{Ti}_{0.21}\text{W}_{0.39}\text{Mo}_{0.4}$ B'' : $\text{Mg}_{0.4}\text{Zn}_{0.4}\text{Ti}_{0.2}$
C_2	$\text{BaZn}_{1/5}\text{Yb}_{1/5}\text{Y}_{1/5}\text{W}_{1/5}\text{Mo}_{1/5}\text{O}_3$	11900	4.179	4.117	1.5	+	B' : $\text{Zn}_{0.2}\text{W}_{0.4}\text{Mo}_{0.4}$ B'' : $\text{Zn}_{0.2}\text{Yb}_{0.4}\text{Y}_{0.4}$
C_{2a}	$\text{BaZn}_{1/5}\text{Yb}_{1/5}\text{Y}_{1/5}\text{W}_{1/5}\text{Mo}_{1/5}^{5+}\text{O}_3$	7200	4.179	4.148	0.74	+	B' : $\text{Zn}_{0.2}\text{W}_{0.4}\text{Mo}_{0.4}$ B'' : $\text{Zn}_{0.21}\text{Yb}_{0.39}\text{Y}_{0.4}$
C_{2b}	$\text{BaZn}_{1/5}\text{Yb}_{1/5}\text{Y}_{1/5}\text{W}_{1/5}^{5+}\text{Mo}_{1/5}\text{O}_3$	9000	4.179	4.135	1.1	+	B' : $\text{Zn}_{0.2}\text{Yb}_{0.4}\text{Y}_{0.4}$ B'' : $\text{Zn}_{0.2}\text{W}_{0.4}\text{Mo}_{0.4}$
C_{2c}	$\text{BaZn}_{1/5}\text{Yb}_{1/5}\text{Y}_{1/5}\text{W}_{1/5}^{5+}\text{Mo}_{1/5}^{5+}\text{O}_3$	5000	4.179	4.168	0.26	+	B' : $\text{Zn}_{0.2}\text{W}_{0.4}\text{Mo}_{0.4}$ B'' : $\text{Zn}_{0.2}\text{Yb}_{0.4}\text{Y}_{0.4}$
C_3	$\text{BaMg}_{1/5}\text{Zn}_{1/5}\text{Nb}_{1/5}\text{Ta}_{1/5}\text{W}_{1/5}\text{O}_3$	3500	4.0862	4.093	0.17	+	B' : $\text{Mg}_{0.39}\text{Zn}_{0.39}\text{Nb}_{0.08}\text{Ta}_{0.14}$ B'' : $\text{Nb}_{0.33}\text{Ta}_{0.26}\text{W}_{0.41}$
C_4	$\text{BaZn}_{1/5}\text{Yb}_{1/5}\text{Ti}_{1/5}\text{Nb}_{1/5}\text{W}_{1/5}\text{O}_3$	5500	4.1296	4.096	0.81	—	B' : $\text{Ti}_{0.35}\text{Nb}_{0.24}\text{W}_{0.41}$ B'' : $\text{Zn}_{0.38}\text{Yb}_{0.4}\text{Ti}_{0.06}\text{Nb}_{0.16}$
C_{4a}	$\text{BaZn}_{1/5}\text{Yb}_{1/5}\text{Ti}_{1/5}\text{Nb}_{1/5}\text{W}_{1/5}^{5+}\text{O}_3$	3100	4.1296	4.113	0.4	—	B' : $\text{Zn}_{0.4}\text{Yb}_{0.4}\text{Nb}_{0.2}$ B'' : $\text{Ti}_{0.4}\text{Nb}_{0.2}\text{W}_{0.4}$

Продолжение таблицы 3.4

№	Перовскит	$T_{\text{од}}$, К	a_{exp} , Å	a_{th} , Å	δa , %	Экспер. Состав	
						упор.	подрешёток B' и B''
C_5	$\text{BaZn}_{1/5}\text{Yb}_{1/5}\text{Nb}_{1/5}\text{Ta}_{1/5}\text{Sb}_{1/5}\text{O}_3$	2200		4.131			B' : $\text{Nb}_{0.4}\text{Ta}_{0.2}\text{Sb}_{0.4}$ B'' : $\text{Zn}_{0.4}\text{Yb}_{0.4}\text{Ta}_{0.2}$
C_6	$\text{BaZn}_{1/5}\text{Ti}_{1/5}\text{Zr}_{1/5}\text{Hf}_{1/5}\text{W}_{1/5}\text{O}_3$	4200	4.1104	4.097	0.33	—	B' : $\text{Ti}_{0.4}\text{Zr}_{0.04}\text{Hf}_{0.16}\text{W}_{0.4}$ B'' : $\text{Zn}_{0.39}\text{Zr}_{0.36}\text{Hf}_{0.25}$
C_{6a}	$\text{BaZn}_{1/5}\text{Ti}_{1/5}\text{Zr}_{1/5}\text{Hf}_{1/5}\text{W}_{1/5}^{5+}\text{O}_3$	2500	4.1104	4.113	0.06	—	B' : $\text{Ti}_{0.41}\text{Hf}_{0.18}\text{W}_{0.41}$ B'' : $\text{Zn}_{0.4}\text{Zr}_{0.38}\text{Hf}_{0.22}$
C_7	$\text{BaZn}_{1/5}\text{Ti}_{1/5}\text{Zr}_{1/5}\text{Nb}_{1/5}\text{Ta}_{1/5}\text{O}_3$	1550	4.1089	4.104	0.12	—	B' : $\text{Zn}_{0.4}\text{Zr}_{0.4}\text{Nb}_{0.05}\text{Ta}_{0.15}$ B'' : $\text{Ti}_{0.4}\text{Nb}_{0.35}\text{Ta}_{0.25}$
C_8	$\text{BaYb}_{1/5}\text{Y}_{1/5}\text{Ga}_{1/5}\text{Nb}_{1/5}\text{W}_{1/5}\text{O}_3$	7700	4.1954	4.115	1.9	—	B' : $\text{Ga}_{0.35}\text{Nb}_{0.24}\text{W}_{0.41}$ B'' : $\text{Yb}_{0.4}\text{Y}_{0.4}\text{Ga}_{0.05}\text{Nb}_{0.15}$
C_{8a}	$\text{BaYb}_{1/5}\text{Y}_{1/5}\text{Ga}_{1/5}\text{Nb}_{1/5}\text{W}_{1/5}^{5+}\text{O}_3$	5000	4.1954	4.133	1.5	—	B' : $\text{Yb}_{0.4}\text{Y}_{0.4}\text{Nb}_{0.2}$ B'' : $\text{Ga}_{0.4}\text{Nb}_{0.2}\text{W}_{0.4}$
C_9	$\text{BaYb}_{1/5}\text{Y}_{1/5}\text{Ti}_{1/5}\text{Zr}_{1/5}\text{W}_{1/5}\text{O}_3$	7700	4.1877	4.14	1.1	—	B' : $\text{Yb}_{0.4}\text{Y}_{0.4}\text{Zr}_{0.2}$ B'' : $\text{Ti}_{0.4}\text{Zr}_{0.2}\text{W}_{0.4}$
C_{9a}	$\text{BaYb}_{1/5}\text{Y}_{1/5}\text{Ti}_{1/5}\text{Zr}_{1/5}\text{W}_{1/5}^{5+}\text{O}_3$	5100	4.1877	4.159	0.69	—	B' : $\text{Ti}_{0.4}\text{Zr}_{0.2}\text{W}_{0.4}$ B'' : $\text{Yb}_{0.4}\text{Y}_{0.4}\text{Zr}_{0.2}$
C_{10}	$\text{BaYb}_{1/5}\text{Y}_{1/5}\text{Ti}_{1/5}\text{Nb}_{1/5}\text{Ta}_{1/5}\text{O}_3$	4300	4.1777	4.144	0.81	—	B' : $\text{Ti}_{0.4}\text{Nb}_{0.37}\text{Ta}_{0.23}$ B'' : $\text{Yb}_{0.4}\text{Y}_{0.4}\text{Nb}_{0.03}\text{Ta}_{0.17}$

Продолжение таблицы 3.4

№	Перовскит	$T_{\text{од}}, \text{K}$	$a_{\text{exp}}, \text{Å}$	$a_{\text{th}}, \text{Å}$	$\delta a, \%$	Экспер. Состав	
						упор.	подрешёток B' и B''
C_{11}	$\text{BaYb}_{1/5}\text{Ti}_{1/5}\text{Zr}_{1/5}\text{Sn}_{1/5}\text{Nb}_{1/5}\text{O}_3$	2600	4.1512	4.128	0.56	—	B' : $\text{Yb}_{0.41}\text{Zr}_{0.38}\text{Sn}_{0.21}$ B'' : $\text{Ti}_{0.4}\text{Zr}_{0.03}\text{Sn}_{0.19}\text{Nb}_{0.38}$
C_{12}	$\text{BaTi}_{1/5}\text{Zr}_{1/5}\text{Hf}_{1/5}\text{Sn}_{1/5}\text{Ce}_{1/5}\text{O}_3$	3500	4.1551	4.156	0.02	—	B' : $\text{Ti}_{0.04}\text{Zr}_{0.24}\text{Hf}_{0.2}\text{Sn}_{0.16}\text{Ce}_{0.36}$ B'' : $\text{Ti}_{0.36}\text{Zr}_{0.16}\text{Hf}_{0.2}\text{Sn}_{0.24}\text{Ce}_{0.04}$

Таблица 3.5 — Результаты МС-расчётов BST, BSN, BIT, BIN и родственных им ВЭП, содержащих катионы Ba^{2+} в A -подрешётке. Значения a_{exp} взяты из работ [257–259].

Перевоскит	T_{od} , К	a_{exp} , Å	a_{th} , Å	Состав подрешёток B' и B''
$\text{BaSc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ (BST)	850	4.115	4.123	B' : Sc; B'' : Ta
$\text{BaSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ (BSN)	1075	4.115	4.117	B' : Sc; B'' : Nb
$\text{BaIn}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ (BIT)	1750	4.14	4.144	B' : In; B'' : Ta
$\text{BaIn}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ (BIN)	2000	4.14	4.138	B' : In; B'' : Nb
$\text{BaSc}_{1/4}\text{In}_{1/4}\text{Nb}_{1/4}\text{Ta}_{1/4}\text{O}_3$ (BSINT)	1375		4.131	B' : $\text{Sc}_{0.5}\text{In}_{0.5}$ B'' : $\text{Nb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}$
$\text{BaSc}_{1/5}\text{In}_{1/5}\text{Nb}_{1/5}\text{Ta}_{1/5}\text{Ti}_{1/5}\text{O}_3$ (BSINTT)	1600		4.106	B' : $\text{Sc}_{0.4}\text{In}_{0.4}\text{Nb}_{0.05}\text{Ta}_{0.15}$ B'' : $\text{Nb}_{0.35}\text{Ta}_{0.25}\text{Ti}_{0.4}$
$\text{BaSc}_{1/5}\text{In}_{1/5}\text{Nb}_{1/5}\text{Ta}_{1/5}\text{Zr}_{1/5}\text{O}_3$ (BSINTZ)	1250		4.138	B' : $\text{Sc}_{0.27}\text{In}_{0.4}\text{Zr}_{0.33}$ B'' : $\text{Sc}_{0.13}\text{Nb}_{0.4}\text{Ta}_{0.4}\text{Zr}_{0.07}$
$\text{BaSc}_{1/5}\text{In}_{1/5}\text{Nb}_{1/5}\text{Ta}_{1/5}\text{Sn}_{1/5}\text{O}_3$ (BSINTS)	1100		4.127	B' : $\text{Sc}_{0.4}\text{In}_{0.4}\text{Sn}_{0.2}$ B'' : $\text{Nb}_{0.4}\text{Ta}_{0.4}\text{Sn}_{0.2}$
$\text{BaSc}_{1/6}\text{In}_{1/6}\text{Nb}_{1/6}\text{Ta}_{1/6}\text{Ti}_{1/6}\text{Zr}_{1/6}\text{O}_3$ (BSINTTZ)	1700		4.119	B' : $\text{Sc}_{0.33}\text{In}_{0.34}\text{Zr}_{0.33}$ B'' : $\text{Nb}_{0.34}\text{Ta}_{0.33}\text{Ti}_{0.33}$
$\text{BaSc}_{1/6}\text{In}_{1/6}\text{Nb}_{1/6}\text{Ta}_{1/6}\text{Ti}_{1/6}\text{Sn}_{1/6}\text{O}_3$ (BSINTTS)	1400		4.108	B' : $\text{Sc}_{0.33}\text{In}_{0.33}\text{Ta}_{0.03}\text{Sn}_{0.3}$ B'' : $\text{Nb}_{0.33}\text{Ta}_{0.31}\text{Ti}_{0.33}\text{Sn}_{0.03}$
$\text{BaSc}_{1/6}\text{In}_{1/6}\text{Nb}_{1/6}\text{Ta}_{1/6}\text{Zr}_{1/6}\text{Sn}_{1/6}\text{O}_3$ (BSINTZS)	1050		4.135	B' : $\text{Sc}_{0.33}\text{In}_{0.34}\text{Zr}_{0.33}$ B'' : $\text{Nb}_{0.34}\text{Ta}_{0.34}\text{Sn}_{0.32}$
$\text{BaSc}_{1/7}\text{In}_{1/7}\text{Nb}_{1/7}\text{Ta}_{1/7}\text{Ti}_{1/7}\text{Zr}_{1/7}\text{Sn}_{1/7}\text{O}_3$ (BSINTTZS)	1400		4.119	B' : $\text{Sc}_{0.29}\text{In}_{0.29}\text{Sn}_{0.14}\text{Zr}_{0.28}$ B'' : $\text{Nb}_{0.28}\text{Ta}_{0.28}\text{Ti}_{0.29}\text{Sn}_{0.15}$

Моделирования упорядочения B -катионов в $\text{Pb}B'_{1/2}B''_{1/2}\text{O}_3$ ($B' = \text{Sc}, \text{In}$; $B'' = \text{Nb}, \text{Ta}$) и родственных ему ВЭП, выполненные в разделе 3.1, выявили аномалию параметра решётки a_{th} при температуре упорядочения T_{od} : a_{th} увеличивается при переходе из неупорядоченного состояния в упорядоченное, как показано на рисунке 3.1. Это согласуется с предсказанным в рамках приближения Брэгга–Уильямса [227] для соединений PST, PSN, PIT и PIN уменьшением T_{od} под действием давления. Учитывая, что длина ненапряжённой связи Ba–O больше, чем Pb–O (т.е. ионный радиус Ba^{2+} превышает таковой для Pb^{2+} [260]), замена Pb на Ba в указанных соединениях должна приводить к увеличению объёма элементарной ячейки, создавая эффективное отрицательное химическое давление, что теоретически должно привести к повышению T_{od} . Чтобы

проверить это, выполнены соответствующие МС-расчёты. Результаты моделирования фазовых переходов «порядок–беспорядок» в Ва-содержащих аналогах свинецсодержащих соединений (подраздел 3.1), для которых введены обозначения, такие как BST, BSN, BIT, BIN, BSINT и т. д., приведены в таблице 3.5. Можно отметить хорошее согласие между a_{th} и a_{exp} для BST, BSN, BIT и BIN, а также значительное увеличение T_{od} для перовскитов в таблице 3.5 по сравнению с их Pb-содержащими аналогами из Раздела 3.1, что согласуется с приведёнными выше теоретическими аргументами. Таким образом, можно заключить, что легирование Ва может быть использовано для стимулирования катионного упорядочения в PST, PSN, PIT, PIN и родственных им ВЭП.

Аналогично, Ва-содержащие ВЭП B_i ($i = 1 - 8$) и C_i ($i = 1 - 12$), перечисленные в таблицах 3.3 и 3.4, также испытывают увеличение a_{th} при их катионном упорядочении, как следует из наших расчётов. Следовательно, легирование в A подрешётке или полная замена Ва в них на меньшие катионы, такие как Pb, Ca или Sr, должно приводить к положительному эффективному химическому давлению, что должно вызывать уменьшение T_{od} . Это может быть использовано для управления степенью катионного порядка в тех ВЭП, которые проявляют катионное упорядочение после синтеза.

3.3 Обобщение результатов моделирования атомного упорядочения в высокоэнтропийных перовскитах

Помимо ВЭП, представленных в предыдущих разделах 3.1 и 3.2, стоит рассмотреть ряд других ВЭП с различными альтернативными составами, синтез которых был описан в литературе. В таблице 3.6 приведены результаты расчётов МС-методом таких соединений. Сообщается, что данные ВЭП являются неупорядоченными, что согласуется с относительно низкими расчётными значениями T_{od} . Можно отметить достаточно высокое значение δa для $SrZr_{0.2}Sn_{0.2}Ti_{0.2}Hf_{0.2}Mn_{0.2}O_3$ с Mn в формальной степени окисления 4+. Однако в случае Mn^{3+} согласование между a_{th} и a_{exp} значительно улучшается.

Таблица 3.6 — Результаты расчётов методом Монте-Карло для различных ВЭП

Перовскит	T_{od} , К	a_{exp} , Å	a_{th} , Å	δa , %	Состав подрешёток B' и B''	Источник
$\text{PbNi}_{1/6}\text{W}_{1/6}\text{Mn}_{1/6}\text{Nb}_{1/6}\text{Zr}_{1/6}\text{Ti}_{1/6}\text{O}_3$	2500	4.0245	4.021	0.09	B' : $\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.18}\text{Nb}_{0.14}\text{Zr}_{0.33}\text{Ti}_{0.05}$ B'' : $\text{Ni}_{0.03}\text{W}_{0.33}\text{Mn}_{0.15}\text{Nb}_{0.2}\text{Ti}_{0.29}$	[261]
$\text{BaTi}_{1/4}\text{Zr}_{1/4}\text{Hf}_{1/4}\text{Sn}_{1/4}\text{O}_3$	1300	4.118	4.114	0.1	B' : $\text{Zr}_{0.5}\text{Hf}_{0.43}\text{Sn}_{0.07}$ B'' : $\text{Ti}_{0.5}\text{Hf}_{0.07}\text{Sn}_{0.43}$	[262]
$\text{SrZr}_{0.2}\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}^{4+}\text{O}_3$	2600	3.992	3.967	0.63	B' : $\text{Sn}_{0.19}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.41}$ B'' : $\text{Zr}_{0.4}\text{Sn}_{0.21}\text{Hf}_{0.39}$	[263]
$\text{SrZr}_{0.2}\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}^{3+}\text{O}_3$	1000	3.992	3.994	0.05	B' : $\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}$ B'' : $\text{Zr}_{0.4}\text{Sn}_{0.2}\text{Hf}_{0.4}$	[263]
$\text{SrZr}_{0.2}\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_3$	1100	4.021	3.996	0.62	B' : $\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_{0.4}\text{Nb}_{0.4}$ B'' : $\text{Zr}_{0.4}\text{Sn}_{0.2}\text{Hf}_{0.4}$	[263]
$\text{BaZr}_{0.2}\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_3$	1300	4.105	4.103	0.05	B' : $\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_{0.4}\text{Nb}_{0.4}$ B'' : $\text{Zr}_{0.4}\text{Sn}_{0.2}\text{Hf}_{0.4}$	[263]

В этом разделе обобщены результаты расчётов методом Монте-Карло фазовых переходов катионного упорядочения в перовскитоподобных соединениях с низкой, средней и высокой конфигурационной энтропией. Рассматриваемые ВЭП либо уже были синтезированы и описаны в литературе, либо ожидают своего синтеза из-за перспективных релаксорных и/или сегнетоэлектрических свойств. Рассчитанные температуры фазовых переходов «порядок–беспорядок» $T_{\text{од}}$ для PST, PSN, PIT, PIN и их аналогов с Ва хорошо согласуются с предыдущими результатами, полученными в приближении Брэгга–Уильямса (с поправкой на его тенденцию к завышению температуры фазового перехода из-за среднеполевой природы этого приближения) [226]. Также достигнуто хорошее согласие между вычисленными $a_{\text{тн}}$ и экспериментальными a_{exp} приведёнными параметрами ячейки для большинства рассматриваемых перовскитов. В некоторых случаях, когда ВЭП содержат катионы с возможными вариациями в их степенях окисления, например, W, Mo или Mn, значение δa значительно улучшалось при предположении, что их степени окисления ниже формально предполагаемых, то есть 5+ вместо 6+ для W или Mo и 3+ вместо 4+ для Mn, что характерно для этих катионов в структуре перовскита. В нескольких случаях низких значений δa не удалось достичь, что, по нашему мнению, связано с возможным отклонением состава синтезированных ВЭП от предполагаемого. Действительно, некоторые синтезированные ВЭП содержали примеси согласно рентгеноструктурному анализу или требовали очень высокой температуры синтеза, что могло привести к потере летучих элементов [175; 176]. Также необходимо отметить, что в расчётах мы не учитываем появление кислородных вакансий, которые должны образовываться при отклонении степени окисления указанных химических элементов от формальных стехиометрических значений. С нашей точки зрения, расчёт приведённых параметров решётки с использованием разработанной модели и их сравнение с результатами рентгеноструктурного анализа могут служить дополнительным подтверждением успешного синтеза ВЭП.

Проведённое моделирование показывает, что многокатионные перовскиты с четырьмя и более катионами в *B*-подрешётке также претерпевают фазовые переходы «порядок–беспорядок», аналогично более традиционным двойным перовскитам, таким как PST или

PSN. Возникающий катионный порядок в ВЭП также имеет тип 1:1 структуры «каменной соли», при котором B -подрешётка разбивается на две взаимопроникающие подрешётки B' и B'' со случайным распределением различных наборов катионов в каждой из них. Такое упорядочение катионов снижает внутреннюю энергию, сохраняя при этом значительную конфигурационную энтропию, как показано в таблице 3.2, что способствует возникновению макроскопического порядка. Таким образом, для ВЭП существует возможность формирования «упорядоченных разупорядоченных» (*ordered disordered*) перовскитов, в которых возникают две взаимопроникающие неэквивалентные подрешётки, отличающиеся катионным составом и сохраняющие неупорядоченное распределение катионов в них.

Несмотря на большое количество различных катионов в ВЭП, температура перехода «порядок–беспорядок» $T_{\text{од}}$ часто оказывается довольно высокой. Расчёты показывают, что значения $T_{\text{од}}$ для ВЭП, перечисленных в таблице 3.1, близки или выше среднего диапазона $T_{\text{од}}$ для двойных перовскитов PST, PSN, PIT и PIN. Следовательно, можно утверждать, что явления катионного упорядочения в них ожидаемы, хотя экспериментально катионное упорядочение в PSINT не было подтверждено [248].

С другой стороны, как следует из анализа таблиц 3.3 и 3.4, $T_{\text{од}} \geq 3000$ К для ВЭП, которые экспериментально показали наличие катионного упорядочения. По нашему мнению, ВЭП с заметным макроскопическим катионным упорядочением могут быть получены только в случае, когда $T_{\text{од}}$ относительно высока. Это может быть связано, например, с тем, что большое количество различных катионов, которые должны быть упорядочены, приводит к лёгкому образованию антифазных границ между упорядоченными областями, что препятствует их росту в размерах и достижению макроскопического катионного упорядочения. Эта проблема требует дальнейшего изучения, и одним из возможных путей является экспериментальное сравнение катионного упорядочения в ВЭП, содержащих Rb либо Ba в A -позиции и одинаковый набор катионов на B -позиции, поскольку МС-расчёты предполагают различные значения $T_{\text{од}}$ для них.

Разработанная модель расчёта с использованием метода Монте-Карло позволяет предсказывать распределение катионов по упорядоченным подрешёткам, что особенно ценно для анализа данных рентгеноструктурных

исследований методом Ритвельда. В некоторых изученных случаях распределение катионов вполне очевидно, то есть самые большие и самые маленькие катионы должны занимать разные подрешётки. Однако во многих случаях распределение катионов далеко не очевидно, и МС-моделирование даёт хорошую оценку при решении этой задачи. С увеличением количества катионов в ВЭП расчёты с использованием, например, теории функционала плотности становятся чрезвычайно сложными, однако представленный в этом разделе подход требует минимального набора входных параметров и прост в реализации.

Большое количество литературных данных указывает на то, что атомное упорядочение в обычных низкоэнтропийных двойных перовскитах $AB'_{1/2}B''_{1/2}O_3$ может происходить тогда, когда разница в степенях окисления $\Delta Z_B = |Z_{B'} - Z_{B''}|$ между катионами достаточно велика [39]. Когда $\Delta Z_B < 2$, соединения обычно неупорядочены, в то время как при $\Delta Z_B > 2$ соединения, как правило, упорядочены. Соединения PST, PSN, PIT и PIN с $\Delta Z_B = 2$ могут быть приготовлены с различными степенями атомного упорядочения, как описано выше. В то же время $PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ также имеет $\Delta Z_B = 2$, но не может быть получен в упорядоченной форме [264], что согласуется с ранее полученным значением $T_{od} = 17$ К для этого соединения [226]. Вторым фактором, влияющим на катионное упорядочение, является разница в ионных радиусах: чем больше разница, тем вероятнее упорядочение [39]. Поэтому, для того чтобы сделать общие выводы на основе полученных в этом разделе результатов, нами рассчитаны нормированные стандартные отклонения степеней окисления катионов Z_i в B -подрешётке [176]

$$\sigma_Z = \sqrt{\sum_i x_i \left(1 - \frac{Z_i}{\sum_j x_j Z_j}\right)^2} \quad (3.4)$$

и ненапряжённых длин катион-анионных связей l_i , которые использовались в этой работе [226],

$$\sigma_l = \sqrt{\sum_i x_i \left(1 - \frac{l_i}{\sum_j x_j l_j}\right)^2}, \quad (3.5)$$

где x_i — молярная доля катиона типа i в подрешётке, а суммирование происходит по всем катионам в B -подрешётке.

Рисунок 3.3, а показывает зависимость T_{od} от σ_Z для соединений, изученных в этом исследовании. Данные подтверждают общую тенденцию роста T_{od} с увеличением разницы степеней окисления катионов. Однако значения T_{od} испытывают сильные флуктуации, что затрудняет анализ. Напротив, показанная на рисунке 3.3, б зависимость T_{od} от σ_l , гораздо более гладкая, что позволяет хорошо её аппроксимировать (сплошная кривая на рисунке 3.3, б) согласно формуле

$$T_{\text{od}} = C\sigma_l^2, \quad (3.6)$$

где $C = 1.73 \cdot 10^6$ К. Квадратичный вид зависимости $T_{\text{od}}(\sigma_l)$ в уравнении (3.6) согласуется с результатами расчётов T_{od} в приближении Брэгга–Уильямса, показывающими, что температура упорядочения пропорциональна квадрату разницы длин ненапряжённых связей катион-анион упорядочивающихся атомов [226]. Следовательно, расчёт σ_l для интересующего состава ВЭП с использованием ненапряжённых длин катион-анионных связей [226] позволяет оценить T_{od} с помощью уравнения (3.6) [A1; A5].

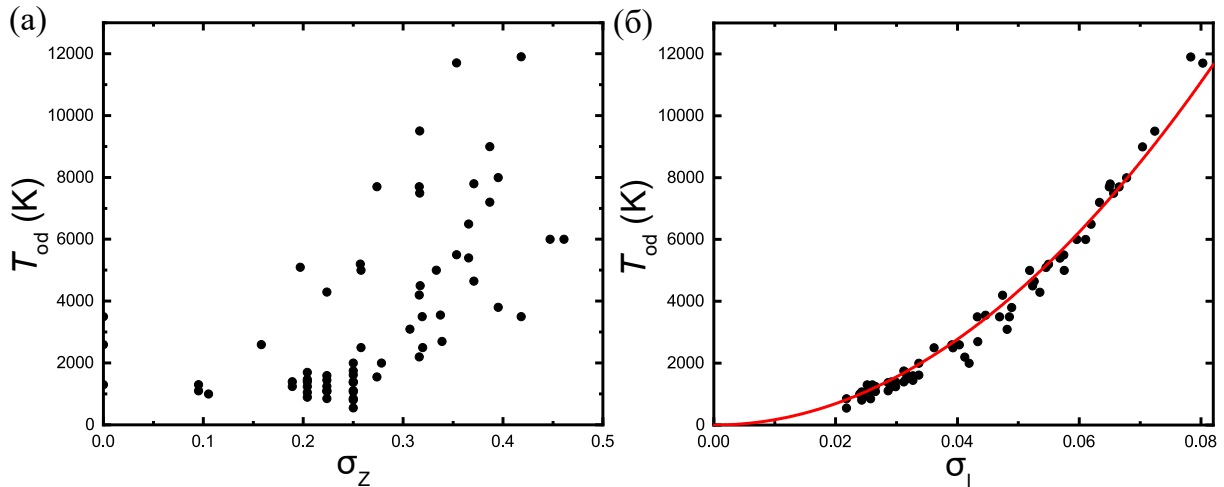


Рисунок 3.3 — Зависимости температуры фазового перехода катионного упорядочения T_{od} от стандартного отклонения (а) σ_Z и (б) σ_l . Сплошная кривая представляет собой аппроксимацию при помощи квадратичной формы (3.6).

Наконец, следует отметить, что многие соединения, относящиеся к структурному типу перовскита, демонстрируют структурные фазовые переходы, которые могут влиять на фазовые переходы атомного упорядочения. Однако атомное упорядочение может происходить только при достаточной диффузии ионов, то есть при высоких температурах,

которые выше температур структурных фазовых переходов для многих перовскитоподобных соединений. Некоторые соединения действительно имеют очень высокие температуры фазовых переходов в кубическую фазу или даже плавятся до того, как перейдут в кубическую фазу (например, BiFeO_3 или ортроферриты редкоземельных элементов [116; 265]), однако анализ литературных данных позволяет заключить, что создание твёрдых растворов перовскитов (смешивание различных катионов в одной или обеих подрешётках) обычно приводит к понижению температур любого структурного фазового перехода, то есть диапазон стабильности кубической фазы расширяется. Поэтому в наших расчётах не учитывается влияние структурных переходов на катионное упорядочение.

Таким образом, полученные результаты позволили сформулировать **первое и второе научные положения.**

1. Температура фазового перехода «порядок-беспорядок» в B -подрешётке высокоэнтропийных оксидов со структурой перовскита в модели ненапряжённых катион-анионных связей пропорциональна квадрату нормированного среднеквадратичного отклонения длин катион-анионных связей атомов в B -подрешётке.

2. При атомном упорядочении в B -подрешётке исследованных высокоэнтропийных оксидов со структурой перовскита формируется 1:1 порядок типа каменной соли, при котором каждая из образующихся подрешёток остаётся разупорядоченной, что приводит к появлению «упорядоченных разупорядоченных» структур с отличной от нуля конфигурационной энтропией.

4 Магнитные свойства твёрдых растворов систем $(1 - x)\text{BiFeO}_3 - x\text{AFe}_{1/2}\text{M}_{1/2}\text{O}_3$ ($A = \text{Pb, Ba, Ca, Sr}$; $M = \text{Nb, Sb}$)

Твёрдые растворы на основе мультиферроика BiFeO_3 (BFO) и двойных перовскитов-мультиферроиков типа $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ (PFN), $\text{PbFe}_{1/2}\text{Sb}_{1/2}\text{O}_3$ (PFS) и им подобных перспективны для практических приложений за счёт подавления модулированного магнитного порядка в BFO и возможности вариации температур сегнетоэлектрического (T_c) и магнитного (T_N) фазовых переходов с целью их сближения для усиления магнитоэлектрического отклика.

Соединения $\text{AFe}_{1/2}\text{M}_{1/2}\text{O}_3$ ($A = \text{Pb, Ba, Ca}$ или Sr ; $M = \text{Nb}$ или Sb) имеют два типа атомов в B -подрешётке перовскита, что допускает появление композиционного упорядочения. Возможны два предельных случая: полностью неупорядоченная структура со случайным распределением ионов Fe^{3+} и M^{5+} по узлам подрешётки и полностью упорядоченная 1:1 структура типа «каменная соль». Экспериментально макроскопическое катионное упорядочение в феррониобатах $\text{AFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ ($A = \text{Pb, Ba, Ca, Sr}$), которые мы обозначим AFN, не было обнаружено, что согласуется с низкими значениями рассчитанных теоретически температур фазовых переходов катионного упорядочения для этих соединений [226; 227]. Однако сообщается, что высокоэнергетическая механическая активация позволяет изменять ближний порядок или кластеризацию катионов Fe^{3+} и Nb^{5+} , что существенно влияет на магнитные свойства [266]. В отличие от этих соединений, ферростибиат свинца $\text{PbFe}_{1/2}\text{Sb}_{1/2}\text{O}_3$, который может быть синтезирован только под давлением, демонстрирует высокую степень упорядочения катионов Fe^{3+} и Sb^{5+} [132].

Поэтому далее приводятся результаты исследований магнитных фазовых переходов в твёрдых растворах $(1 - x)\text{BiFeO}_3 - x\text{AFe}_{1/2}\text{M}_{1/2}\text{O}_3$ ($A = \text{Pb, Ba, Ca}$ или Sr ; $M = \text{Nb}$ или Sb) методом Монте-Карло (MC). Используемые для моделирования обменные константы рассчитаны с помощью теории функционала плотности (DFT) [A2; A6]. С учётом возможности катионного упорядочения в B -подрешётке твёрдых растворов нами рассмотрены различные сценарии распределения ионов Fe^{3+} и M^{5+} по B -подрешётке: статистическое, кластеризованное, частично либо полностью упорядоченное.

Особое внимание уделено системе $(1 - x)\text{BiFeO}_3 - x\text{PbFe}_{1/2}\text{Sb}_{1/2}\text{O}_3$ (BFO-PFS). PFS является мультиферроиком типа I, однако магнитный порядок в этом соединении недостаточно изучен и, по-видимому, зависит от степени атомного упорядочения. Поэтому методом МС проанализировано влияние степени упорядочения атомов Fe – Sb s и концентрации x на температуру магнитного фазового перехода и тип магнитного упорядочения, построены магнитные фазовые диаграммы $T - x$ и $T - s$ [A3; A7].

Исследование подчёркивает роль катионного упорядочения в управлении магнитными свойствами сложных оксидов со структурой перовскита, актуальную для разработки функциональных материалов с магнитоэлектрическим откликом.

4.1 Температуры магнитных фазовых переходов и магнитная восприимчивость

Ввиду структурной сложности исследуемых твёрдых растворов для упрощения мы предполагаем, что их кристаллическая структура остаётся кубической во всём диапазоне концентраций. Таким образом, проигнорированы возможные изменения симметрии кристаллической решётки, вызванные сегнетоэлектрическими искажениями или вращениями октаэдров. Если не рассматривать магнитную анизотропию или появление несоразмерной магнитной структуры в BFO, то такое упрощение может быть оправдано в качестве хорошего первого приближения. Это подтверждается сравнением обменных констант, рассчитанных для различных кристаллических структур (например, кубической и ромбоэдрической) [247].

Нами исследованы твёрдые растворы $(1 - x)\text{BFO} - x\text{AFN}$ и $(1 - x)\text{BFO} - x\text{PFS}$ ($A = \text{Pb}, \text{Ba}, \text{Sr}, \text{или Ca}; x = 0 \dots 1.0$, с шагом по концентрации $\Delta x = 0.1$). При помощи метода DFT (подраздел 2.3) были определены константы обменных взаимодействий спинов J_1 , J_2 и J_3 , находящихся на расстояниях a , $a\sqrt{2}$ и $a\sqrt{3}$, соответственно, где a — параметр кубической решётки, т.е. учтены взаимодействия до третьего ближайшего соседа.

Обменные константы для твёрдых растворов $(1-x)\text{BFO} - x\text{AFN/PFS}$ при $0 < x < 1$ аппроксимировались линейной комбинацией предельных соединений (по формуле (2.19)), что служит разумным приближением первого порядка для промежуточных составов.

Рассчитанные обменные константы приведены в таблице 4.1. Они, в целом, согласуются со значениями, полученными в других работах. Из таблицы 4.1 видно, что превалирующей обменной константой в соединениях AFN является J_1 , тогда как в PFS значения J_2 и J_3 значительно больше, чем в AFN. Довольно большая относительная величина J_2 в PFS может привести к некоторой фрустрации спинов, поскольку эта антиферромагнитная константа конкурирует с J_1 . Константа J_1 постепенно уменьшается в ряду соединений PFN, BFN, SFN и CFN.

Таблица 4.1 — Магнитные обменные константы, рассчитанные с использованием метода DFT. Для сравнения приведены литературные данные.

Соединение	J_1 , мэВ	J_2 , мэВ	J_3 , мэВ	Литература
BFO	40.9	1.2	-0.05	[A2]
PFN	27.2	0.65	-0.03	[A2]
BFN	22.5	0.57	0.01	[A2]
SFN	17.0	0.7	0.01	[A2]
CFN	15.2	0.8	0.02	[A2]
PFS	20.9	5.4	1.5	[A2]
BFO	38.0	3.0	—	[267]
PFN	40.3	1.1	-0.05	[268]

Моделирование при помощи метода МС выполнялось при охлаждении системы от достаточно высокой температуры, соответствующей парамагнитной фазе. В некоторых случаях прикладывалось небольшое магнитное поле для расчётов поведения систем во внешнем магнитном поле и анализа высокотемпературного магнитного отклика. Размер кристаллической системы составлял $32 \times 32 \times 32$ элементарных ячеек перовскита, использовались периодические граничные условия. После каждого изменения температуры в течение 10^3 шагов Монте-Карло на спин система релаксировала для достижения термодинамического равновесия,

а статистические данные собирались затем в течение следующих 10^3 МС шагов на спин. Температуры магнитных фазовых переходов и появляющиеся магнитные структуры определялись на основе анализа соответствующих магнитных параметров порядка. В некоторых случаях, например, когда система не достигала дальнего порядка, использовался анализ зависимости параметра порядка Эдвардса-Андерсона от температуры [269].

Температуры магнитных фазовых переходов (T_N) в твёрдом растворе $(1-x)\text{BFO} - x\text{PFN}$ впервые обсуждались Смоленским и Юдиным [270]. Было установлено, что T_N для PFN значительно ниже значения, рассчитанного при условии статистического распределения катионов Fe^{3+} и Nb^{5+} в B -подрешётке перовскита. Это позволило авторам сделать вывод о частичном локальном упорядочении атомов в PFN: каждый ион Fe^{3+} в среднем окружён четырьмя ближайшими соседними Nb^{5+} . Отметим, что в своей работе Смоленский и Юдин [270] предполагали, что обменные константы в $(1-x)\text{BFO} - x\text{PFN}$ одинаковы для всего диапазона концентраций и равны соответствующим константам BFO.

Клеманн с соавторами [118] утверждали, что в PFN ниже T_N возникает антиферромагнетизм G -типа связанных перколяционно кластеров катионов Fe^{3+} , тогда как ниже T_{sg} формируется независимая кластеризованная спин-стекольная фаза, обусловленная редкими изолированными спинами Fe^{3+} и «разблокированными» супер-антиферромагнитными кластерами Fe^{3+} с нескомпенсированными магнитными моментами. Более того, мёссбауэровские исследования соединений AFN показали, что распределение катионов Fe^{3+} и Nb^{5+} значительно отклоняется от статистического, и среднее число соседей Nb^{5+} в локальном окружении катиона Fe^{3+} значительно меньше трёх [5]. Таким образом, авторы этих работ пришли к выводу, что ионы Fe^{3+} имеют тенденцию к кластеризации, что противоречит выводам Смоленского и Юдина [270].

Поэтому в этом исследовании изучаются четыре типа твёрдых растворов $(1-x)\text{BFO} - x\text{AFN}$ и $(1-x)\text{BFO} - x\text{PFS}$. Первый тип раствора, обозначенный как SS_d , имеет равномерное статистическое распределение катионов Fe^{3+} и $\text{Nb}^{5+}/\text{Sb}^{5+}$ в перовскитовой B -подрешётке. Два раствора, обозначенные как SS_{c1} и SS_{c2} , имеют распределения катионов с тенденцией к кластеризации ионов Fe^{3+} . Четвёртый тип раствора, обозначенный как

SS_{po} , характеризуется тенденцией к частичному локальному упорядочению 1:1 ионов Fe^{3+} и Nb^{5+}/Sb^{5+} .

Для МС-расчётов для каждого значения x различные типы твёрдых растворов подготавливались следующим образом. Сначала воспроизводилось статистическое распределение атомов (растворы SS_d). Затем SS_{cl1} , SS_{cl2} и SS_{po} формировались из SS_d путём выполнения фиксированного числа случайных перестановок местами катионов Fe^{3+} и Nb^{5+}/Sb^{5+} , уменьшающих (для SS_{cl1} и SS_{cl2}) или увеличивающих (для SS_{po}) число ближайших соседей Nb у случайно выбранного атома Fe. В первом случае обмен принимался при уменьшении координации Fe – Nb/Sb, во втором — при её увеличении.

Эти твёрдые растворы характеризуются вероятностями нахождения определённого числа соседей Nb^{5+}/Sb^{5+} вокруг катиона Fe^{3+} . В предельном случае чистых соединений ($x = 1$, т.е. для AFN или PFS) атомные распределения показаны на рисунке 4.1. В распределении SS_d каждый ион Fe^{3+} имеет в среднем трёх ближайших соседей Nb^{5+}/Sb^{5+} . В случае распределений SS_{cl1} и SS_{cl2} ионы Fe^{3+} имеют в среднем больше ближайших соседей Fe^{3+} , чем Nb^{5+}/Sb^{5+} , как показано на рисунке 4.1. Эти распределения качественно согласуются с интерпретацией результатов мёссбауэровских исследований соединений AFN [5]. Напротив, тенденция к локальному катионному упорядочению в соотношении 1 : 1 в распределении SS_{po} приводит к тому, что у ионов Fe^{3+} среди соседей больше ионов Nb^{5+}/Sb^{5+} , чем Fe^{3+} .

Перераспределение ионов в сторону кластеризации или упорядоченной конфигурации приводит к перераспределению электрических зарядов. Для количественного анализа распределения зарядов, что само по себе является интересным вопросом, нами рассчитаны усреднённые по $4 \times 4 \times 4$ элементарным ячейкам заряды ионов в B -подрешётке. Для соединений AFN и PFS среднее формальное значение заряда должно быть равно $4e$, однако наблюдаются флуктуации заряда, которые можно охарактеризовать стандартным отклонением σ . На рисунке 4.2 показаны пространственные зависимости усреднённого заряда в моделируемых объёмах кристаллов для четырёх исследуемых типов распределений ионов Fe^{3+} и Nb^{5+}/Sb^{5+} . Видно, что во всех случаях заряд флуктуирует около значения $4e$. Для статистического распределения SS_d стандартное отклонение составляет $\sigma = 0.13e$, тогда как для кластеризованных случаев SS_{cl1} и SS_{cl2} отклонения

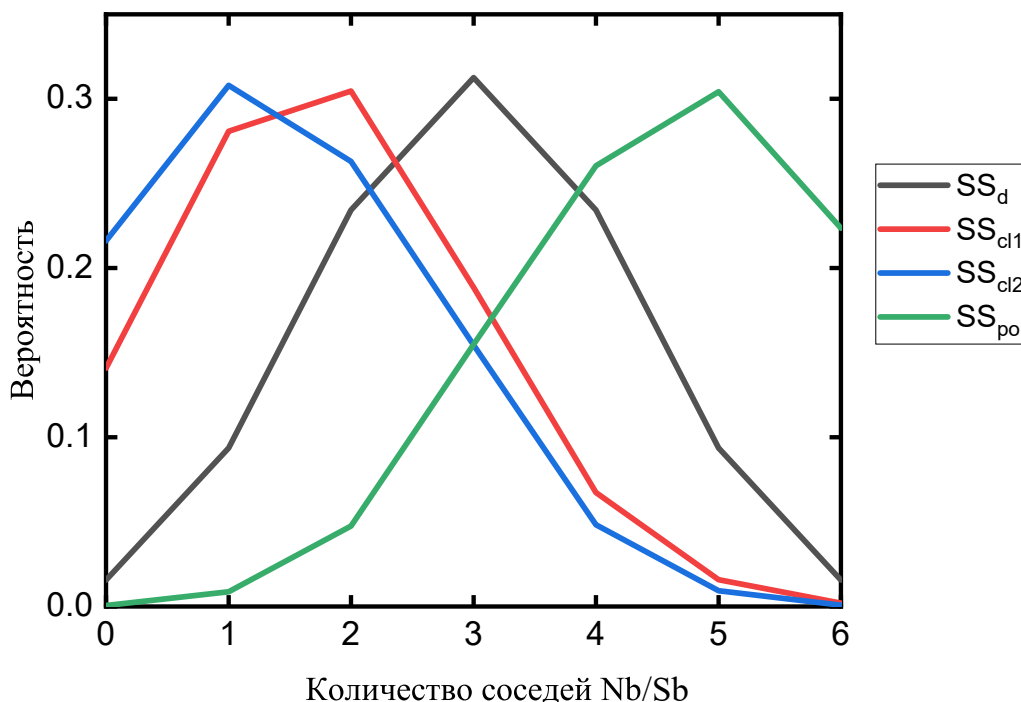


Рисунок 4.1 — Распределение вероятностей обнаружения различного числа ближайших соседей Nb^{5+}/Sb^{5+} в локальном окружении катионов Fe^{3+} для четырёх типов исследуемых твёрдых растворов AFN/PFS: SS_d , SS_{cl1} , SS_{cl2} и SS_{po} .

значительно больше и составляют $0.30e$ и $0.37e$ соответственно. Эти случаи также характеризуются большими объёмами, в которых средний заряд существенно отклоняется от стехиометрического значения $4e$. Напротив, случай SS_{po} с локальным упорядочением показывает меньшее стандартное отклонение $\sigma = 0.05e$, т.е. флуктуации заряда значительно меньше, чем в случае SS_d . На наш взгляд, вопрос о том, могут ли кластеризованные распределения SS_{cl1} и SS_{cl2} встречаться в реальных соединениях AFN, остаётся открытым и не рассматривается в этом исследовании.

На рисунке 4.3 показаны рассчитанные температуры магнитных фазовых переходов в исследуемых наборах твёрдых растворов. Из этих данных следует, что катионное упорядочение приводит к снижению температуры магнитного фазового перехода, тогда как кластеризация ионов Fe^{3+} увеличивает эту температуру по сравнению с чисто статистическим распределением атомов. Это согласуется с тем, что обменная константа ближайших соседей J_1 является самым сильным взаимодействием. Тот факт, что обменное взаимодействие J_2 в PFS достаточно велико, приводит

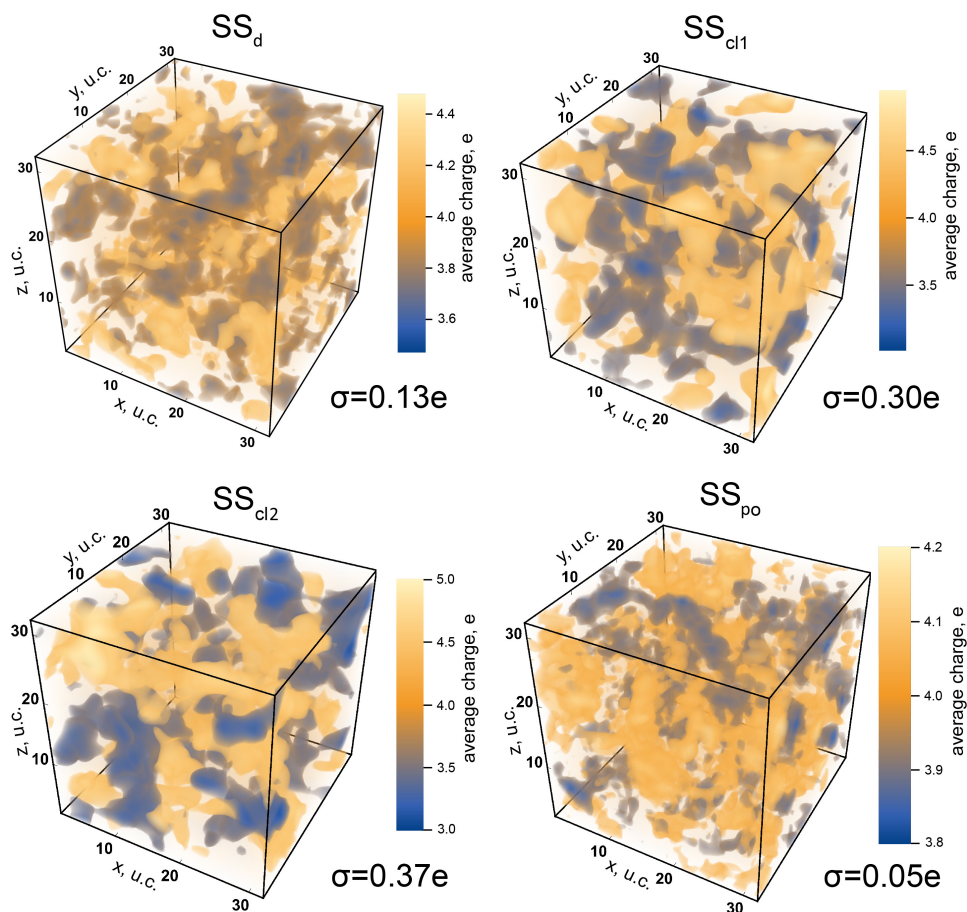


Рисунок 4.2 — Пространственная зависимость среднего заряда в моделируемом МС-методом объёме кристалла для исследуемых соединений AFN с различными распределениями ближайших соседей в B -подрешётке.

к сравнительно меньшим различиям температур магнитных фазовых переходов между четырьмя изучаемыми типами распределений атомов.

На рисунке 4.3 также показаны экспериментальные температуры магнитных фазовых переходов для определённых концентраций x из работ [6; 266; 270—273]. Общая тенденция уменьшения температуры T_N согласуется с расчётами, однако в твёрдых растворах $(1-x)\text{BFO}-x\text{SFN}$, $(1-x)\text{BFO}-x\text{CFN}$ и $(1-x)\text{BFO}-x\text{PFS}$ температура магнитного фазового перехода испытывает значительное падение для концентраций выше $x \approx 0.7$. На наш взгляд, расхождение между экспериментальными и теоретическими результатами может быть связано либо с неточностями в определении обменных констант, либо с изменением локального распределения катионов при больших значениях концентрации x .

На рисунке 4.4 представлены зависимости магнитной восприимчивости $\chi = M/H$ от температуры, т.е. отношения намагниченности \vec{M} к небольшому приложенному магнитному полю \vec{H} , для соединений PFN

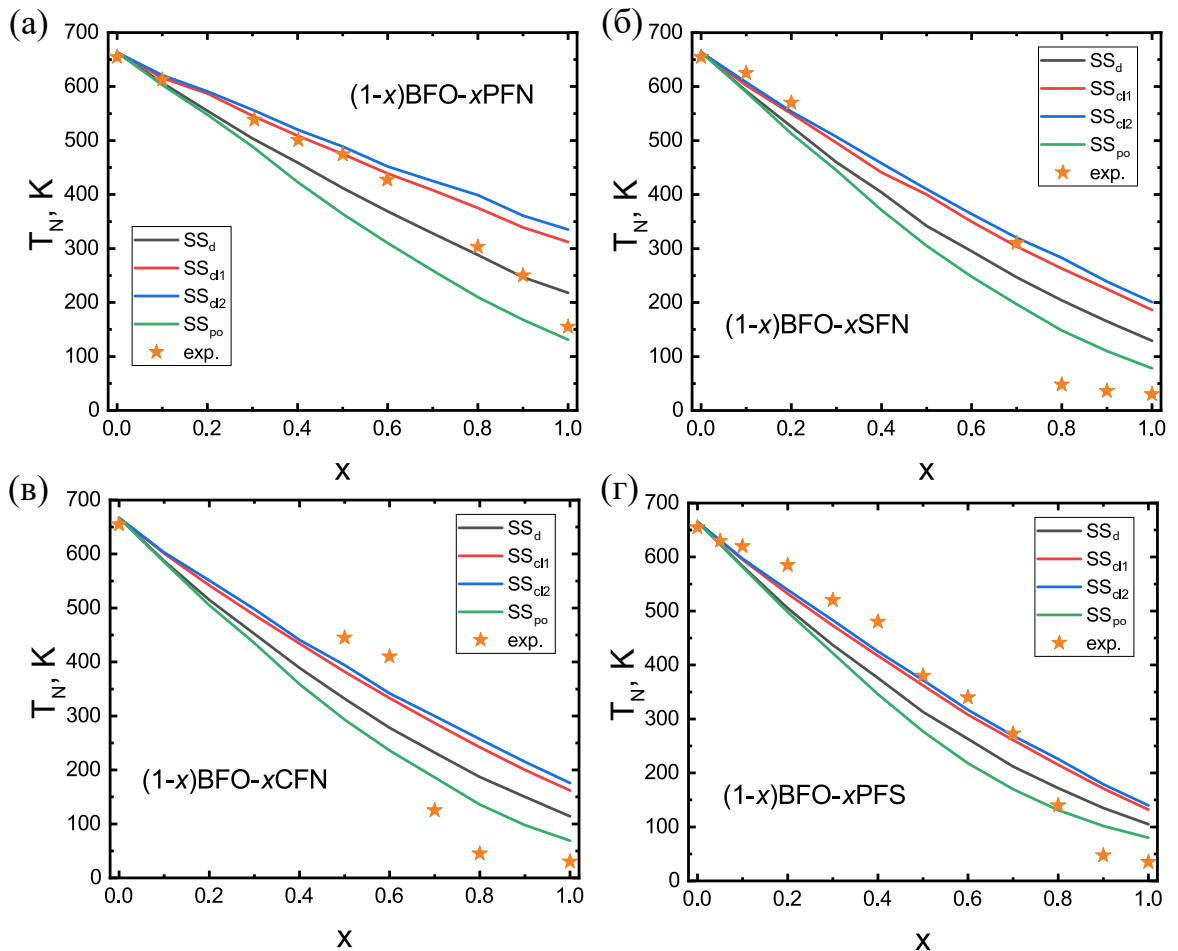


Рисунок 4.3 — Зависимости температур магнитных фазовых переходов от концентрации для $(1-x)\text{BFO}-x\text{PFN}$ (а), $(1-x)\text{BFO}-x\text{SFN}$ (б), $(1-x)\text{BFO}-x\text{CFN}$ (в), $(1-x)\text{BFO}-x\text{PFS}$ (г). Экспериментальные данные из работ [6; 266; 270–273] отмечены символами (звёздочки).

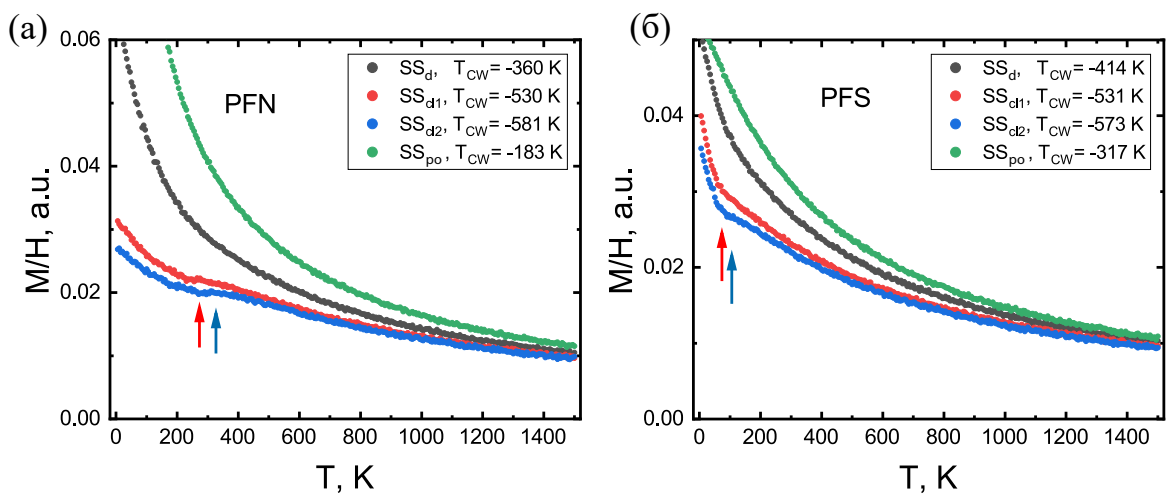


Рисунок 4.4 — Зависимости магнитной восприимчивости (M/H) от температуры для PFN (а) и PFS (б). Стрелки указывают на особенности температурного поведения.

и PFS. Высокотемпературные участки магнитных восприимчивостей χ в парамагнитной фазе были аппроксимированы законом Кюри–Вейса

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta_{CW}}, \quad (4.1)$$

где C — постоянная, а Θ_{CW} — температура Кюри–Вейса. Следует отметить, что зависимости $\chi(T)$ не показывают никаких особенностей для случаев SS_d и SS_{po} . Напротив, кластеризованные случаи SS_{cl1} и SS_{cl2} демонстрируют особенности около температур магнитных фазовых переходов. Для PFN аналогичные особенности наблюдаются экспериментально, что может указывать на возможность некоторой кластеризации атомов в кристаллической структуре PFN.

4.2 Магнитные фазовые диаграммы твёрдых растворов системы $(1 - x)\text{BiFeO}_3 - x\text{PbFe}_{1/2}\text{Sb}_{1/2}\text{O}_3$

В отличие от BFO и PFN, которые демонстрируют дальний магнитный порядок G-типа, упорядоченный ферростибиат свинца обладает другим типом магнитного порядка [274]. Кроме того, степень атомного порядка в PFS может быть изменена варьированием условий синтеза [137]. Это делает твёрдые растворы $(1 - x)\text{BFO} - x\text{PFS}$ интересным объектом исследования.

Поэтому, ниже описаны результаты MC-расчётов магнитных фазовых переходов и возникающего магнитного порядка в твёрдых растворах $(1 - x)\text{BFO} - x\text{PFS}$ и влияния на них упорядочения и кластеризации катионов Fe^{3+} и Sb^{5+} . В дополнение к уже упомянутым ранее распределениям катионов в B -подрешётке — SS_d , SS_{cl2} и SS_{po} , здесь также рассмотрены растворы с полным упорядочением 1:1 катионов Fe^{3+} и Sb^{5+} , обозначенные как SS_o . Для SS_o при $x = 1$, т.е. для упорядоченного PFS, каждый ион Fe^{3+} окружён шестью соседними Sb^{5+} . В полностью упорядоченных растворах SS_o с $0 < x < 1$ подрешётка B делится на две подрешётки: одна полностью занята Fe^{3+} , а другая — случайным образом распределёнными Sb^{5+} и оставшимися ионами Fe^{3+} .

Расчёты показывают, что при охлаждении исследуемые твёрдые растворы претерпевают магнитный фазовый переход либо в фазу с дальним магнитным порядком, либо в состояние спинового стекла. Дальний порядок

характеризуется ненулевым макроскопическим параметром порядка. На рисунке 4.5 показаны зависимости параметров порядка G -типа и PFS-типа (см. рисунок 1.2, б) от концентрации x при $T = 1$ К для различных типов твёрдых растворов. При малых и умеренных значениях x растворы демонстрируют магнитный порядок G -типа, так как их состав близок к чистому ВФО. В SS_{cl2} наблюдается лишь незначительное снижение параметра порядка G -типа при увеличении концентрации PFS вплоть до $x = 1$. Это объясняется тем, что в таких твёрдых растворах ионы Fe^{3+} имеют тенденцию к кластеризации, что приводит к образованию крупных кластеров, напоминающих чистый ВФО. В других типах твёрдых растворов наблюдается значительное снижение параметра порядка G -типа при $x \approx 0.5 - 0.7$. Для SS_d и SS_{po} параметр порядка G -типа снижается, и при низких температурах для $x \geq 0.9$ и $x \geq 0.8$ соответственно возникает состояние спинового стекла. Напротив, в SS_o параметр порядка G -типа исчезает при $x \geq 0.7$, что сопровождается ростом параметра порядка PFS-типа при $x \gtrsim 0.7$. Таким образом, упорядоченные SS_o демонстрируют магнитную морфотропную фазовую границу при $x \approx 0.7$ между фазами с разными типами магнитного упорядочения, т.е. между магнитными структурами G -типа и PFS-типа.

На рисунке 4.6, а показаны температуры магнитного фазового перехода $T_N(x)$, рассчитанные для различных SS , наряду с экспериментально определёнными значениями [266]. Наибольшее $T_N(x)$ для каждого x достигается в случае кластеризации, поскольку в этом случае ионы Fe^{3+} имеют наибольшее количество соседей Fe^{3+} , что увеличивает количество обменных взаимодействий между спинами ближайших соседей, соответствующих максимальной обменной константе J_1 , и, следовательно, увеличивает и T_N . Для твёрдых растворов с другими распределениями B -катионов, таких как SS_d , SS_{po} и SS_o , значения $T_N(x)$ значительно ниже, что согласуется с меньшим средним числом обменных взаимодействий ближайших соседей. На рисунке 4.6, б представлены зависимости температуры Кюри–Вейса $\Theta_{CW}(x)$ от концентрации x в исследуемых твёрдых растворах, полученные аппроксимацией магнитной восприимчивости в парамагнитной фазе уравнением (4.1). Для ВФО рассчитанное значение близко к экспериментальному -1442 К [275].

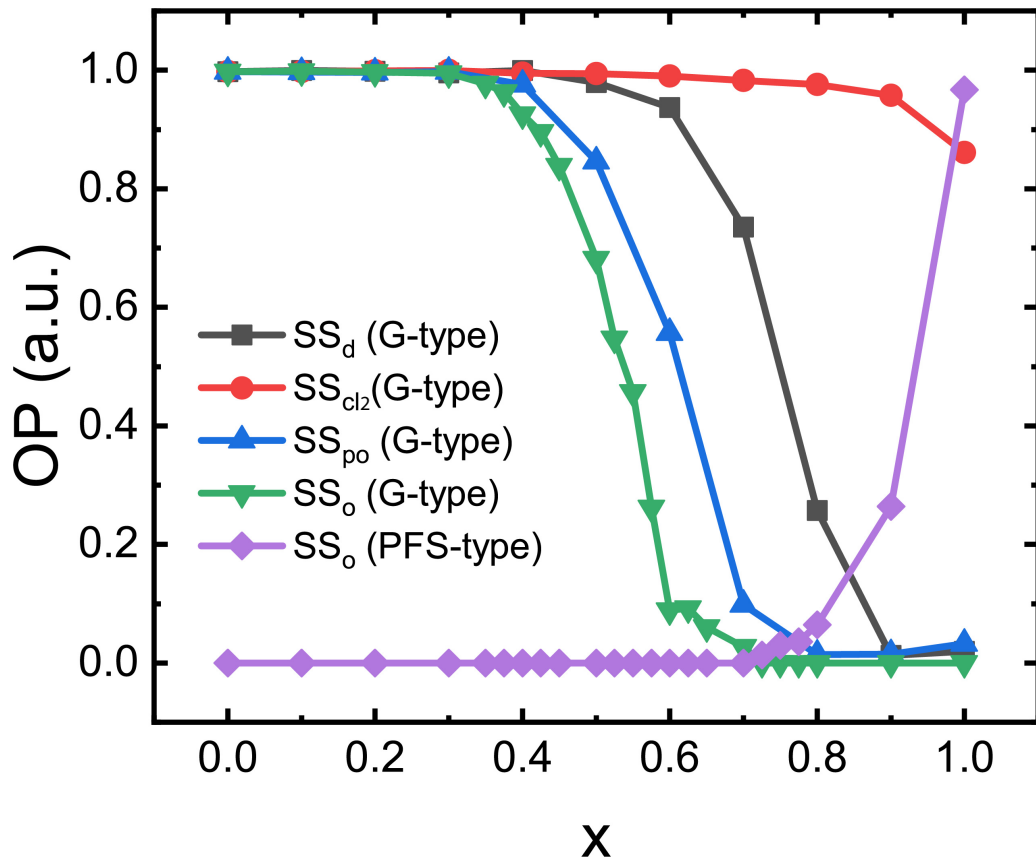


Рисунок 4.5 — Макроскопические параметры порядка (G - или PFS-типа), достигнутые при $T \sim 1$ К, в зависимости от концентрации x для различных типов твёрдых растворов $(1-x)\text{BFO}-x\text{PFS}$.

На рисунке 4.7 представлены расчётные магнитные фазовые диаграммы для неупорядоченных SS_d , частично упорядоченных SS_{po} и полностью упорядоченных SS_o твёрдых растворов. Ниже определённых критических значений концентрации x_c все твёрдые растворы демонстрируют основное состояние с магнитным упорядочением G -типа. В случаях SS_d и SS_{po} при концентрациях выше, соответственно, $x_c \approx 0.9$ и $x_c \approx 0.8$ происходит переход в состояние спинового стекла. Напротив, в упорядоченных растворах SS_o наблюдается фазовый переход к магнитному упорядочению PFS-типа при $x \geq x_c$ с $x_c \approx 0.7$.

Неупорядоченные твёрдые растворы SS_d с $x \geq x_c \approx 0.9$ не демонстрируют дальнего магнитного упорядочения, а находятся в состоянии спинового стекла. Согласно нашим результатам, неупорядоченный PFS также должен находиться в состоянии спинового стекла, что контрастирует с PFN, который демонстрирует магнитное упорядочение G -типа [128–130]. Это объясняется существенно большей величиной обменного взаимодействия J_2 в PFS по сравнению с PFN как указано в таблице 4.1, несмотря на схожие

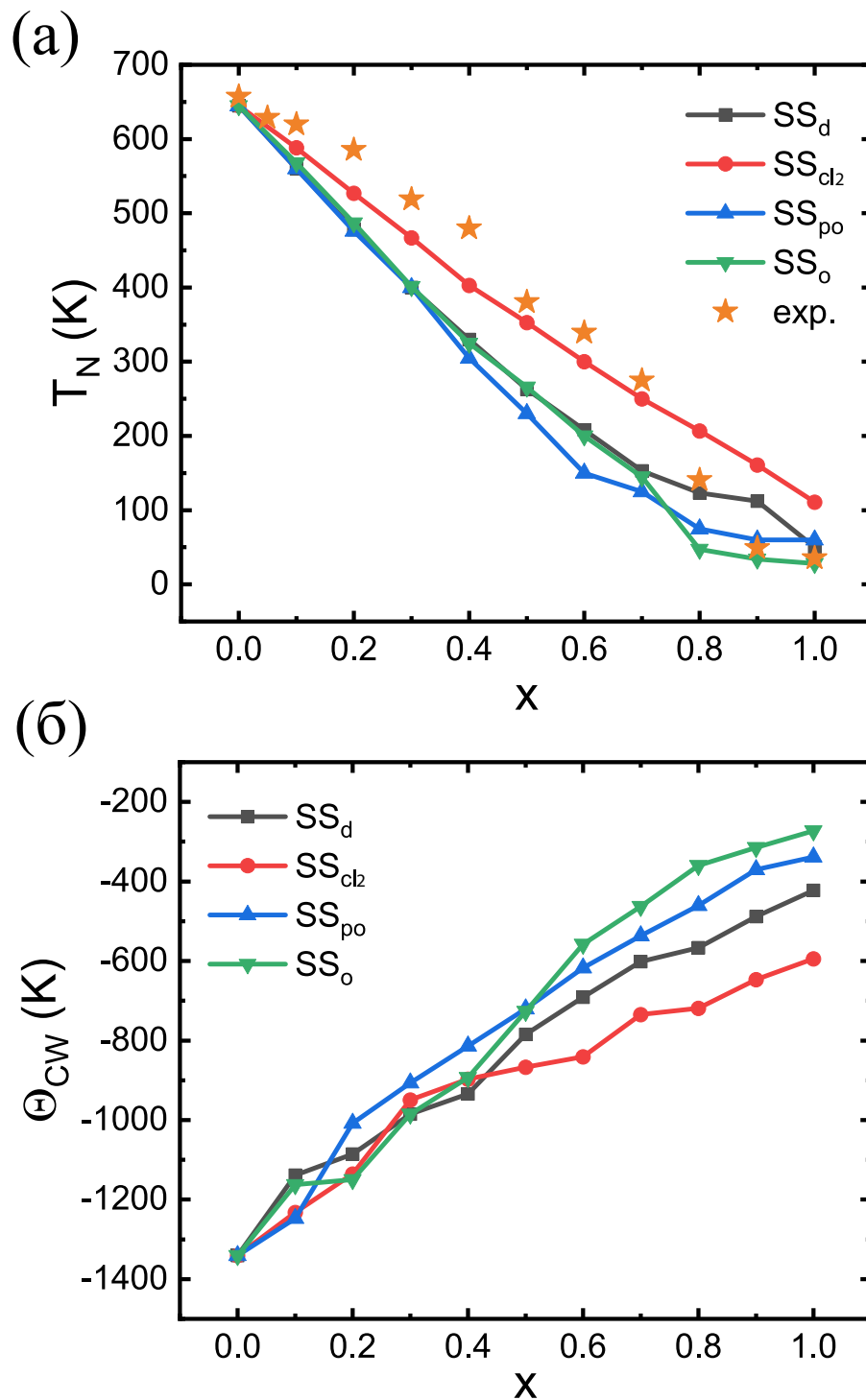


Рисунок 4.6 — а) Температуры магнитных переходов $T_N(x)$ для различных твёрдых растворов $(1-x)\text{BFO}-x\text{PFS}$ и экспериментальные данные из работ [266] (отмечены звёздочками). б) Зависимость температуры Кюри-Вейса $\Theta_{CW}(x)$ от концентрации x твёрдых растворов $(1-x)\text{BFO}-x\text{PFS}$.

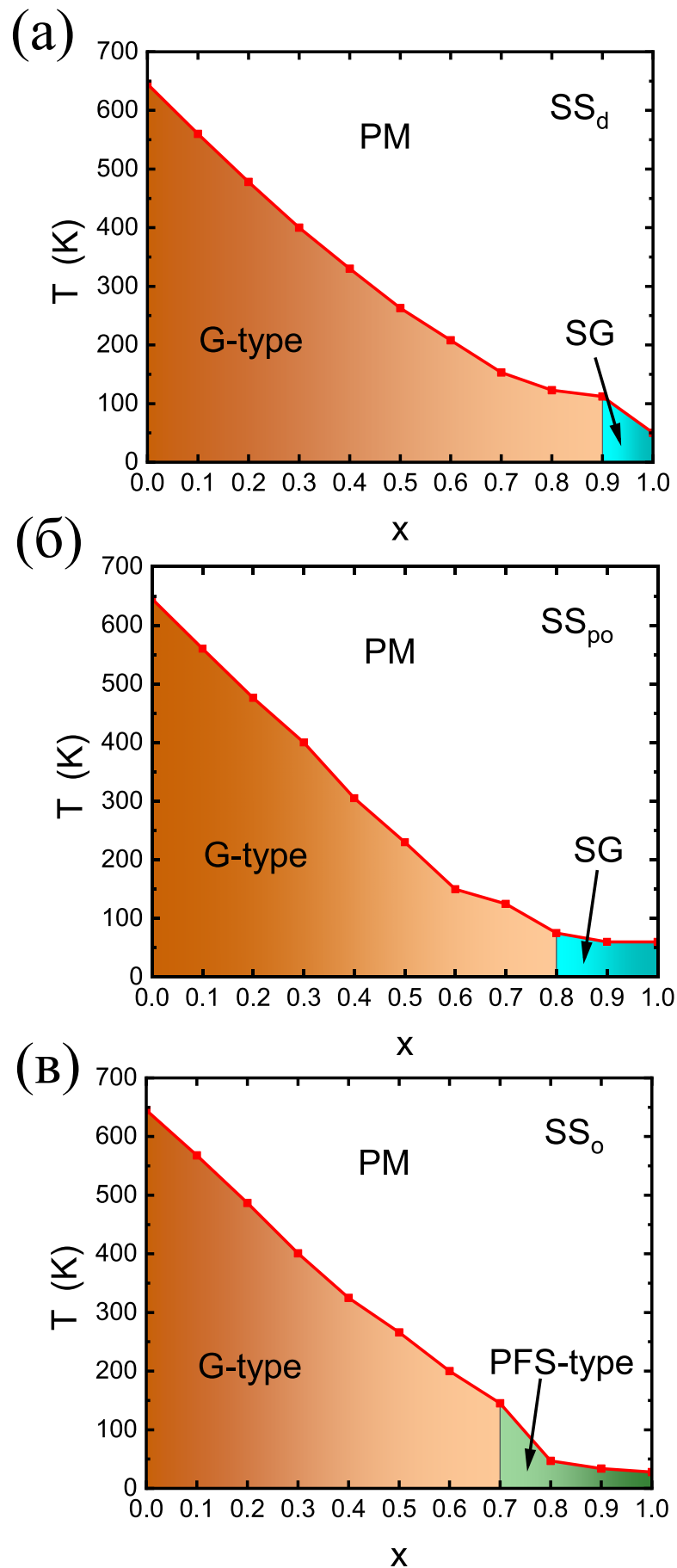


Рисунок 4.7 — Магнитные фазовые диаграммы «температура T — концентрация x » для твёрдых растворов $(1-x)\text{BFO}-x\text{PFS}$: SS_d (а), SS_{po} (б) и SS_o (в).

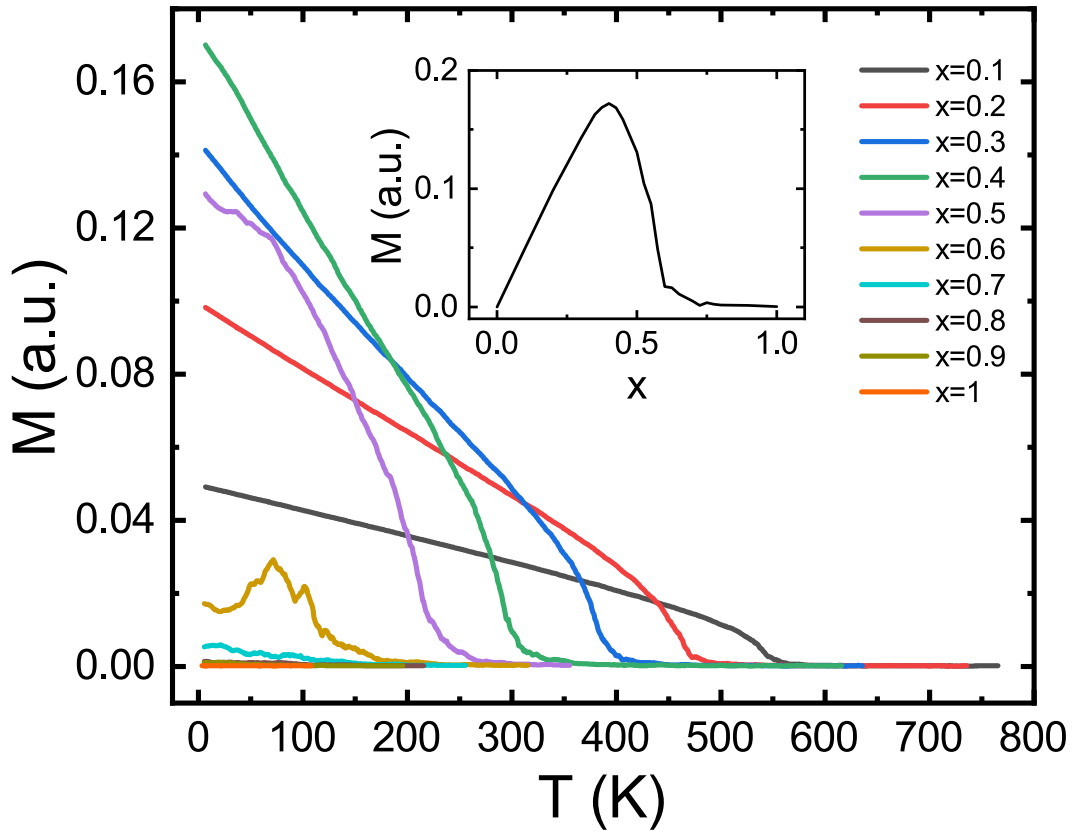


Рисунок 4.8 — Зависимость намагниченности $M(T)$ от температуры для твёрдых растворов SS_o . Вставка показывает намагниченность при $T \sim 1$ К для различных x .

значения обменных констант ближайших соседей J_1 в обоих соединениях. И J_1 и J_2 в PFS способствуют антиферромагнитной ориентации спинов, что приводит к их конкуренции в структуре G -типа. Высокое значение J_2 нарушает G -тип упорядочения в неупорядоченном PFS, а также в случае частично упорядоченных SS_{po} .

Упорядоченные твёрдые растворы SS_o представляют собой интересный случай, так как одна из атомных подрешёток полностью занята катионами Fe^{3+} , в то время как другая содержит как катионы Fe^{3+} , так и Sb^{5+} . В случае структуры G -типа это приводит к ферромагнитному упорядочению из-за неравного числа спинов Fe^{3+} в двух антипараллельно ориентированных подрешётках, что создаёт нескомпенсированный магнитный момент. На рисунке 4.8 показаны расчётные зависимости намагниченности $M(T)$ от температуры для полностью упорядоченных твёрдых растворов SS_o . Максимальное значение намагниченности наблюдается при $x \approx 0.4$.

4.3 Магнитные фазовые переходы в $\text{PbFe}_{1/2}\text{Sb}_{1/2}\text{O}_3$ с различной степенью атомного упорядочения

Зависимость температуры магнитного фазового перехода и возникающего типа магнитного порядка в PFS от степени упорядочения s ионов Fe^{3+} и Sb^{5+} представляет собой интересный вопрос. В настоящее время экспериментально получены образцы PFS с различными значениями s , однако магнитные свойства, включая определение типа магнитного упорядочения методом дифракции нейтронов, изучены только для образцов с высокой степенью упорядоченности. Если пренебречь небольшим тетрагональным структурным искажением, возникающим в полностью упорядоченном PFS ниже $T \approx 170 - 190$ К [132; 274], магнитная подрешётка формирует гранецентрированную кубическую (ГЦК) решётку с единственным антиферромагнитным взаимодействием между ближайшими соседями. Ранние расчёты методом Монте-Карло показали, что основное состояние ГЦК-решётки спинов с антиферромагнитным взаимодействием, ограниченным ближайшими соседями, характеризуется коллинеарным антиферромагнитным дальним порядком внутри плоскостей, спин-стекольным поведением между плоскостями и отсутствием магнитного упорядочения перпендикулярно плоскостям [276]. Другие исследования предполагали существование бесконечного числа вырожденных состояний с коллинеарными и неколлинеарными спиновыми структурами, описываемыми вектором $(1, q, 0)$ [277]. Более точные расчёты методом Монте-Карло показали, что такая ГЦК-решётка с антиферромагнитным обменным взаимодействием спинов ближайших соседей демонстрирует фазовый переход первого рода в коллинеарную антиферромагнитную структуру с волновым вектором $\vec{k} = \frac{2\pi}{a}(1, 0, 0)$, который формируется благодаря эффекту «упорядочения через беспорядок» (*"order-by-disorder"*) [278].

В наших расчётах для полностью упорядоченного PFS, описанного выше, также наблюдается фазовый переход первого рода в коллинеарную магнитную структуру с волновым вектором $\vec{k} = \frac{2\pi}{a}(1, 0, 0)$, что подтверждается данными по дифракции нейтронов [274]. Однако эволюция магнитной структуры при разупорядочении ионов Fe^{3+} и Sb^{5+} в PFS остаётся неизвестной, поэтому этот вопрос подробно рассматривается далее.

На рисунке 4.9 представлено магнитное поведение PFS в зависимости от степени катионного упорядочения s . Температура магнитного фазового перехода $T_N(s)$ определялась с использованием параметра порядка Эдвардса-Андерсона, который становится ненулевым при замораживании спинов, как в случае дальнего порядка, так и при переходе в состояние спинового стекла (*spin glass*, SG). Видно, что параметр магнитного порядка PFS-типа быстро исчезает при разрушении упорядоченности и становится практически равным нулю при $s \leq 0.8$, что соответствует фазовому переходу к состоянию спинового стекла. При увеличении беспорядка температура фазового перехода $T_N(s)$ возрастает, что объясняется постепенным появлением пар спинов, взаимодействующих через J_1 — наиболее сильное обменное взаимодействие. Этот факт также отражается в увеличении $|\Theta_{CW}(s)|$ с ростом беспорядка.

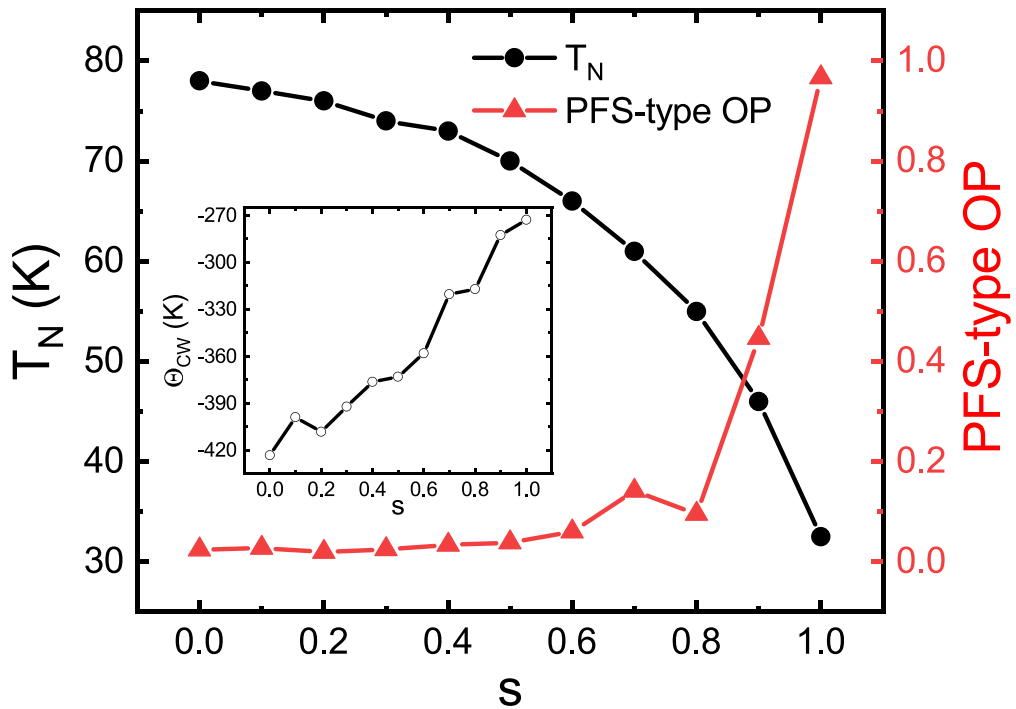


Рисунок 4.9 — Зависимость температуры магнитного фазового перехода $T_N(s)$ (левая шкала) и величины параметра порядка PFS-типа при $T \sim 1$ К (правая шкала) от степени катионного упорядочения s в PFS. Вставка показывает зависимость температуры Кюри–Вейса от s .

Таким образом, выше были представлены результаты численного моделирования методом Монте-Карло твёрдых растворов $(1-x)\text{BFO} - x\text{AFN}$

и $(1 - x)\text{BFO} - x\text{PFS}$. Расчёты выполнялись с использованием обменных магнитных констант, полученных в рамках теории функционала плотности. Были рассмотрены четыре типа атомных распределений: статистическое распределение, частичный порядок и кластеризация. Установлено, что указанные типы атомных распределений демонстрируют значительные различия в температурах магнитных фазовых переходов [A2; A6].

Для заданного распределения катионов температура магнитного фазового перехода (T_N) монотонно снижается с ростом концентрации x . Экспериментально наблюдаемое значительное падение T_N при $x \gtrsim 0.7$ для твёрдых растворов $(1-x)\text{BFO} - x\text{SFN}$, $(1-x)\text{BFO} - x\text{CFN}$ и $(1-x)\text{BFO} - x\text{PFS}$ может указывать на изменения локального распределения атомов при превышении данного значения концентрации.

Особое внимание уделено изучению магнитных фазовых переходов в твёрдых растворах $(1 - x)\text{BiFeO}_3 - x\text{PbFe}_{1/2}\text{Sb}_{1/2}\text{O}_3$ при различных конфигурациях распределения катионов Fe^{3+} и Sb^{5+} . Рассмотрены случайное, кластеризованное, частично и полностью упорядоченные распределения. Полученные данные демонстрируют хорошее согласие с экспериментальными результатами и позволяют глубже понять магнитные свойства данных систем в широком диапазоне концентраций. На основе расчётов построены фазовые диаграммы $T - x$ для системы BFO-PFS и $T - s$ для PFS [A3; A7], которые определяют магнитные морфотропные фазовые границы и потенциально могут быть использованы для усиления магнитного отклика материалов.

Полученные результаты позволили сформулировать **третье научное положение**.

В упорядоченных твёрдых растворах $(1 - x)\text{BiFeO}_3 - x\text{PbFe}_{1/2}\text{Sb}_{1/2}\text{O}_3$ при $x < 0.7$ основным магнитным состоянием является магнитная структура G -типа, а при $x > 0.7$ магнитный порядок, наблюдаемый в упорядоченном $\text{PbFe}_{1/2}\text{Sb}_{1/2}\text{O}_3$.

5 Магнитоэлектрические свойства и магнитная фазовая диаграмма «поле — температура» шпинели MnCr_2S_4 с упорядочением Яфета–Киттеля

В этом разделе показано, что треугольное ферромагнитное упорядочение типа Яфета–Киттеля в шпинелях AB_2X_4 , при котором спины катионов в A -подрешётке разбиваются на две неколлинеарные субподрешётки, приводит к возникновению электрической поляризации, а кристалл становится мультиферроиком. Предложенный механизм проиллюстрирован расчётом магнитных и магнитоэлектрических свойств MnCr_2S_4 с учётом одноионной анизотропии [A4; A8; A9].

5.1 Индуцирование электрической поляризации упорядочением типа Яфета–Киттеля в шпинелях

Одним из характерных типов магнитного порядка в шпинелях является упорядочение Яфета–Киттеля, возникающее в случае антиферромагнитных взаимодействий $A-B$ и $B-B$ [279], при котором формируется треугольная неколлинеарная структура за счёт разделения спинов B -подрешётки на две неколлинеарные субрешётки. Такое магнитное упорядочение не приводит к магнитоэлектрическим взаимодействиям, поскольку описывается чётными неприводимыми представлениями. Ниже будет показано, что, если в системе имеются антиферромагнитные взаимодействия $A-B$ и $A-A$, то возможно возникновение ферромагнитного упорядочения типа Яфета–Киттеля с неколлинеарной подрешёткой A , которое индуцирует электрическую поляризацию, а кристалл становится мультиферроиком.

В шпинелях в случае антиферромагнитных обменных взаимодействий между спинами ионов в различных подрешётках A и B (J_{A-B}), а также внутри подрешётки A (J_{A-A}) либо B (J_{B-B}) возможно возникновение неколлинеарных магнитных структур [280]. Наиболее подробно такие магнитные структуры исследованы, как экспериментально, так и теоретически, в случае неколлинеарности в подрешётке B [195; 281; 282].

В случае антиферромагнитных взаимодействий J_{A-A} и J_{A-B} может возникать неколлинеарный ферромагнитный порядок, при котором полные

намагниченности подрешёток A (\vec{M}_A) и B (\vec{M}_B) антипараллельны, а подрешётка A разбивается на две неколлинеарные подрешётки \vec{M}_{A1} и \vec{M}_{A2} (при этом $\vec{M}_A = \vec{M}_{A1} + \vec{M}_{A2}$) [280]. Такое магнитное упорядочение может быть описано двумя параметрами порядка: намагниченностью $\vec{M} = \vec{M}_A + \vec{M}_B$ и антиферромагнитным параметром порядка $\vec{L} = \vec{M}_{A1} - \vec{M}_{A2}$, преобразующимися по неприводимым представлениям Γ^{4+} и Γ^{5-} пр. гр. $Fd\bar{3}m$, соответственно [183; 283].

Конденсация неприводимого представления Γ^{5-} приводит к потере центра инверсии и возникновению магнитоэлектрического взаимодействия

$$L_x(M_y P_z + M_z P_y) + L_y(M_z P_x + M_x P_z) + L_z(M_x P_y + M_y P_x), \quad (5.1)$$

где \vec{P} — электрическая поляризация. Взаимодействие такого вида (5.1) обуславливает появление линейного магнитоэлектрического эффекта ниже температуры возникновения антиферромагнитного порядка \vec{L} [31; 183; 184]. Однако в случае рассматриваемого треугольного упорядочения типа Яфета–Киттеля одновременно существуют \vec{M} и \vec{L} , и кристалл становится мультиферроиком II-го типа, поскольку возникает несобственная электрическая поляризация согласно (5.1). Таким образом, шпинели с треугольным упорядочением типа Яфета–Киттеля с неколлинеарными спинами в A -подрешётке являются мультиферроиками II-го типа.

Далее в этом разделе предложенный механизм индуцирования электрической поляризации использован для объяснения магнитоэлектрических явлений в мультиферроике MnCr_2S_4 .

5.2 Моделирование магнитных фазовых переходов в MnCr_2S_4 методом Монте-Карло

Мультиферроик MnCr_2S_4 демонстрирует богатые магнитные фазовые диаграммы в координатах «температура — магнитное поле» и сложные зависимости намагниченности и электрической поляризации от приложенного магнитного поля, что обуславливает значительный интерес исследователей к нему в последние годы [284–288]. С понижением температуры без приложения магнитного поля в MnCr_2S_4 происходит ферромагнитный фазовый переход при $T_C \approx 65$ К, а ниже $T_{YK} \approx 5$ К

возникает магнитная структура типа Яфета–Киттеля, в которой подрешётка спинов ионов Mn^{2+} разбивается на две неколлинеарные с магнитными моментами \vec{M}_{Mn1} и \vec{M}_{Mn2} . При приложении внешнего магнитного поля при низких температурах происходит ряд фазовых переходов, связанных с переориентацией спинов. Одна из магнитных фаз, например, характеризуется плато намагниченности и, по-видимому, антипараллельной ориентацией магнитных моментов подрешёток \vec{M}_{Mn1} и \vec{M}_{Mn2} .

Для объяснения сложного поведения MnCr_2S_4 в магнитных полях, включая наблюдаемые аномалии скорости звука при фазовых переходах, в литературе предлагается модель с биквадратным обменным взаимодействием. Однако такая модель является изотропной, что противоречит экспериментальным данным о наличии магнитной анизотропии в MnCr_2S_4 [289; 290]. Как будет показано далее, учёт одноионной анизотропии позволяет описать магнитную анизотропию в MnCr_2S_4 , фазу плато намагниченности, а также приводит к качественному согласию магнитных фазовых диаграмм с экспериментальными литературными данными.

Моделирование магнитных фазовых переходов в MnCr_2S_4 проводилось с помощью метода Монте-Карло (МС) и подробно описано в разделе 2.2. Использовались периодические граничные условия для систем с $10 \times 10 \times 10$ кубических ячеек и количеством шагов на спин 10^3 и $5 \cdot 10^3$ для термализации и усреднения термодинамических свойств, соответственно. Константы обменных взаимодействий $J_{\text{CrMn}} = 0.2672$ мэВ, $J_{\text{CrCr}} = -0.7842$ мэВ, $J_{\text{MnMn}} = 0.2930$ мэВ были взяты из литературных данных [286], а подобранные константы анизотропии имели значения $D_{\text{Mn}} = -0.0028$ мэВ и $D_{\text{Cr}} = 0.029$ мэВ. Выбранные значения констант магнитной анизотропии приводят к тому, что лёгкой и жёсткой осями намагниченности являются направления $[001]$ и $[111]$, соответственно, в согласии с экспериментальными данными [289; 290].

Для МС-моделирования используется обменный гамильтониан вида

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{ex}} + \mathcal{H}_{\text{aniso}} + \mathcal{H}_{\text{Zeeman}}, \quad (5.2)$$

где $\mathcal{H}_{\text{Zeeman}}$ — вклад, зависящий от приложенного магнитного поля, вида (2.15), а

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{ex}} = & \sum_{\langle ij \rangle} J_{A-A}(\vec{S}_{A_i} \cdot \vec{S}_{A_j}) + \sum_{\langle ij \rangle} J_{B-B}(\vec{S}_{B_i} \cdot \vec{S}_{B_j}) + \\ & + \sum_{\langle ij \rangle} J_{A-B}(\vec{S}_{A_i} \cdot \vec{S}_{B_j}) - g\mu_B \vec{H} \cdot \left(\sum_i \vec{S}_{A_i} + \sum_j \vec{S}_{B_j} \right). \end{aligned} \quad (5.3)$$

Здесь суммирование производится по ближайшим соседним спином \vec{S}_j внутри или между подрешётками A и B , $g \approx 2$ — гиромагнитный множитель Ланде, μ_B — магнетон Бора, \vec{H} — напряжённость магнитного поля. Одноионная анизотропия учтена в виде

$$\mathcal{H}_{\text{aniso}} = D_B \sum_{i \in B} (\vec{S}_i \cdot \vec{Z})^2 + D_A \sum_{j \in A} (S_{j_x}^4 + S_{j_y}^4 + S_{j_z}^4), \quad (5.4)$$

где \vec{Z} — направление локальной оси третьего порядка B -катионов, $D_A < 0$ — константа магнитной анизотропии катионов A^{2+} , $D_B > 0$ — константа анизотропии B^{3+} .

Аппроксимация магнитной восприимчивости в парамагнитной фазе в области температур 300–1000 К законом Кюри–Вейса позволяет определить парамагнитную температуру Кюри–Вейса $\theta_{\text{CW}} = -29$ К, тогда как экспериментальное значение 12 К [284]. Различия расчётных и экспериментальных значений θ_{CW} , а также определённых далее в работе температур фазовых переходов T_c и T_{YK} обусловлены, по-видимому, некоторой неточностью экспериментально определённых обменных констант, что, однако, не влияет на качественные результаты, полученные в этом исследовании.

На рисунке 5.1 показаны рассчитанные фазовые диаграммы в координатах «магнитное поле – температура» для двух различных направлений приложенного магнитного поля. Фазовая диаграмма H – T ниже $T \approx 20$ К симметрична относительно значения поля около 40 Тл. На рисунке 5.1, а для приложенного магнитного поля вдоль оси [111] наблюдаются следующие фазы

- фаза 1 (красный цвет) — ферромагнитный порядок с неупорядоченными поперечными компонентами моментов ионов Mn^{2+} ;

- фаза 2а (жёлтый, ниже 25 Тл) — порядок Яфета–Киттеля;
- фаза 3 (голубой, около 35 Тл) — асимметричное состояние слабого поля;
- фазы 4а и 4б (светло-зелёный и зелёный, около 40 Тл) — плато намагниченности и коллинеарная, соответственно;
- фаза 5 (голубой, около 50 Тл) — асимметричное состояние сильного поля;
- фаза 6а (жёлтый, выше 55 Тл) — обратная фаза Яфета–Киттеля;
- фазы 2б и 6б (светло-жёлтый) — асимметричные фазы Яфета–Киттеля и её обратная, соответственно;
- фаза 7 (светло-розовый) — индуцированное ферромагнитное состояние.

Фазы 2а, 2б, 3, 5, 6а и 6б — неколлинеарны и являются полярными, а фазы 1, 4а, 4б и 7 являются неполярными. В отличие от фаз 2б и 6б, фазы 2а и 6а имеют одинаковые проекции двух неколлинеарных подрешёток марганца на поле. В отличие от фазы 4а, в фазе 4б подрешётка марганца составляет ненулевой угол с полем, а полевое поведение намагниченности без ярко выраженного плато.

На фазовой диаграмме для случая поля вдоль лёгкой оси [001] (рисунок 5.1, б), в отличие от случаев промежуточной или жёсткой осей, асимметричные состояния подавлены, а фаза 4а (плато намагниченности) лежит в широком диапазоне полей. Для случая направления магнитного поля вдоль жёсткой оси в асимметричных состояниях 3 и 5, а также в фазе Яфета–Киттеля 2а ниже 10 Тл и 5 К, наблюдаются отклонения намагниченности подрешётки хрома от направления поля на угол примерно 3–5°.

На рисунке 5.2, а показаны расчётные зависимости величины намагниченности от температуры при разных значениях приложенного вдоль [001] магнитного поля, а на рисунке 5.2, б — рассчитанные при разных температурах зависимости намагниченности от магнитного поля. Отчётливо виден излом наклона $M(T)$ вблизи температуры перехода в треугольное состояние Яфета–Киттеля при $T_{\text{YK}} \sim 5$ К, а при ~ 25 К намагниченность испытывает максимум, который наблюдается в эксперименте [290], однако при более высокой температуре ≈ 42 К.

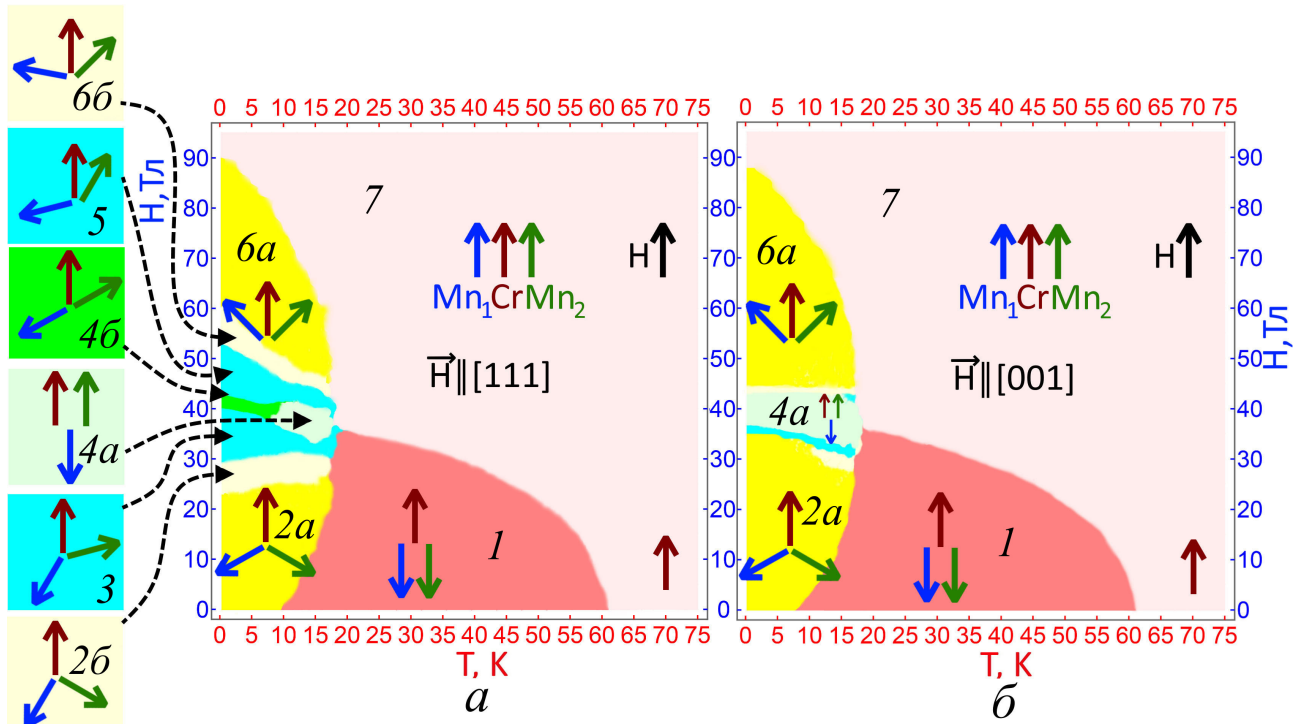


Рисунок 5.1 — Рассчитанные фазовые диаграммы «магнитное поле — температура» MnCr_2S_4 для направления поля вдоль жёсткой оси $[111]$ (а) и вдоль лёгкой оси $[001]$ (б). Взаимная ориентация магнитных моментов подрешёток изображена стрелками: красная — спин Cr (сонаправлена с приложенным полем), синяя — спин Mn_1 , зелёная — спин Mn_2 .

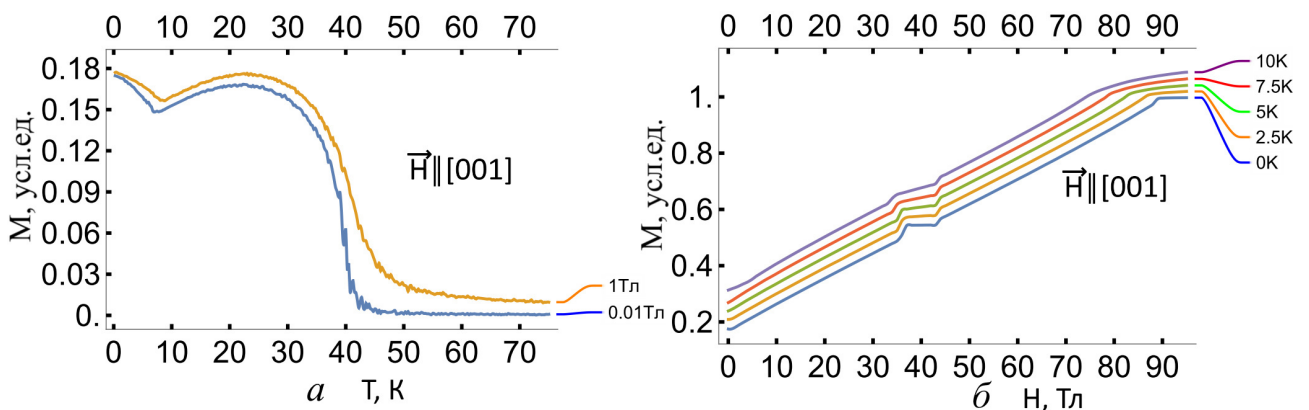


Рисунок 5.2 — Рассчитанные зависимости величины намагниченности MnCr_2S_4 для направления магнитного поля вдоль лёгкой оси $[001]$: от температуры при постоянных полях величиной 0.01 Тл и 1 Тл (а); от величины поля H при постоянных температурах до 10 К (для удобства восприятия графики намагниченности сдвинуты по оси ординат на величину от 0.04 до 0.16 условных единиц) (б).

Результаты моделирования зависимости $M(H)$ при низких температурах подтверждают, что фаза 4a характеризуется плато намагниченности, которое ярко выражено для случая лёгкой оси. Ранее в литературе возникновение плато намагниченности в MnCr_2S_4 было объяснено существованием биквадратного взаимодействия спинов Cr–Mn (результаты исследования для промежуточной оси [110] представлены в работе [286]). Наши результаты свидетельствуют о том, что модель с одноионной анизотропией воспроизводит как плато намагниченности, так и фазовые H – T диаграммы со значительно большим количеством деталей (взаимные направления спинов в различных фазах) по сравнению с моделью с биквадратным взаимодействием. Это, однако, не исключает необходимости учёта и биквадратного взаимодействия.

Намагниченность в фазе плато намагниченности 4a обусловлена полностью насыщенной намагниченностью подрешётки хрома без какого-либо вклада от спинов марганца. Среднее молекулярное поле, создаваемое 12 ближайшими спинами Cr вокруг спина Mn^{2+} (его можно оценить в 43 Тл), компенсируется приложенным полем, что приводит к разделению подрешёток Mn и Cr за счёт подавления антиферромагнитного Cr–Mn взаимодействия. На это указывают ультразвуковые исследования (ультразвук модулирует расстояние Mn–Cr и, соответственно, обменное взаимодействие Mn–Cr за счёт обменной стрикции): при 40 Тл, в середине плато, звуковые волны распространяются почти без диссипации [288].

Проблема формирования основного состояния магнитной системы с плато намагниченности активно исследуется. Она существенна для квантовых фазовых переходов в низкоразмерных системах (антиферромагнетики Гейзенберга на решётке ортогональных димеров, на треугольной решётке и решётке кагоме, различных видах лестниц) при абсолютном нуле температуры в магнитных полях. В случае решёток кагоме плато намагниченности объясняют в терминах кристаллизации огромного многообразия независимых мультимагнетонных состояний, локализованных на шестиугольниках фрустрированной решётки [291]. В этой работе показано, что простая модель с одноионной анизотропией допускает возникновение плато намагниченности.

Электрическая поляризация как функция магнитного поля (рисунок 5.3) рассчитана с использованием феноменологического

взаимодействия (5.1). Основной вклад в электрическую поляризацию дают спин-зависимые электрические дипольные моменты ионов Mn^{2+} , находящихся в нецентросимметричных позициях [183; 292]. Поэтому вкладом подрешётки Cr в электрическую поляризацию можно пренебречь по сравнению со вкладом подрешётки Mn и положить в выражении (5.1) $\vec{M} = \vec{M}_{\text{Mn}}$.

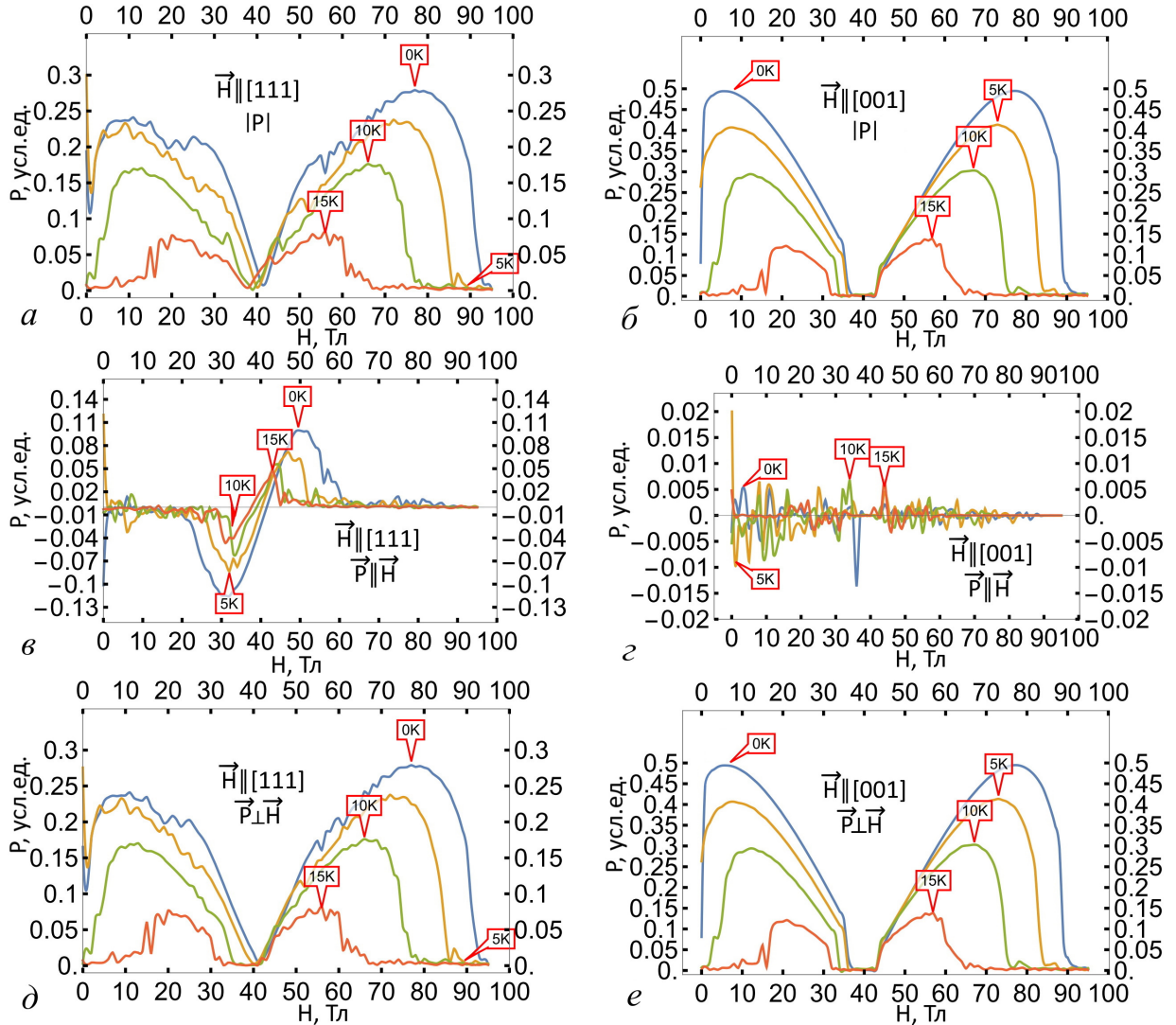


Рисунок 5.3 — Рассчитанные зависимости модуля (а, б), параллельной (в, г) и перпендикулярной (д, е) полю составляющих электрической поляризации MnCr_2S_4 от величины поля H при постоянных температурах для направления магнитного поля вдоль жёсткой $[111]$ (а, в, д) и лёгкой $[001]$ (б, г, е) осей.

Согласно феноменологическому взаимодействию (5.1), максимум на зависимости электрической поляризации от величины магнитного поля возникает при взаимно перпендикулярной ориентации подрешёток Mn_1 и Mn_2 — в фазах Яфета–Киттеля и её обратной (фазы 2 и 6). В фазе 4а

(плато намагниченности — середине фазовой диаграммы) электрическая поляризация спадает до нуля, так как в ней отсутствует намагниченность подрешётки марганца, она упорядочена чисто антиферромагнитно. По отношению к полю поляризация строго перпендикулярна полю в случае его приложения вдоль лёгкой оси, преимущественно перпендикулярна для приложенного поля вдоль промежуточной и жёсткой осей (наблюдается параллельная составляющая в асимметричных состояниях 3 и 5). Наибольшая величина поляризации наблюдается в случае магнитного поля вдоль лёгкой оси.

Резюмируя изложенное, предложенная модель возникновения электрической поляризации при треугольном упорядочении типа Яфета–Киттеля с двумя неколлинеарными субподрешётками в позиции А открывает новый путь поиска мультиферроиков II-го типа в шпинелях. Экспериментально наблюдаемое сложное поведение MnCr_2S_4 в магнитном поле может быть объяснено одноионной магнитной анизотропией [A4; A8; A9]. Рассчитанные при помощи метода Монте-Карло фазовые диаграммы MnCr_2S_4 в координатах «магнитное поле – температура» находятся в качественном согласии с литературными экспериментальными данными.

Таким образом, полученные результаты позволили сформулировать **четвёртое научное положение**.

Магнитное упорядочение типа Яфета–Киттеля с неколлинеарными спинами в подрешётке Mn шпинели MnCr_2S_4 приводит к возникновению электрической поляризации, а сложная фазовая диаграмма этого соединения в координатах «магнитное поле – температура» объясняется учётом одноионной магнитной анизотропии.

Заклучение

В результате проведённых исследований были получены следующие основные результаты и выводы:

1. На основе метода ненапряжённых катион-анионных связей и с использованием метода Монте-Карло разработан подход к моделированию процессов атомного упорядочения в высокоэнтропийных оксидах типа перовскита ABO_3 с произвольным заполнением B -подрешётки атомами различных сортов и при произвольном внешнем давлении.

2. Показано, что катионы в B -подрешётке высокоэнтропийных перовскитов способны формировать упорядоченные структуры типа «каменной соли». Разработанная модель демонстрирует возможность формирования такого порядка в высокоэнтропийных перовскитах, позволяет оценить температуру фазового перехода «порядок-беспорядок» T_{od} , температурное поведение приведённого параметра ячейки и его изменение при фазовом переходе, а также позволяет рассчитать заселённость возникающих подрешёток катионами различного сорта.

3. Установленная зависимость $T_{od} = C\sigma_l^2$, где $C = 1.73 \cdot 10^6$ К позволяет легко оценить температуру фазового перехода атомного упорядочения T_{od} в высокоэнтропийном перовските заданного состава, рассчитав нормированное стандартное отклонение длин катион-анионных связей σ_l атомов в B -подрешётке.

4. Для ряда высокоэнтропийных перовскитов, синтез которых уже описан в литературе, а также для многих перспективных пока ещё не синтезированных составов определены температуры фазовых переходов атомного упорядочения и приведённые параметры решётки, а также предсказаны возможные распределения катионов по кристаллографическим подрешёткам.

5. Разработана программа численного моделирования магнитных фазовых переходов в кристаллах с использованием метода Монте-Карло, имеющая возможность учёта одноионной магнитной анизотропии и биквадратного обмена.

6. Для твёрдых растворов систем $(1 - x)BiFeO_3 - xAFe_{1/2}M_{1/2}O_3$ ($A = Pb, Ba, Ca, Sr$; $M = Nb, Sb$) с помощью теории функционала

плотности рассчитаны параметры обменного взаимодействия, что позволило провести исследование их магнитных свойств. Рассчитаны температуры магнитных фазовых переходов, типы возникающего магнитного порядка с учётом различных характеров распределений атомов по B -подрешётке перовскита.

7. Установлено влияние распределения B -катионов (случайное, кластеризованное, частично либо полностью упорядоченное) на температуры магнитных фазовых переходов в твёрдых растворах систем $(1 - x)\text{BiFeO}_3 - x\text{AFe}_{1/2}\text{M}_{1/2}\text{O}_3$ ($A = \text{Pb}, \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Sr}; M = \text{Nb}, \text{Sb}$).

8. Экспериментально наблюдаемое падение T_N при $x \gtrsim 0.7$ для $(1 - x)\text{BiFeO}_3 - x\text{CaFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$, $(1 - x)\text{BiFeO}_3 - x\text{SrFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ и $(1 - x)\text{BiFeO}_3 - x\text{PbFe}_{1/2}\text{Sb}_{1/2}\text{O}_3$ объяснено изменением локального катионного порядка.

9. Для твёрдых растворов системы $(1 - x)\text{BiFeO}_3 - x\text{PbFe}_{1/2}\text{Sb}_{1/2}\text{O}_3$ построены магнитные фазовые диаграммы для неупорядоченного, частично упорядоченного и полностью упорядоченного распределения катионов Fe^{3+} и Sb^{5+} . В упорядоченном случае обнаружена магнитная морфотропная фазовая граница между магнитным порядком G -типа при $x < 0.7$ и PFS-типа при $x > 0.7$.

10. На примере MnCr_2S_4 установлено, что треугольное ферримагнитное упорядочение Яфета–Киттеля в шпинелях с неколлинеарным спинами в подрешётке A приводит к возникновению электрической поляризации, а сам кристалл становится мультиферроиком II типа.

11. Найден вклад в разложение термодинамического потенциала, ответственный за индуцирование электрической поляризации при рассматриваемом упорядочении Яфета–Киттеля.

12. С использованием метода Монте-Карло для MnCr_2S_4 построены магнитные фазовые диаграммы в координатах «температура–магнитное поле», хорошо согласующиеся с экспериментальными данными.

13. Показано, что одноионная магнитная анизотропия объясняет сложное поведение магнитных свойств MnCr_2S_4 в магнитном поле и, в частности, фазу с плато намагниченности.

Список цитированной литературы

1. *Khomskii, D.* Classifying multiferroics: Mechanisms and effects / D. Khomskii // *Physics*. — 2009. — Vol. 2. — P. 20. — DOI: 10.1103/physics.2.20.
2. Phase transitions in multiferroic BiFeO_3 crystals, thin-layers, and ceramics: enduring potential for a single phase, room-temperature magnetoelectric ‘holy grail’ / A. M. Kadomtseva, Y. F. Popov, A. P. Pyatakov, [et al.] // *Phase Transitions*. — 2006. — DOI: 10.1080/01411590601067235.
3. *Sundaresan, A.* Magnetoelectric and multiferroic properties of spinels / A. Sundaresan, N. V. Ter-Oganessian // *J. Appl. Phys.* — 2021. — Vol. 129, no. 6. — P. 060901. — DOI: 10.1063/5.0035825.
4. On the complexity of spinels: Magnetic, electronic, and polar ground states / V. Tsurkan, H. A. K. V. Nidda, J. Deisenhofer, [et al.] // *Physics Reports*. — 2021. — Vol. 926. — P. 1–86. — DOI: 10.1016/j.physrep.2021.04.002.
5. Magnetic properties of $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$: Mössbauer spectroscopy and first-principles calculations / I. P. Raevski, S. P. Kubrin, S. I. Raevskaya, [et al.] // *Phys. Rev. B*. — 2012. — Vol. 85. — P. 224412. — DOI: 10.1103/PhysRevB.85.224412.
6. Chemical ordering and magnetic phase transitions in multiferroic $\text{BiFeO}_3\text{-AFe}_{1/2}\text{Sb}_{1/2}\text{O}_3$ ($A = \text{Pb, Sr}$) solid solutions fabricated by a high-pressure synthesis / S. Raevskaya, N. Olekhovich, A. Pushkarev, [et al.] // *J. Adv. Dielectr.* — 2022. — Vol. 12, no. 01. — P. 2160011. — DOI: 10.1142/S2010135X21600110.
7. *Salian, A.* Entropy stabilized multicomponent oxides with diverse functionality – a review / A. Salian, S. Mandal // *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* — 2022. — ISSN 1040–8436. — DOI: 10.1080/10408436.2021.1886047.
8. *Vasala, S.* $\text{A}_2\text{B}'\text{B}''\text{O}_6$ perovskites: A review / S. Vasala, M. Karppinen // *Prog. Solid St. Chem.* — 2015. — Vol. 43, no. 1/2. — P. 1–36. — DOI: 10.1016/j.progsolidstchem.2014.08.001.

9. *Mazin, I.* Altermagnetism — a new punch line of fundamental magnetism / I. Mazin, P. Editors. — 2022. — DOI: 10.1103/PhysRevX.12.040002.

10. *Вонсовский, С. В.* Магнетизм: магнитные свойства диа-, пара-, ферро-, антиферро- и ферримагнетиков / С. В. Вонсовский. — Москва : Наука, 1971. — С. 1032. — (Гл. редакция физ.-мат. литературы издательства «Наука»).

11. *Cheong, S.-W.* Magnetic chirality / S.-W. Cheong, X. Xu // npj Quantum Mater. — 2022. — Vol. 7, no. 1. — P. 40. — DOI: 10.1038/s41535-022-00447-5.

12. *Schmid, H.* Multi-ferroic magnetoelectrics / H. Schmid // Ferroelectrics. — 1994. — Vol. 162, no. 1. — P. 317–338. — DOI: 10.1080/00150199408245120.

13. *Aizu, K.* Possible species of ferromagnetic, ferroelectric, and ferroelastic crystals / K. Aizu // Phys. Rev. B. — 1970. — Vol. 2, no. 3. — P. 754. — DOI: 10.1103/PhysRevB.2.754.

14. *Spaldin, N. A.* The toroidal moment in condensed-matter physics and its relation to the magnetoelectric effect* / N. A. Spaldin, M. Fiebig, M. Mostovoy // J. Phys.: Condens. Matter. — 2008. — Vol. 20, no. 43. — P. 434203. — ISSN 0953-8984. — DOI: 10.1088/0953-8984/20/43/434203.

15. *Eerenstein, W.* Multiferroic and magnetoelectric materials / W. Eerenstein, N. D. Mathur, J. F. Scott // Nature. — 2006. — Vol. 442, no. 7104. — P. 759–765. — DOI: 10.1038/nature05023.

16. Стрейнтроника — новое направление микро- и наноэлектроники и науки о материалах / А. А. Бухараев, А. К. Звездин, А. П. Пятаков, Ю. К. Фетисов // УФН. — 2018. — Т. 188, № 12. — С. 1288–1330.

17. *Тер-Оганесян, Н. В.* Теория последовательных фазовых переходов в многоподрешеточных мультиферроиках : специальность 01.04.07 «Физика конденсированного состояния» : диссертация на соискание учёной степени доктора физико-математических наук / Тер-Оганесян Никита Валерьевич. — Ростов-на-Дону : Южный федеральный университет, 2015. — С. 239. — DOI: 10.13140/RG.2.1.4516.6960.

18. Magnetoelectric phase diagrams of orthorhombic $RMnO_3$ ($R = Gd, Tb,$ and Dy) / T. Kimura, G. Lawes, T. Goto, [et al.] // Phys. Rev. B. — 2005. — Vol. 71, no. 22. — P. 224425. — DOI: 10.1103/PhysRevB.71.224425.

19. Cupric oxide as an induced-multiferroic with high- T_C / T. Kimura, Y. Sekio, H. Nakamura, [et al.] // Nature Mater. — 2008. — Vol. 7, no. 4. — P. 291–294. — DOI: 10.1038/nmat2125.

20. *Bertaut, F.* Les manganites de terres rares et d'yttrium: une nouvelle classe de ferroélectriques / F. Bertaut, F. Forrat, P. Fang // Comptes Rendus de l'Académie des Sciences. — 1963. — Vol. 256. — P. 1958–1960.

21. Some properties of ferromagnetoelectric nickel-iodine boracite, $Ni_3B_7O_{13}I$ / E. Ascher, H. Rieder, H. Schmid, H. Stössel // J. Appl. Phys. — 1966. — Vol. 37, no. 3. — P. 1404–1405. — DOI: 10.1063/1.1708493.

22. *Ландау, Л. Д.* Теоретическая физика. Том 8: Электродинамика сплошных сред. Т. 8 / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. — Москва : Гостехиздат, 1957. — С. 532.

23. *Дзялошинский, И. Б.* К вопросу о магнитоэлектрическом эффекте в антиферромагнетиках / И. Б. Дзялошинский // ЖЭТФ. — 1959. — Т. 37, № 3. — С. 881.

24. *Астров, Д. Н.* Магнитоэлектрический эффект в антиферромагнетиках / Д. Н. Астров // ЖЭТФ. — 1960. — Т. 38, № 3. — С. 984.

25. *Folen, V. J.* Anisotropy of the magneto-electric effect in Cr_2O_3 / V. J. Folen, G. T. Rado, E. W. Stalder // Phys. Rev. Lett. — 1961. — Vol. 6, no. 11. — P. 607–608. — DOI: 10.1103/PhysRevLett.6.607.

26. *Попов, Ю. Ф.* Линейный магнитоэлектрический эффект в Cr_2O_3 в сильных магнитных полях / Ю. Ф. Попов, З. А. Казей, А. М. Кадомцева // Письма в ЖЭТФ. — 1992. — Т. 55. — С. 238.

27. Магнитоэлектрический эффект в спин-флоп фазе Cr_2O_3 и проблема определения магнитной структуры / Д. В. Белов, Г. П. Воробьев, А. К. Звездин, А. М. Кадомцева // Письма в ЖЭТФ. — 1993. — Т. 58, № 8. — С. 603.

28. Magnetic control of ferroelectric polarization / T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, [et al.] // Nature. — 2003. — Vol. 426, no. 6962. — P. 55–58. — DOI: 10.1038/nature02018.

29. Electric polarization reversal and memory in a multiferroic material induced by magnetic fields / N. Hur, S. Park, P. A. Sharma, [et al.] // Nature. — 2004. — Vol. 429, no. 6990. — P. 392–395. — DOI: 10.1038/nature02572.

30. A new multiferroic material: MnWO_4 / O. Heyer, N. Hollmann, I. Klassen, [et al.] // J. Phys.: Condens. Matter. — 2006. — Vol. 18, no. 39. — P. L471. — ISSN 0953-8984. — DOI: 10.1088/0953-8984/18/39/L01.

31. Magnetoelectric effect in simple collinear antiferromagnetic spinels / R. Saha, S. Ghara, E. Suard, [et al.] // Phys. Rev. B. — 2016. — Vol. 94, no. 1. — P. 014428. — DOI: 10.1103/PhysRevB.94.014428.

32. *Uchino, K.* Glory of piezoelectric perovskites / K. Uchino // Sci. Technol. Adv. Mater. — 2015. — Vol. 16, no. 4. — P. 046001. — DOI: 10.1088/1468-6996/16/4/046001.

33. Giant piezoelectricity of Sm-doped $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ single crystals / F. Li, M. J. Cabral, B. Xu [и др.] // Science. — 2019. — Т. 364, № 6437. — С. 264–268. — DOI: 10.1126/science.aaw2781.

34. *Shellaiah, M.* Review on Sensing Applications of Perovskite Nanomaterials / M. Shellaiah, K. W. Sun // Chemosensors. — 2020. — Vol. 8, no. 3. — P. 55. — DOI: 10.3390/chemosensors8030055.

35. *Polo-Garzon, F.* Acid-base catalysis over perovskites: a review / F. Polo-Garzon, Z. Wu // J. Mater. Chem. A. — 2018. — Vol. 6, issue 7. — P. 2877–2894. — DOI: 10.1039/C7TA10591F.

36. Synthesis and application of perovskite-based photocatalysts in environmental remediation: A review / H. Wang, Q. Zhang, M. Qiu, B. Hu // J. Molecular Liquids. — 2021. — Vol. 334. — P. 116029. — DOI: 10.1016/j.molliq.2021.116029.

37. Application of Perovskite-Structured Materials in Field-Effect Transistors / T. Wu, W. Pisula, M. Y. A. Rashid, P. Gao // Adv. Electron. Mater. — 2019. — Vol. 5, no. 12. — P. 1900444. — DOI: 10.1002/aelm.201900444.

38. *Gao, P.* Organohalide lead perovskites for photovoltaic applications / P. Gao, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin // Energy Environ. Sci. — 2014. — Vol. 7, issue 8. — P. 2448–2463. — DOI: 10.1039/C4EE00942H.

39. *Vasala, S.* $A_2B'B''O_6$ perovskites: A review / S. Vasala, M. Karppinen // *Progr. Solid State Chem.* — 2015. — Vol. 43, no. 1. — P. 1–36. — DOI: 10.1016/j.progsolidstchem.2014.08.001.

40. *Royen, P.* Das System Wismutoxyd-Eisenoxyd im Bereich von 0 bis 55 mol % Eisenoxyd / P. Royen, K. Swars // *Angew. Chern.* — 1957. — Vol. 69, no. 24. — P. 779. — DOI: 10.1002/ange.19570692407.

41. *Teague, J. R.* Dielectric Hysteresis in Single Crystal BiFeO_3 / J. R. Teague, R. Gerson, W. J. James // *Solid State Commun.* — 1970. — Vol. 8, issue 13. — P. 1073. — DOI: 10.1016/0038-1098(70)90262-0.

42. Temperature dependence of the crystal and magnetic structures of BiFeO_3 / P. Fischer, M. Polomska, I. Sosnowska, M. Szymanski // *J. Phys. C: Solid State Phys.* — 1980. — Vol. 13, no. 10. — P. 1931. — DOI: 10.1088/0022-3719/13/10/012.

43. Critical review: Bismuth ferrite as an emerging visible light active nanostructured photocatalyst / S. Irfan, Z. Zhuanghao, F. Li, [et al.] // *J. Mater. Res. Technol.* — 2019. — Vol. 8, no. 6. — P. 6375–6389. — DOI: 10.1016/j.jmrt.2019.10.004.

44. Ferroelectric BiFeO_3 X-ray and neutron diffraction study / J. M. Moreau, C. Michel, R. Gerson, W. J. James // *J Phys Chem Solids.* — 1971. — Vol. 32, no. 6. — P. 1315–20. — DOI: 10.1016/S0022-3697(71)80189-0.

45. *Megaw, H. D.* Geometrical and structural relations in the rhombohedral perovskites / H. D. Megaw, C. N. W. Darlington // *Acta Cryst. A.* — 1975. — Vol. 31, no. 2. — P. 161. — DOI: 10.1107/S0567739475000332.

46. Ferroelectric-paraelectric transition in BiFeO_3 : crystal structure of the orthorhombic phase / D. C. Arnold, K. S. Knight, F. D. Morrison, P. Lightfoot // *Phys Rev Lett.* — 2009. — Vol. 102. — P. 027602. — DOI: 10.1103/PhysRevLett.102.027602.

47. The β -to- γ Transition in BiFeO_3 : A Powder Neutron Diffraction Study / D. C. Arnold, K. S. Knight, G. Catalan, [et al.] // *Adv Funct Mater.* — 2010. — Vol. 20, no. 13. — P. 2116–2123. — DOI: 10.1002/adfm.201000118.

48. Theoretical investigation of magnetoelectric behavior in BiFeO_3 / P. Ravindran, R. Vidya, A. Kjekshus, [et al.] // *Phys Rev B.* — 2006. — Vol. 74. — P. 224412. — DOI: 10.1103/PhysRevB.74.224412.

49. *Cheong, S. W.* Multiferroics: a magnetic twist for ferroelectricity / S. W. Cheong, M. Mostovoy // *Nat Mater.* — 2007. — Vol. 6, no. 1. — P. 13–20. — DOI: 10.1038/nmat1804.

50. A strain-driven morphotropic phase boundary in BiFeO_3 / R. J. Zeches, M. D. Rossell, J. X. Zhang, [et al.] // *Science.* — 2009. — Vol. 326, no. 5955. — P. 977–980. — DOI: 10.1126/science.1177046.

51. *Kiselev, S. V.* Detection of Magnetic Order in Ferroelectric BiFeO_3 by Neutron Diffraction / S. V. Kiselev, R. P. Ozerov, G. S. Zhdanov // *Sov Phys Dokl.* — 1963. — Vol. 7. — P. 742.

52. *Sosnowska, I.* Spiral magnetic ordering in bismuth ferrite / I. Sosnowska, T. Pterlin-Neumaier, E. Steichele // *J Phys C.* — 1982. — Vol. 15. — P. 4835. — DOI: 10.1088/0022-3719/15/23/020.

53. *Sosnowska, I.* Origin of the long period magnetic ordering in BiFeO_3 / I. Sosnowska, A. K. Zvezdin // *J. Magn. Magn. Mater.* — 1995. — Vol. 140. — P. 167–168. — DOI: 10.1016/0304-8853(94)01120-6.

54. Discovery of the linear magnetoelectric effect in magnetic ferroelectric BiFeO_3 in a strong magnetic field / Y. F. Popov, A. M. Kadomtseva, G. P. Vorob'ev, A. K. Zvezdin // *Ferroelectrics.* — 1994. — Vol. 162, no. 1. — P. 135–140. — DOI: 10.1080/00150199408245098.

55. Влияние электрического поля на магнитные переходы "несоразмерная - соразмерная фаза" в мультиферроике типа BiFeO_3 / А. Г. Жданов, А. К. Звездин, А. П. Пятаков [и др.] // *Физика Твёрдого Тела.* — 2006. — Т. 48, № 1. — С. 83–89.

56. Robust Polarization and Strain Behavior of Sm-Modified BiFeO_3 Piezoelectric Ceramics / J. Walker, B. Budic, P. Bryant, [et al.] // *IEEE T Ultrason Ferr.* — 2015. — Vol. 62, no. 1. — P. 83–87. — DOI: 10.1109/TUFFC.2014.006663.

57. Preparation and multi-properties of insulated single-phase BiFeO_3 ceramics / G. L. Yuan, S. W. Or, Y. P. Wang, [et al.] // *Solid State Commun.* — 2006. — Vol. 138, no. 2. — P. 76–81. — DOI: 10.1016/j.ssc.2006.02.005.

58. *Yuan, G. L.* Multiferroicity in polarized single-phase $\text{Bi}_{0.875}\text{Sm}_{0.125}\text{FeO}_3$ ceramics / G. L. Yuan, S. W. Or // *J Appl Phys.* — 2006. — Vol. 100, no. 2. — P. 024109. — DOI: 10.1063/1.2220642.

59. Structure, ferroelectric and piezoelectric properties of multiferroic $\text{Bi}_{0.875}\text{Sm}_{0.125}\text{FeO}_3$ ceramics / X. Chen, J. Wang, G. Yuan, [et al.] // *J Alloys Compd.* — 2012. — Vol. 541. — P. 173–176. — DOI: 10.1016/j.jallcom.2012.06.094.

60. Multiferroic properties of $\text{Bi}_{1-x}\text{Dy}_x\text{FeO}_3$ ($x=0-0.2$) ceramics at various temperatures / C. Sun, Y. Wang, Y. Yang, [et al.] // *Mater Lett.* — 2012. — Vol. 72. — P. 160–163. — DOI: 10.1016/j.matlet.2011.12.119.

61. Multiferroic properties of single-phase $\text{Bi}_{0.85}\text{La}_{0.15}\text{FeO}_3$ lead-free ceramics / G. L. Yuan, K. Z. Baba-Kishi, J. M. Liu, [et al.] // *J. Am. Ceram. Soc.* — 2006. — Vol. 89, no. 10. — P. 3136–3139. — DOI: 10.1111/j.1551-2916.2006.01186.x.

62. Studies of rare-earth doped BiFeO_3 ceramics / Y. Yao, W. Liu, Y. Chan, [et al.] // *Int J Appl Ceram Technol.* — 2011. — Vol. 8, no. 5. — P. 1246–1253. — DOI: 10.1111/j.1744-7402.2010.02577.x.

63. Enhanced multiferroic properties of single-phase BiFeO_3 bulk ceramics by Ho doping / N. Jeon, D. Rout, I. W. Kim, S. J. L. Kang // *Appl Phys Lett.* — 2011. — Vol. 98, no. 7. — P. 072901. — DOI: 10.1063/1.3552682.

64. $\text{Bi}_{1-x}\text{R}_x\text{FeO}_3$ (R = rare earth): a family of novel magnetoelectrics / Z. V. Gabbasova, M. D. Kuz'min, A. K. Zvezdin, [et al.] // *Physics Letters A.* — 1991. — Vol. 158, no. 9. — P. 491–498. — DOI: 10.1016/0375-9601(91)90467-M.

65. *Покатилов, В. С.* Локальные состояния ионов железа в мультиферроиках $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ / В. С. Покатилов, В. В. Покатилов, А. С. Сигов // *Физика твердого тела.* — 2009. — Т. 51. — С. 518–524.

66. Концентрационный переход спин-модулированной структуры в однородное антиферромагнитное состояние в системе $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ по данным ЯМР на ядрах ^{57}Fe / А. В. Залесский, А. А. Фролов, Т. А. Химич, А. А. Буш // *Физика твердого тела.* — 2003. — Т. 45. — С. 134–138.

67. Displacive phase transitions and magnetic structures in Nd-substituted BiFeO_3 / I. Levin, M. G. Tucker, H. Wu, [et al.] // *Chem Mater.* — 2011. — Vol. 23, no. 8. — P. 2166–2175. — DOI: 10.1021/cm1036925.

68. Universal Behavior and Electric-Field-Induced Structural Transition in Rare-Earth-Substituted BiFeO₃ / D. Kan, L. Pálová, V. Anbusathaiah, [et al.] // Adv Func Mater. — 2010. — Vol. 20, no. 7. — P. 1108–1115. — DOI: 10.1002/adfm.200902017.

69. Phase Transitions, Magnetic and Piezoelectric Properties of Rare-Earth-Substituted BiFeO₃ Ceramics / I. O. Troyanchuk, D. V. Karpinsky, M. V. Bushinsky, [et al.] // J Am Ceram Soc. — 2011. — Vol. 94, no. 12. — P. 4502–4506. — DOI: 10.1111/j.1551-2916.2011.04780.x.

70. Evolution of crystal structure and ferroic properties of La-doped BiFeO₃ ceramics near the rhombohedral-orthorhombic phase boundary / D. V. Karpinsky, I. O. Troyanchuk, M. Tovar, [et al.] // J Alloy Compd. — 2013. — Vol. 555. — P. 101–107. — DOI: 10.1016/j.jallcom.2012.12.055.

71. Temperature and Composition-Induced Structural Transitions in Bi_{1-x}La(Pr)_xFeO₃ Ceramics / D. V. Karpinsky, I. O. Troyanchuk, M. Tovar, [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. — 2014. — Vol. 97, no. 8. — P. 2631–2638. — DOI: 10.1111/jace.12978.

72. Combinatorial discovery of a lead-free morphotropic phase boundary in a thin-film piezoelectric perovskite / S. Fujino, M. Murakami, V. Anbusathaiah, [et al.] // Appl. Phys. Lett. — 2008. — Vol. 92, no. 20. — P. 202904. — DOI: 10.1063/1.2931706.

73. Условия реализации полярного слабоферромагнитного состояния в мультиферроиках типа BiFeO₃ / И. О. Троянчук, М. В. Бушинский, Н. В. Терешко, М. И. Ковецкая // Письма в ЖЭТФ. — 2011. — Т. 93. — С. 570. — DOI: 10.1134/S0021364011090141.

74. *Pradhan, S. K.* Influence of iron deficiency on electric and magnetic behavior of Ho doped BiFeO₃ electroceramic / S. K. Pradhan // J Mater Sci. — 2013. — Vol. 24, no. 5. — P. 1720–1726. — DOI: 10.1007/s10854-012-1003-3.

75. *Kumar, M.* Study of room temperature magnetoelectric coupling in Ti substituted bismuth ferrite system / M. Kumar, K. L. Yadav // J Appl Phys. — 2006. — Vol. 100. — P. 74111. — DOI: 10.1063/1.2349491.

76. The magnetic properties of Bi(Fe_{0.95}Co_{0.05})O₃ ceramics / Q. Xu, H. Zai, D. Wu, [et al.] // Appl Phys Lett. — 2009. — Vol. 95, no. 11. — P. 112510. — DOI: 10.1063/1.3233944.

77. *Kumar, M.* Rapid liquid phase sintered Mn doped BiFeO₃ ceramics with enhanced polarization and weak magnetization / M. Kumar, K. L. Yadav // Appl Phys Lett. — 2007. — Vol. 91, no. 24. — P. 242901. — DOI: 10.1063/1.2816118.

78. *Kumar, M.* Magnetic field induced phase transition in multiferroic BiFe_{1-x}Ti_xO₃ ceramics prepared by rapid liquid phase sintering / M. Kumar, K. L. Yadav // Appl Phys Lett. — 2007. — Vol. 91, no. 11. — P. 112911. — DOI: 10.1063/1.2784179.

79. Enhancement of magnetic and electrical properties in Sc substituted BiFeO₃ multiferroic / T. D. Rao, A. Kumari, M. K. Niranjana, S. Asthana // Phys B Condensed Matter. — 2014. — Vol. 448. — P. 267–272. — DOI: 10.1016/j.physb.2014.03.055.

80. Dielectric and magnetic properties in Ta-substituted BiFeO₃ ceramics / Y. K. Jun, S. B. Lee, M. Kim, S. Hong // J Mater Res. — 2007. — Vol. 22, no. 12. — P. 3397–3403. — DOI: 10.1557/JMR.2007.0421.

81. Effects of Nb-doping on electric and magnetic properties in multi-ferroic BiFeO₃ ceramics / Y. K. Jun, W. T. Moon, C. M. Chang, [et al.] // Solid State Commun. — 2005. — Vol. 135, no. 1/2. — P. 133–137. — DOI: 10.1016/j.ssc.2005.03.038.

82. *Singh, H.* Effect of Nb substitution on the structural, dielectric and magnetic properties of multiferroic BiFe_{1-x}Nb_xO₃ ceramics / H. Singh, K. L. Yadav // Mater Chem Phys. — 2012. — Vol. 132, no. 1. — P. 17–21. — DOI: 10.1016/j.matchemphys.2011.08.058.

83. The magnetic properties of BiFeO₃ and Bi(Fe_{0.95}Zn_{0.05})O₃ / Q. Xu, H. Zai, D. Wu, [et al.] // J Alloys Compd. — 2009. — Vol. 485, no. 1/2. — P. 13–16. — DOI: 10.1016/j.jallcom.2009.05.129.

84. High ferromagnetic transition temperature in multiferroic BiFe_{0.95}Ni_{0.05}O₃ compound / Y. J. Yoo, J. S. Hwang, Y. P. Lee, [et al.] // J Appl Phys. — 2013. — Vol. 114, no. 16. — P. 163902. — DOI: 10.1063/1.4826623.

85. Structure and Magnetic Properties of BiFe_{1-x}Co_xO₃ and Bi_{0.9}Sm_{0.1}Fe_{1-x}Co_xO₃ / M. Kubota, K. Oka, H. Yabuta, [et al.] // Inorg Chem. — 2013. — Vol. 52, no. 18. — P. 10698–10704. — DOI: 10.1021/ic402041p.

86. Исследование мультиферроиков $\text{BiFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($x = 0-0.20$) методом эффекта Мессбауэра / В. С. Покатилов, В. С. Русаков, А. С. Сигов, А. А. Белик // Физика твердого тела. — 2017. — Т. 59, № 8. — С. 1536–1541. — DOI: 10.21883/FTT.2017.08.44754.438.

87. Слабый ферромагнетизм в мультиферроиках на основе BiFeO_3 / И. О. Троянчук, М. В. Бушинский, А. Н. Чобот [и др.] // Письма в ЖЭТФ. — 2009. — Т. 89, № 4. — С. 204. — DOI: 10.1134/S0021364009040043.

88. Enhanced polarization and magnetization in multiferroic $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{SrTiO}_3$ solid solution / Z. Z. Ma, Z. M. Tian, J. Q. Li, [et al.] // Solid State Sci. — 2011. — Vol. 13, no. 12. — P. 2196–200. — DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2011.10.008.

89. *Ma, Y.* Enhanced multiferroic characteristics in NaNbO_3 -modified BiFeO_3 ceramics / Y. Ma, X. M. Chen // J Appl Phys. — 2009. — Vol. 105, no. 5. — P. 054107. — DOI: 10.1063/1.3081648.

90. Ferroelectric and leakage current behaviors of $\text{BiFeO}_3\text{-Bi}(\text{Zn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ ceramics / J. H. Cho, T. K. Song, L. Wang, [et al.] // J Appl Phys. — 2009. — Vol. 105, no. 6. — P. 061640. — DOI: 10.1063/1.3081963.

91. Structure-property relationship of GdCrO_3 -modified BiFeO_3 ceramics / X. Zhang, Y. Sui, X. Wang, R. Xie // J Alloy Compd. — 2014. — Vol. 610. — P. 382–387. — DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.05.050.

92. Magnetic, dielectric and magnetoelectric properties of $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-Bi}_{0.85}\text{La}_{0.15}\text{FeO}_3$ multiferroic composites / H. L. Mo, D. M. Jiang, C. M. Wang, [et al.] // J Alloy Compd. — 2013. — Vol. 579. — P. 187–191. — DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.06.058.

93. Room temperature multiferroic properties of single-phase $(\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1})\text{FeO}_3 - \text{Ba}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ solid solution ceramics / H. Paik, H. Hwang, K. No, [et al.] // Appl Phys Lett. — 2007. — Vol. 90, no. 4. — P. 042908. — DOI: 10.1063/1.2434182.

94. Structure characterization of $\text{BiFeO}_3\text{-SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ceramics by mechanical activation / H. Gu, T. Zhang, W. Cao, [et al.] // Mater Sci Eng B. — 2003. — Vol. 99, no. 1. — P. 116–120. — DOI: 10.1016/S0921-5107(02)00432-4.

95. Multiferroic properties of $\text{BiFeO}_3\text{-(K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ ceramics / J. Bennett, A. J. Bell, T. J. Stevenson, [et al.] // *Mater Lett.* — 2013. — Vol. 94. — P. 172–175. — DOI: 10.1016/j.matlet.2012.12.053.

96. Crystal structure and multiferroic properties of $\text{BiFeO}_3\text{-Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ solid solution ceramics prepared by Pechini method / S. X. Huo, S. L. Yuan, Y. Qiu, [et al.] // *Mater Lett.* — 2012. — Vol. 68. — P. 8–10. — DOI: 10.1016/j.matlet.2011.09.081.

97. Investigation on $\text{CuCa}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ modified BiFeO_3 -Based perovskite ceramics / B. Wang, L. Gong, S. Wang, [et al.] // *Int J Appl Ceram Technol.* — 2015. — Vol. 12, no. 1. — P. 157–62. — DOI: 10.1111/ijac.12138.

98. Multiferroic and magnetoelectric properties of $\text{BiFeO}_3\text{-YCrO}_3$ ceramics at the rhombohedral-orthorhombic phase boundary / X. Zhang, X. Zeng, J. Dou, [et al.] // *Mater Lett.* — 2015. — Vol. 141. — P. 168–171. — DOI: 10.1016/j.matlet.2014.11.060.

99. Enhanced multiferroic properties and tunable magnetic behavior in multiferroic $\text{BiFeO}_3\text{-Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ solid solutions / Z. M. Tian, Y. S. Zhang, S. L. Yuan, [et al.] // *Mater Sci Eng B.* — 2012. — Vol. 177, no. 1. — P. 74–78. — DOI: 10.1016/j.mseb.2011.07.012.

100. Investigation of the magnetoelectric $(\text{ME})_H$ effect in solid solutions of the systems $\text{BiFeO}_3\text{-BaTiO}_3$ and $\text{BiFeO}_3\text{-PbTiO}_3$ / I. H. Ismailzade, R. M. Ismailov, A. I. Alekberov, F. M. Salaev // *Phys Stat Solid A.* — 1981. — Vol. 68, no. 1. — P. K81–K85. — DOI: 10.1002/pssa.2210680160.

101. Spontaneous magnetic moment in $\text{BiFeO}_3\text{-BaTiO}_3$ solid solutions at low temperatures / M. M. Kumar, S. Srinath, G. S. Kumar, S. V. Suryanarayana // *J Magn Magn Mater.* — 1998. — Vol. 188, no. 1/2. — P. 203–212. — DOI: 10.1016/S0304-8853(98)00167-X.

102. *Kumar, M. M.* Structure property relations in $\text{BiFeO}_3/\text{BaTiO}_3$ solid solutions / M. M. Kumar, A. Srinivas, S. V. Suryanarayana // *J Appl Phys.* — 2000. — Vol. 87. — P. 855–862. — DOI: 10.1063/1.371953.

103. *Leontsev, S. O.* Dielectric and piezoelectric properties in Mn-modified $(1-x)\text{BiFeO}_3\text{-xBaTiO}_3$ ceramics / S. O. Leontsev, R. E. Eitel // *J Am Ceram Soc.* — 2009. — Vol. 92, no. 12. — P. 2957–2961. — DOI: 10.1111/j.1551-2916.2009.03313.x.

104. Structural, ferroelectric and piezoelectric properties of Mn-modified BiFeO₃-BaTiO₃ high-temperature ceramics / Z. Cen, C. Zhou, H. Yang, [et al.] // J Mater Sci. — 2013. — Vol. 24, no. 10. — P. 3952–3957. — DOI: 10.1007/s10854-013-1346-4.

105. *Leontsev, S. O.* Origin and magnitude of the large piezoelectric response in the lead-free (1 - x)BiFeO₃- x BaTiO₃ solid solution / S. O. Leontsev, R. E. Eitel // J Mater Res. — 2011. — Vol. 26, no. 1. — P. 9–17. — DOI: 10.1557/jmr.2010.44.

106. Ferroelectric and ferromagnetic properties of Mn-doped 0.7BiFeO₃-0.3BaTiO₃ solid solution / X. H. Liu, Z. Xu, S. B. Qu, [et al.] // Ceram Int. — 2008. — Vol. 34, no. 4. — P. 797–801. — DOI: 10.1016/j.ceramint.2007.09.029.

107. Unusual relaxor-normal ferroelectric crossover in Cu-doped BiFeO₃-BaTiO₃ ceramics / L. Cao, C. R. Zhou, Q. L. Fan, [et al.] // J Mater Sci. — 2015. — Vol. 26, no. 6. — P. 3610–3614. — DOI: 10.1007/s10854-015-2875-9.

108. *Bhattacharjee, S.* Stability of the various crystallographic phases of the multiferroic (1 - x)BiFeO₃- x PbTiO₃ system as a function of composition and temperature / S. Bhattacharjee, D. Pandey // J Appl Phys. — 2010. — Vol. 107, no. 12. — P. 124112. — DOI: 10.1063/1.3437396.

109. *Bhattacharjee, S.* Morphotropic phase boundary in (1 - x)BiFeO₃- x PbTiO₃: phase coexistence region and unusually large tetragonality / S. Bhattacharjee, S. Tripathi, D. Pandey // Appl Phys Lett. — 2007. — Vol. 91, no. 4. — P. 042903. — DOI: 10.1063/1.2766657.

110. Crystal and domain structure of the BiFeO₃-PbTiO₃ solid solution / D. I. Woodward, I. M. Reaney, R. E. Eitel, C. A. Randall // J Appl Phys. — 2003. — Vol. 94. — P. 3313–3318. — DOI: 10.1063/1.1595726.

111. Very high remnant polarization and phase-change electromechanical response of BiFeO₃-PbTiO₃ at the multiferroic morphotropic phase boundary / H. Amorín, C. Correas, P. Ramos, [et al.] // Appl Phys Lett. — 2012. — Vol. 101, no. 17. — P. 172908. — DOI: 10.1063/1.4764537.

112. *Cheng, J. R.* Effects of La substituent on ferroelectric rhombohedral/tetragonal morphotropic phase boundary in $(1-x)(\text{Bi,Lu})(\text{Ga}_{0.05}\text{Fe}_{0.95})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ piezoelectric ceramic / J. R. Cheng, L. E. Cross // J Appl Phys. — 2003. — Vol. 94, no. 8. — P. 5188–5192. — DOI: 10.1063/1.1610802.

113. Complete phase diagram of the $\text{PbTiO}_3\text{-BiFeO}_3$ system / S. A. Fedulov, P. B. Ladyzhinskii, I. L. Pyatigorskaya, Y. N. Venevtsev // Sov Phys Solid State. — 1964. — Vol. 6, no. 2. — P. 375–378.

114. *Zhu, W. M.* Structural and magnetic characterization of multiferroic $(\text{BiFeO}_3)_{1-x}(\text{PbTiO}_3)_x$ solid solutions / W. M. Zhu, H. Y. Guo, Z. G. Ye // Phys Rev B. — 2008. — Vol. 78, no. 1. — P. 014401. — DOI: 10.1103/PhysRevB.78.014401.

115. Magnetoelectric coupling in ferroelectromagnet $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ single crystals / Y. Yang, J.-M. Liu, H. B. Huang, [et al.] // Phys. Rev. B. — 2004. — Vol. 70, no. 13. — P. 132101. — DOI: 10.1103/PhysRevB.70.132101.

116. *Catalan, G.* Physics and applications of bismuth ferrite / G. Catalan, J. F. Scott // Adv. Mater. — 2009. — Vol. 21, no. 24. — P. 2463–2485. — DOI: 10.1002/adma.200802849.

117. *Rayevsky, I. P.* Electric and magnetic properties of $\text{PbFe}_{1/2}\text{Sb}_{1/2}\text{O}_3$ / I. P. Rayevsky, V. I. Sokolov, S. Y. Stefanovich // J Phys Condens Matter. — 2011. — Vol. 23, no. 4. — P. 045901.

118. Coexistence of antiferromagnetic and spin cluster glass order in the magnetoelectric relaxor multiferroic $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ / W. Kleemann, V. V. Shvartsman, P. Borisov, A. Kania // Phys. Rev. Lett. — 2010. — Vol. 105. — P. 257202. — DOI: 10.1103/PhysRevLett.105.257202.

119. Evidence for monoclinic crystal structure and negative thermal expansion below magnetic transition temperature in $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ / S. P. Singh, D. Pandey, S. Yoon, [et al.] // Appl. Phys. Lett. — 2007. — Vol. 90, no. 24. — P. 242915. — DOI: 10.1063/1.2748856.

120. Микроэлектроннографическое и рентгенографическое исследования атомных смещений в сегнетомагнетике $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ / Г. Л. Платонов, Л. А. Дробышев, Ю. Я. Томашпольский, Ю. Н. Венивцев // Кристаллография. — 1969. — Т. 14, № 5. — С. 800–803.

121. *Ehses, K. H.* Die Hochtemperaturphasen umwandlungen von $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ / K. H. Ehse, H. Schmid // Zeitschrift für Kristallographie. — 1983. — Vol. 162. — P. 64–66.

122. Investigation of the structure of the relaxor ferroelectric $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ by neutron powder diffraction / A. Ivanov, R. Tellgren, H. Rundlof, [et al.] // J. Phys.: Condens. Matter. — 2000. — Vol. 12. — P. 2393–2400. — DOI: 10.1088/0953-8984/12/11/305.

123. *Pavlenko, A. V.* Invar effect in $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ ceramics / A. V. Pavlenko, L. A. Shilkina, L. A. Reznichenko // Crystallography Reports. — 2012. — Vol. 57. — P. 118–123.

124. Phase transitions in disordered lead iron niobate: X-ray and synchrotron radiation diffraction experiments / W. Bonny, M. Bonin, P. Sciau, [et al.] // Solid State Communications. — 1997. — Vol. 102, no. 5. — P. 347–352. — DOI: 10.1016/S0038-1098(97)00022-7.

125. *Mabud, S. A.* X-ray and Neutron Diffraction Studies of Lead Iron Niobate Ceramics and Single Crystals / S. A. Mabud // Phase Transitions. — 1984. — Vol. 4. — P. 183–200. — DOI: 10.1080/01411598408218594.

126. *Brunskill, I. H.* The characterization of high-temperature solution-grown crystals of $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ / I. H. Brunskill, H. Schmid, P. Tissot // Ferroelectrics. — 1981. — Vol. 37. — P. 547–550. — DOI: 10.1080/00150198108223482.

127. *Lampis, N.* Rietveld refinements of the paraelectric and ferroelectric structures of $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$ / N. Lampis, P. Sciau, A. Lehmann // J. Phys. Condens. Matter. — 1999. — Vol. 11. — P. 3489–3500. — DOI: 10.1088/0953-8984/11/17/307.

128. *Smolenskii, G. A.* Communications Nr. 71 de Colloque International de Magnetism de Grenoble (France), 2–6 Juillet / G. A. Smolenskii, V. A. Ioffe // Proceedings of the International Colloquium on Magnetism. — Grenoble, France, 1958. — P. 71.

129. *Bokov, V.* Ferroelectric Antiferromagnetics / V. Bokov, I. Myl'nikova, G. Smolenskii // JETP. — 1962. — Vol. 15. — P. 447–449.

130. Characterisation of some magnetic and magnetoelectric properties of ferroelectric $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ / B. Howes, M. Pelizzone, P. Fischer, [et al.] // *Ferroelectrics*. — 1984. — Vol. 54, no. 1. — P. 317–320. — DOI: 10.1080/00150198408215879.

131. *Momma, K.* VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data / K. Momma, F. Izumi // *J. Appl. Crystallogr.* — 2011. — Dec. — Vol. 44, no. 6. — P. 1272–1276. — ISSN 0021-8898. — DOI: 10.1107/S0021889811038970.

132. Synthesis and crystal structure of the ordered perovskite $\text{Pb}_2\text{FeSbO}_6$ / S. V. Misjul, M. S. Molokee, N. M. Olekhovich, [et al.] // *J. Siberian Fed. Univ. Math. Phys.* — 2013. — Vol. 6, no. 2. — P. 227–236.

133. Influence of epitaxial strain on clustering of iron in $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ thin films / S. Prosandeev, I. Raevski, S. Raevskaya, H. Chen // *Phys. Rev. B*. — 2015. — Vol. 92, no. 22. — P. 220419. — DOI: 10.1103/PhysRevB.92.220419.

134. Spin-lattice coupling in multiferroic $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ thin films / W. Peng, N. Lemée, M. Karkut, [et al.] // *Applied Physics Letters*. — 2009. — Vol. 94, no. 1. — DOI: 10.1063/1.3067872.

135. Dielectric and Mossbauer studies of $\text{PbFe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ multiferroic ceramics sintered from mechanoactivated powders / A. Gusev, S. Raevskaya, V. Titov, [et al.] // *Ferroelectrics*. — 2015. — Vol. 475, no. 1. — P. 41–51. — DOI: 10.1080/00150193.2015.995007.

136. Ferroic transitions in the multiferroic $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ system and its phase diagram / S. P. Singh, S. M. Yusuf, S. Yoon, [et al.] // *Acta Mater.* — 2010. — Vol. 58. — P. 5381–5392. — DOI: 10.1016/j.actamat.2010.06.014.

137. Structural, dielectric and Mössbauer studies of $\text{PbFe}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{O}_3$ ceramics with differing degree of compositional ordering / I. P. Raevski, A. V. Pushkarev, S. I. Raevskaya, [et al.] // *Ferroelectrics*. — 2016. — Vol. 501, no. 1. — P. 154–164. — DOI: 10.1080/00150193.2016.1204196.

138. Magnetic susceptibility of multiferroics and chemical ordering / M. Maryško, V. V. Laguta, I. P. Raevski, [et al.] // *AIP Advances*. — 2017. — Vol. 7, no. 5. — DOI: 10.1063/1.4973601.

139. Superspin glass phase and hierarchy of interactions in multiferroic $\text{PbFe}_{1/2}\text{Sb}_{1/2}\text{O}_3$: an analog of ferroelectric relaxors? / V. Laguta, V. Stephanovich, M. Savinov, [et al.] // *New J. Phys.* — 2014. — Vol. 16, no. 11. — P. 113041. — DOI: 10.1088/1367-2630/16/11/113041.

140. High dielectric permittivity in $\text{AFe}_{1/2}\text{B}_{1/2}\text{O}_3$ nonferroelectric perovskite ceramics (A=Ba, Sr, Ca; B=Nb, Ta, Sb) / I. Raevski, S. Prosandeev, A. Bogatin, [et al.] // *J. Appl. Phys.* — 2003. — Vol. 93. — P. 4130–4136. — DOI: 10.1063/1.1558205.

141. Variable-range-hopping conductivity in high- k $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ ceramics / S. Ke, P. Lin, H. Fan, [et al.] // *J. Appl. Phys.* — 2013. — Vol. 114. — P. 104106. — DOI: 10.1063/1.4821042.

142. *Saha, S.* Structural and dielectric studies of $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ / S. Saha, T. Sinha // *J. Phys. Condens. Matter.* — 2002. — Vol. 14. — P. 249. — DOI: 10.1088/0953-8984/14/2/311.

143. Investigation of magnetic frustration in A_2FeMO_6 (A = Ca, Sr, Ba; M = Nb, Ta, Sb) by magnetometry and mössbauer spectroscopy / P. Battle, T. Gibb, A. Herod, [et al.] // *J. Mater. Chem.* — 1995. — Vol. 5. — P. 865–870. — DOI: 10.1039/jm9950500865.

144. Magnetic susceptibilities and Mössbauer spectra of perovskites A_2FeNbO_6 (A = Sr, Ba) / K. Tezuka, K. Henmi, Y. Hinatsu, N. Masaki // *J. Solid State Chem.* — 2000. — Vol. 154. — P. 591–597. — DOI: 10.1006/jssc.2000.8900.

145. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys / B. Cantor, I. T. H. Chang, P. Knight, A. J. B. Vincent // *Mater. Sci. Eng. A.* — 2004. — Vol. 375–377. — P. 213–218. — DOI: 10.1016/j.msea.2003.10.257.

146. The emergent field of high entropy oxides: Design, prospects, challenges, and opportunities for tailoring material properties / B. L. Musicó, D. Gilbert, T. Z. Ward, [et al.] // *APL Materials.* — 2020. — Vol. 8, no. 4. — P. 040912. — DOI: 10.1063/5.0003149.

147. A high-entropy metal oxide as chemical anchor of polysulfide for lithium-sulfur batteries / Y. Zheng, Y. Yi, M. Fan, [et al.] // *Energy Storage Mater.* — 2019. — Vol. 23. — P. 678–683. — ISSN 2405-8297. — DOI: 10.1016/j.ensm.2019.02.030.

148. High-entropy alloys: basic concepts / B. S. Murty, J. W. Yeh, S. Ranganathan, P. P. Bhattacharjee // High-Entropy Alloys (Second Edition) / ed. by B. Murty, J. Yeh, S. Ranganathan, P. Bhattacharjee. — Elsevier, 2019. — P. 13–30. — ISBN 978-0-12-816067-1. — DOI: 10.1016/B978-0-12-816067-1.00002-3.

149. High-Entropy Oxides: Fundamental Aspects and Electrochemical Properties / A. Sarkar, Q. Wang, A. Schiele, [et al.] // Adv. Mater. — 2019. — Vol. 31, no. 26. — P. 1806236. — DOI: 10.1002/adma.201806236.

150. Room temperature lithium superionic conductivity in high entropy oxides / D. Bérardan, S. Franger, A. K. Meena, N. Dragoe // J. Mater. Chem. A. — 2016. — Vol. 4, no. 24. — P. 9536–9541. — ISSN 2050-7488. — DOI: 10.1039/C6TA03249D.

151. Colossal dielectric constant in high entropy oxides / D. Bérardan, S. Franger, D. Dragoe, [et al.] // Phys. Status Solidi RRL. — 2016. — Vol. 10, no. 4. — P. 328–333. — ISSN 1862-6270. — DOI: 10.1002/pssr.201600043.

152. Charge-Induced Disorder Controls the Thermal Conductivity of Entropy-Stabilized Oxides / J. L. Braun, C. M. Rost, M. Lim, [et al.] // Adv. Mater. — 2018. — Vol. 30, no. 51. — P. 1805004. — ISSN 1521-4095. — DOI: 10.1002/adma.201805004.

153. Entropy-stabilized metal oxide solid solutions as CO oxidation catalysts with high-temperature stability / H. Chen, J. Fu, P. Zhang, [et al.] // J. Mater. Chem. A. — 2018. — Vol. 6, no. 24. — P. 11129–11133. — ISSN 2050-7488. — DOI: 10.1039/C8TA01772G.

154. Microstructural evolution and mechanical properties of (Mg,Co,Ni,Cu,Zn)O high-entropy ceramics / W. Hong, F. Chen, Q. Shen, [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. — 2018. — Vol. 102, no. 4. — P. 2228–2237. — ISSN 1551-2916. — DOI: 10.1111/jace.16075.

155. Facile synthesis and ferrimagnetic property of spinel (CoCrFeMnNi)₃O₄ high-entropy oxide nanocrystalline powder / A. Mao, F. Quan, H.-Z. Xiang, [et al.] // J. Mol. Struct. — 2019. — Vol. 1194. — P. 11–18. — ISSN 0022-2860. — DOI: 10.1016/j.molstruc.2019.05.073.

156. Solution combustion synthesis and magnetic property of rock-salt $(\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{O}$ high-entropy oxide nanocrystalline powder / A. Mao, H.-Z. Xiang, Z.-G. Zhang [и др.] // *J. Magn. Mater.* — 2019. — АБГ. — Т. 484. — С. 245–252. — ISSN 0304-8853. — DOI: 10.1016/j.jmmm.2019.04.023.

157. High-entropy oxides: An emerging prospect for magnetic rare-earth transition metal perovskites / R. Witte, A. Sarkar, R. Kruk, [et al.] // *Phys. Rev. Mater.* — 2019. — Vol. 3, no. 3. — P. 034406. — DOI: 10.1103/PhysRevMaterials.3.034406.

158. *Tsubota, H.* Recent Advances in High-Entropy Oxides for Photocatalytic Applications / H. Tsubota, A. Jitianu, G. Kawamura // *ACS Mater. Lett.* — 2025. — Vol. 7, no. 3. — P. 1042–1056. — DOI: 10.1021/acsmaterialslett.4c02323.

159. *Oses, C.* High-entropy ceramics / C. Oses, C. Toher, S. Curtarolo // *Nat. Rev. Mater.* — 2020. — Vol. 5, no. 4. — P. 295–309. — DOI: 10.1038/s41578-019-0170-8.

160. High-entropy materials for energy-related applications / M. Fu, X. Ma, K. Zhao, [et al.] // *iScience.* — 2021. — Vol. 24, no. 3. — P. 102177. — DOI: 10.1016/j.isci.2021.102177.

161. Room-Temperature Synthesis of High-Entropy Perovskite Oxide Nanoparticle Catalysts through Ultrasonication-Based Method / F. Okejiri, Z. Zhang, J. Liu, [et al.] // *ChemSusChem.* — 2020. — Vol. 13, no. 1. — P. 111–115. — DOI: 10.1002/cssc.201902705.

162. Dielectric properties and electrocaloric effect of high-entropy $(\text{Na}_{0.2}\text{Bi}_{0.2}\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{Ca}_{0.2})\text{TiO}_3$ ceramic / Y. Pu, Q. Zhang, R. Li, [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* — 2019. — Vol. 115, no. 22. — P. 223901. — DOI: 10.1063/1.5126652.

163. High energy density, temperature stable lead-free ceramics by introducing high entropy perovskite oxide / S. Zhou, Y. Pu, X. Zhang, [et al.] // *Chem. Eng. J.* — 2022. — Vol. 427. — P. 131684. — DOI: 10.1016/j.cej.2021.131684.

164. Medium-Entropy perovskites $\text{Sr}(\text{Fe}_\alpha\text{Ti}_\beta\text{Co}_\gamma\text{Mn}_\zeta)\text{O}_{3-\delta}$ as promising cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cell / L. Shen, Z. Du, Y. Zhang, [et al.] // *Appl. Catal. B: Environmental*. — 2021. — Vol. 295. — P. 120264. — ISSN 0926-3373. — DOI: 10.1016/j.apcatb.2021.120264.

165. Medium-Entropy $\text{SrV}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mo}_{1/3}\text{O}_3$ with High Conductivity and Strong Stability as SOFCs High-Performance Anode / G. Ma, D. Chen, S. Ji, [et al.] // *Materials*. — 2022. — Vol. 15, no. 6. — DOI: 10.3390/ma15062298.

166. *Stenger, C. G. F.* Ordering and diffuse phase transitions in $\text{Pb}(\text{Sc}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$ ceramics / C. G. F. Stenger, F. L. Scholten, A. J. Burggraaf // *Solid State Commun.* — 1979. — Vol. 32, no. 11. — P. 989–992. — DOI: 10.1016/0038-1098(79)90812-3.

167. *Isupov, V. A.* Ferroelectric and Antiferroelectric Perovskites $\text{PbB}'_{0.5}\text{B}''_{0.5}\text{O}_3$ / V. A. Isupov // *Ferroelectrics*. — 2003. — Vol. 289. — P. 131–195. — DOI: 10.1080/00150190390221368.

168. *King, G.* Cation ordering in perovskites / G. King, P. M. Woodward // *J. Mater. Chem.* — 2010. — Vol. 20, no. 28. — P. 5785–5796. — ISSN 0959-9428. — DOI: 10.1039/B926757C.

169. Low to High Spin-State Transition Induced by Charge Ordering in Antiferromagnetic YBaCo_2O_5 / T. Vogt, P. M. Woodward, P. Karen, [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* — 2000. — Vol. 84, no. 13. — P. 2969–2972. — DOI: 10.1103/PhysRevLett.84.2969.

170. Phase transitions and electric properties of $\text{Pb}_2\text{InNbO}_6$ and $\text{Pb}_2\text{ScNbO}_6$ crystals with differing degree of ion ordering in the sites of the crystalline lattice / A. A. Bokov, I. P. Raevskii, O. I. Prokopalo, [et al.] // *Ferroelectrics*. — 1984. — Vol. 54. — P. 241–244. — DOI: 10.1080/00150198408215860.

171. *Chu, F.* The spontaneous relaxor-ferroelectric transition of $\text{Pb}(\text{Sc}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$ / F. Chu, N. Setter, A. K. Tagantsev // *J. Appl. Phys.* — 1993. — Vol. 74. — P. 5129. — DOI: 10.1063/1.354300.

172. Intrinsic ferroelectric instability in $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ revealed by changing *B*-site randomness: Inelastic x-ray scattering study / K. Ohwada, K. Hirota, H. Terauchi, [et al.] // *Phys. Rev. B*. — 2008. — Vol. 77. — P. 094136. — DOI: 10.1103/PhysRevB.77.094136.

173. *Ohwada, K.* Experiment and Theory of $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$: Antiferroelectric, Ferroelectric, or Relaxor State Depending on Perovskite B-Site Randomness / K. Ohwada, Y. Tomita // *J. Phys. Soc. Jpn.* — 2010. — Vol. 79. — P. 011012. — DOI: 10.1143/JPSJ.79.011012.

174. Crystal chemistry of complex perovskites: new cation-ordered dielectric oxides / P. K. Davies, H. Wu, A. Y. Borisevich, [et al.] // *Annu. Rev. Mater. Res.* — 2008. — Vol. 38. — P. 369–401. — DOI: 10.1146/annurev.matsci.37.052506.084356.

175. High-entropy stoichiometric perovskite oxides based on valence combinations / J. Ma, K. Chen, C. Li, [et al.] // *Ceram. Int.* — 2021. — Vol. 47, no. 17. — P. 24348–24352. — ISSN 0272-8842. — DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.05.148.

176. High-entropy oxides based on valence combinations: design and practice / L. Tang, Z. Li, K. Chen, [et al.] // *J. Am. Ceram. Soc.* — 2021. — Vol. 104, no. 5. — P. 1953–1958. — DOI: 10.1111/jace.17659.

177. *Krupička, S.* Oxide spinels / S. Krupička, P. Novák // *Handbook of ferromagnetic materials* / ed. by E. P. Wohlfarth. — 1982. — Vol. 3. — P. 189–304. — DOI: S1574-9304(05)80090-2.

178. *Plumier, R.* Neutron diffraction reinvestigation of MnCr_2S_4 / R. Plumier, M. Sougi // *Mater. Sci. Forum.* — 1993. — Vol. 133. — P. 523–528. — DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.133-136.523.

179. Orbital-order driven ferroelectricity and dipolar relaxation dynamics in multiferroic GaMo_4S_8 / K. Geirhos, S. Krohns, H. Nakamura, [et al.] // *Phys. Rev. B.* — 2018. — Vol. 98, no. 22. — P. 224306. — DOI: 10.1103/PhysRevB.98.224306.

180. Structural evolution and skyrmionic phase diagram of the lacunar spinel GaMo_4Se_8 / E. C. Schueller, D. A. Kitchaev, J. L. Zuo, [et al.] // *Phys. Rev. Materials.* — 2020. — Vol. 4, no. 6. — P. 064402. — DOI: 10.1103/PhysRevMaterials.4.064402.

181. Polar and magnetic order in GaV_4Se_8 / E. Ruff, A. Butykai, K. Geirhos, [et al.] // *Phys. Rev. B.* — 2017. — Vol. 96, no. 16. — P. 165119. — DOI: 10.1103/PhysRevB.96.165119.

182. Néel-type skyrmion lattice with confined orientation in the polar magnetic semiconductor GaV_4S_8 / I. Kézsmárki, S. Bordács, P. Milde, [et al.] // *Nature Mater.* — 2015. — Vol. 14, no. 11. — P. 1116–1122. — DOI: 10.1038/nmat4402.

183. *Ter-Oganessian, N. V.* Cation-ordered $A'_{1/2}A''_{1/2}B_2X_4$ magnetic spinels as magnetoelectrics / N. V. Ter-Oganessian // *J. Magn. Magn. Mater.* — 2014. — Vol. 364. — P. 47–54. — DOI: 10.1016/j.jmmm.2014.04.019.

184. *Ghara, S.* Linear magnetoelectric effect as a signature of long-range collinear antiferromagnetic ordering in the frustrated spinel CoAl_2O_4 / S. Ghara, N. V. Ter-Oganessian, A. Sundaresan // *Phys. Rev. B.* — 2017. — Vol. 95, no. 9. — P. 094404. — DOI: 10.1103/PhysRevB.95.094404.

185. Frustrated spin systems / H. T. Diep [et al.]. — Singapore : World Scientific, 2013.

186. *Reimers, J. N.* Mean-field approach to magnetic ordering in highly frustrated pyrochlores / J. N. Reimers, A. J. Berlinsky, A. C. Shi // *Phys. Rev. B.* — 1991. — Vol. 43, no. 1. — P. 865. — DOI: 10.1103/PhysRevB.43.865.

187. Order-by-disorder and spiral spin-liquid in frustrated diamond-lattice antiferromagnets / D. Bergman, J. Alice, E. Gull, [et al.] // *Nature Phys.* — 2007. — Vol. 3, no. 7. — P. 487–491. — DOI: 10.1038/nphys622.

188. *Takagi, H.* Highly frustrated magnetism in spinels / H. Takagi, S. Niitaka // *Introduction to Frustrated Magnetism: Materials, Experiments, Theory* / ed. by C. Lacroix, P. Mendels, F. Mila. — Berlin, Heidelberg : Springer, 2011. — P. 155–175.

189. *Brabers, V. A. M.* Progress in spinel ferrite research / V. A. M. Brabers // *Handbook of magnetic materials.* Vol. 8 / ed. by K. H. J. Buschow. — Elsevier, 1995. — P. 189–324. — DOI: 10.1016/S1567-2719(05)80032-0.

190. Magnetoelectric effect in a single crystal of the frustrated spinel CoAl_2O_4 / C. De, R. Bag, S. Singh, [et al.] // *Phys. Rev. B.* — 2021. — Vol. 103, no. 9. — P. 094406. — DOI: 10.1103/PhysRevB.103.094406.

191. *Siratori, K.* Magnetoelectric effect in ZnCr_2Se_4 with screw spin structure / K. Siratori, E. Kita // *J. Phys. Soc. Jpn.* — 1980. — Vol. 48, no. 5. — P. 1443–1448. — DOI: 10.1143/JPSJ.48.1443.

192. Generation of electric polarization with rotating magnetic field in helimagnet ZnCr_2Se_4 / H. Murakawa, Y. Onose, K. Ohgushi, [et al.] // J. Phys. Soc. Jpn. — 2008. — Vol. 77, no. 4. — P. 043709. — DOI: 10.1143/JPSJ.77.043709.

193. Spin-driven phase transitions in ZnCr_2Se_4 and ZnCr_2S_4 probed by high-resolution synchrotron X-ray and neutron powder diffraction / F. Yokaichiya, A. Krimmel, V. Tsurkan, [et al.] // Phys. Rev. B. — 2009. — Vol. 79, no. 6. — P. 064423. — DOI: 10.1103/PhysRevB.79.064423.

194. Magnetic structure and magnetic properties of the spinel solid solutions $\text{ZnCr}_{2x}\text{Al}_{2-2x}\text{S}_4$ ($0.85 \leq x \leq 1$). I. Neutron diffraction study / M. Hamedoun, A. Wiedenmann, J. L. Dormann, [et al.] // J. Phys. C: Solid State Phys. — 1986. — Vol. 19, no. 11. — P. 1783. — DOI: 10.1088/0022-3719/19/11/016.

195. Classical theory of the ground spin-state in cubic spinels / D. H. Lyons, T. A. Kaplan, K. Dwight, N. Menyuk // Phys. Rev. — 1962. — Vol. 126, no. 2. — P. 540. — DOI: 10.1103/PhysRev.126.540.

196. *Menyuk, N.* Ferrimagnetic spiral configurations in cobalt chromite / N. Menyuk, K. Dwight, A. Wold // J. Phys. France. — 1964. — Vol. 25, no. 5. — P. 528–536. — DOI: 10.1051/jphys:01964002505052801.

197. Magnetic reversal of the ferroelectric polarization in a multiferroic spinel oxide / Y. Yamasaki, S. Miyasaka, Y. Kaneko, [et al.] // Phys. Rev. Lett. — 2006. — Vol. 96, no. 20. — P. 207204. — DOI: 10.1103/PhysRevLett.96.207204.

198. *Tomiyasu, K.* Magnetic short-range order and reentrant-spin-glass-like behavior in CoCr_2O_4 and MnCr_2O_4 by means of neutron scattering and magnetization measurements / K. Tomiyasu, J. Fukunaga, H. Suzuki // Phys. Rev. B. — 2004. — Vol. 70, no. 21. — P. 214434. — DOI: 10.1103/PhysRevB.70.214434.

199. *Dey, K.* Ferroelectricity in spiral short-range-ordered magnetic state of spinel MnCr_2O_4 : Significance of topological frustration and magnetoelastic coupling / K. Dey, S. Majumdar, S. Giri // Phys. Rev. B. — 2014. — Vol. 90, no. 18. — P. 184424. — DOI: 10.1103/PhysRevB.90.184424.

200. *Mufti, N.* Magnetodielectric coupling in MnCr_2O_4 spinel / N. Mufti, G. R. Blake, T. T. M. Palstra // *J. Magn. Magn. Mater.* — 2009. — Vol. 321, no. 11. — P. 1767–1769. — DOI: 10.1016/j.jmmm.2009.02.023.

201. Incommensurate antiferromagnetic order in the $S = 12$ quantum chain compound LiCuVO_4 / B. J. Gibson, R. K. Kremer, A. V. Prokofiev, [et al.] // *Physica B: Condens. Matter.* — 2004. — Vol. 350, no. 1–3. — E253–E256. — DOI: 10.1016/j.physb.2004.03.064.

202. Ferroelectric transition induced by the incommensurate magnetic ordering in LiCuVO_4 / Y. Naito, K. Sato, Y. Yasui, [et al.] // *J. Phys. Soc. Jpn.* — 2007. — Vol. 76, no. 2. — P. 023708–023708. — DOI: 10.1143/JPSJ.76.023708.

203. Switching the ferroelectric polarization in the $S = 1/2$ chain cuprate LiCuVO_4 by external magnetic fields / F. Schrettle, S. Krohns, P. Lunkenheimer, [et al.] // *Phys. Rev. B.* — 2008. — Vol. 77, no. 14. — P. 144101. — DOI: 10.1103/PhysRevB.77.144101.

204. *Ter-Oganessian, N. V.* Interpretation of magnetoelectric phase states using the praphase concept and exchange symmetry / N. V. Ter-Oganessian, V. P. Sakhnenko // *J. Phys.: Condens. Matter.* — 2013. — Vol. 26, no. 3. — P. 036003. — DOI: 10.1088/0953-8984/26/3/036003.

205. Chirality-driven ferroelectricity in LiCuVO_4 / A. Ruff, P. Lunkenheimer, H. Krug von Nidda, [et al.] // *npj Quantum Mater.* — 2019. — Vol. 4, no. 1. — P. 1–5. — DOI: 10.1038/s41535-019-0163-2.

206. High-field NMR of the quasi-one-dimensional antiferromagnet LiCuVO_4 / N. Büttgen, P. Kuhns, A. Prokofiev, [et al.] // *Phys. Rev. B.* — 2012. — Vol. 85, no. 21. — P. 214421.

207. Evidence of a bond-nematic phase in LiCuVO_4 / M. Mourigal, M. Enderle, B. Fåk, [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* — 2012. — Vol. 109, no. 2. — P. 027203.

208. Magnetocaloric effect and spin-strain coupling in the spin-nematic state of LiCuVO_4 / M. Gen, T. Nomura, D. I. Gorbunov, [et al.] // *Physical Review Research.* — 2019. — Vol. 1, no. 3. — P. 033065.

209. Structural and magnetic phase transitions of the V_4 -cluster compound GeV_4S_8 / D. Bichler, V. Zinth, D. Johrendt, [et al.] // Phys. Rev. Lett. — 2008. — Vol. 77, no. 21. — P. 212102. — DOI: 10.1103/PhysRevB.77.212102.

210. Orbital-ordering-driven multiferroicity and magnetoelectric coupling in GeV_4S_8 / K. Singh, C. Simon, E. Cannuccia, [et al.] // Phys. Rev. Lett. — 2014. — Vol. 113, no. 13. — P. 137602. — DOI: 10.1103/PhysRevLett.113.137602.

211. Multiferroicity and skyrmions carrying electric polarization in GaV_4S_8 / E. Ruff, S. Widmann, P. Lunkenheimer, [et al.] // Sci. Adv. — 2015. — Vol. 1, no. 10. — e1500916. — DOI: 10.1126/sciadv.1500916.

212. *Müller, H.* The magnetic structure and electronic ground states of Mott insulators GeV_4S_8 and GaV_4S_8 / H. Müller, W. Kockelmann, D. Johrendt // Chem. Mater. — 2006. — Vol. 18, no. 8. — P. 2174–2180. — DOI: 10.1021/cm052809m.

213. Orbital-order driven ferroelectricity and dipolar relaxation dynamics in multiferroic $GaMo_4S_8$ / K. Geirhos, S. Krohns, H. Nakamura, [et al.] // Phys. Rev. B. — 2018. — Vol. 98, no. 22. — P. 224306. — DOI: 10.1103/PhysRevB.98.224306.

214. Effects of ordering degree on the dielectric and ferroelectric behaviors of relaxor ferroelectric $Pb(Sc_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ ceramics / M. Zhu, C. Chen, J. Tang, [et al.] // J. Appl. Phys. — 2008. — Vol. 103. — P. 084124. — DOI: 10.1063/1.2909283.

215. Intrinsic ferroelectric instability in $Pb(In_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ revealed by changing B-site randomness: Inelastic x-ray scattering study / K. Ohwada, K. Hirota, H. Terauchi, [et al.] // Phys. Rev. B. — 2008. — Vol. 77. — P. 094136. — DOI: 10.1103/PhysRevB.77.094136.

216. Magnetoresistance in ordered and disordered double perovskite oxide, Sr_2FeMoO_6 / D. D. Sarma, E. V. Sampathkumaran, S. Ray, [et al.] // Solid State Commun. — 2000. — Vol. 114. — P. 465–468. — DOI: 10.1016/S0038-1098(00)00079-X.

217. *Bellaiche, L.* Electrostatic Model of Atomic Ordering in Complex Perovskite Alloys / L. Bellaiche, D. Vanderbilt // Phys. Rev. Lett. — 1998. — Vol. 81. — P. 1318–1321. — DOI: 10.1103/PhysRevLett.81.1318.

218. *Zhang, X.* Study of the Order-Disorder Transition in $A(B'B'')O_3$ Perovskite Type Ceramics / X. Zhang, Q. Wang, B. Gu // J. Am. Ceram. Soc. — 1991. — Vol. 74. — P. 2846–2850. — DOI: 10.1111/j.1151-2916.1991.tb06853.x.

219. *Jang, H. M.* $Pb(B'_{1/2}B''_{1/2})O_3$ -type Perovskites: Part I. Pair-correlation Theory of Order-disorder Phase Transition / H. M. Jang, S.-C. Kim // J. Mater. Res. — 1997. — Vol. 12. — P. 2117–2126. — DOI: 10.1557/JMR.1997.0284.

220. *Kim, S.-C.* $Pb(B'_{1/2}B''_{1/2})O_3$ -type Perovskites: Part II. Short-range Order Parameter as a Criterion of the Distinction Between Relaxor and Normal Ferroelectrics / S.-C. Kim, H. M. Jang // J. Mater. Res. — 1997. — Vol. 12. — P. 2127–2133. — DOI: 10.1557/JMR.1997.0285.

221. Order-Disorder Transition in $A(B'B')O_3$ Perovskite Type Ceramics with Second Nearest Neighbour Interactions / N. Masaif, S. Ndjakomo Essiane, M. Hafid, G. Kugel // Phase Transitions. — 2003. — Vol. 76. — P. 711–722. — DOI: 10.1080/0141159031000073717.

222. Cluster-variation-method studies on the atomic ordering in complex perovskite alloys / Z.-R. Liu, J.-S. Liu, B.-L. Gu, X.-W. Zhang // Phys. Rev. B. — 2000. — Vol. 61. — P. 11918–11921. — DOI: 10.1103/PhysRevB.61.11918.

223. *Gui, H.* Order-Disorder Transition in $(A'A'')BO_3$ and $A(B'B'')O_3$ Complex Perovskite Crystals / H. Gui, B. Gu, X. Zhang // J. Am. Ceram. Soc. — 1996. — Vol. 79. — P. 381–384. — DOI: 10.1111/j.1151-2916.1996.tb08132.x.

224. *Liu, R.* A Simple Method for Judging Order or Disorder in $A(B'B'')O_3$ Perovskite Compounds / R. Liu, Y. Xuan, Y. Q. Jia // J. Solid. State Chem. — 1997. — Vol. 134. — P. 420–422. — DOI: 10.1006/jssc.1997.7626.

225. Interatomic distances in oxides with the perovskite structure / V. P. Sakhnenko, E. G. Fesenko, A. T. Shuvaev, [et al.] // Sov. Phys. Crystallogr. — 1972. — Vol. 17. — P. 268–273.

226. *Sakhnenko, V.* Theory of order–disorder phase transitions of B cations in $AB'_{1/2}B''_{1/2}O_3$ perovskites / V. Sakhnenko, N. Ter-Oganessian // Acta Cryst. B. — 2018. — Vol. 74. — P. 264–273. — DOI: 10.1107/S205252061800392X.

227. *Ter-Oganessian, N.* Effect of pressure on the order-disorder phase transitions of B cations in $AB'_{1/2}B''_{1/2}O_3$ perovskites / N. Ter-Oganessian, V. Sakhnenko // *Acta Cryst. B.* — 2019. — Vol. 75. — P. 1034–1041. — DOI: 10.1107/S2052520619013350.

228. *Gorsky, W.* Röntgenographische Untersuchung von Umwandlungen in der Legierung Cu Au / W. Gorsky // *Z. Physik.* — 1928. — Vol. 50, no. 1. — P. 64–81. — DOI: 10.1007/BF01328593.

229. *Bragg, W. L.* The effect of thermal agitation on atomic arrangement in alloys / W. L. Bragg, E. J. Williams // *Proc. R. Soc. Lond. A.* — 1934. — Vol. 145, no. 855. — P. 699–730. — DOI: 10.1098/rspa.1934.0132.

230. *Gordy, W.* A new method of determining electronegativity from other atomic properties / W. Gordy // *Phys. Rev.* — 1946. — Vol. 69, no. 11/12. — P. 604–607. — DOI: 10.1103/PhysRev.69.604.

231. *Geguzina, G. A.* Correlation between the lattice parameters of crystals with perovskite structure / G. A. Geguzina, V. P. Sakhnenko // *Crystallogr. Rep.* — 2004. — Vol. 49. — P. 15–19.

232. Equation of State Calculations by Fast Computing Machines / N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, [et al.] // *J. Chem. Phys.* — 1953. — Vol. 21, no. 6. — P. 1087–1092. — DOI: 10.1063/1.1699114.

233. *Thompson, A. P.* General formulation of pressure and stress tensor for arbitrary many-body interaction potentials under periodic boundary conditions / A. P. Thompson, S. J. Plimpton, W. Mattson // *J. Chem. Phys.* — 2009. — Vol. 131, no. 15. — P. 154107. — DOI: 10.1063/1.3245303.

234. *Cowley, J. M.* An approximate theory of order in alloys / J. M. Cowley // *Phys. Rev.* — 1950. — Vol. 77, no. 5. — P. 669. — DOI: 10.1103/PhysRev.77.669.

235. *Marsaglia, G.* Choosing a point from the surface of a sphere / G. Marsaglia // *Ann. Math. Statist.* — 1972. — Vol. 43, no. 2. — P. 645–646. — DOI: 10.1214/aoms/1177692644.

236. *Nikiforov, A. E.* On the theory of magnetic anisotropic exchange interactions / A. E. Nikiforov, V. Y. Mitrofanov, A. N. Men // *Phys. Status Solidi (b).* — 1971. — Vol. 45, no. 1. — P. 65–70. — DOI: 10.1002/pssb.2220450106.

237. *Edwards, S. F.* Theory of spin glasses / S. F. Edwards, P. W. Anderson // J. Phys. F: Met. Phys. — 1975. — Vol. 5, no. 5. — P. 965. — DOI: 10.1088/0305-4608/5/5/017.

238. *Kohn, W.* Self-consistent equations including exchange and correlation effects / W. Kohn, L. J. Sham // Physical review. — 1965. — Vol. 140, 4A. — A1133. — DOI: 10.1103/PhysRev.140.A1133.

239. *Hedin, L.* Explicit local exchange-correlation potentials / L. Hedin, B. I. Lundqvist // J. Phys. C: Solid State Phys. — 1971. — Vol. 4, no. 14. — P. 2064. — DOI: 10.1088/0022-3719/4/14/022.

240. *Ceperley, D. M.* Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method / D. M. Ceperley, B. J. Alder // Phys. Rev. Lett. — 1980. — Vol. 45, no. 7. — P. 566–569. — DOI: 10.1103/PhysRevLett.45.566.

241. *Perdew, J. P.* Generalized Gradient Approximation Made Simple / J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // Phys. Rev. Lett. — 1996. — Vol. 77, no. 18. — P. 3865–3868. — DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.

242. *Perdew, J. P.* Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems / J. P. Perdew, A. Zunger // Phys. Rev. B. — 1981. — Vol. 23, no. 10. — P. 5048. — DOI: 10.1103/PhysRevB.23.5048.

243. Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study / S. Dudarev, G. Botton, S. Savrasov, [et al.] // Phys. Rev. B. — 1998. — Vol. 57. — P. 1505. — DOI: 10.1103/PhysRevB.57.1505.

244. *Kresse, G.* Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set / G. Kresse, J. Furthmüller // Phys. Rev. B. — 1996. — Vol. 54. — P. 11169. — DOI: 10.1103/PhysRevB.54.11169.

245. *Blöchl, P.* Projector augmented-wave method / P. Blöchl // Phys. Rev. B. — 1994. — Vol. 50. — P. 17953. — DOI: 10.1103/PhysRevB.50.17953.

246. *Monkhorst, H. J.* Special points for Brillouin-zone integrations / H. J. Monkhorst, J. D. Pack // Phys. Rev. B. — 1976. — Vol. 13, no. 12. — P. 5188. — DOI: 10.1103/PhysRevB.13.5188.

247. First-principles study of spin spirals in the multiferroic BiFeO₃ / B. Xu, S. Meyer, M. Verstraete, [et al.] // Phys. Rev. B. — 2021. — Vol. 103. — P. 214423. — DOI: 10.1103/PhysRevB.103.214423.

248. Solid state synthesis and dielectric properties of medium-entropy $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/4}\text{In}_{1/4}\text{Nb}_{1/4}\text{Ta}_{1/4})\text{O}_3$ ceramics and assessment of the possibility of atomic ordering / I. G. Sheptun, V. G. Smotrakov, A. Yadav, [et al.] // Mater. Sci. Eng. B. — 2023. — Vol. 292. — P. 116454. — DOI: 10.1016/j.mseb.2023.116454.

249. Large electrocaloric effect in two-step-SPS processed $\text{Pb}(\text{Sc}_{0.25}\text{In}_{0.25}\text{Nb}_{0.25}\text{Ta}_{0.25})\text{O}_3$ medium-entropy ceramics / S. Wei, X. Chen, G. Dong, [et al.] // Ceram. Int. — 2022. — Vol. 48, no. 11. — P. 15640–15646. — DOI: 10.1016/j.ceramint.2022.02.098.

250. *Bragg, W. L.* The Effect of Thermal Agitation on Atomic Arrangement in Alloys / W. L. Bragg, E. J. Williams // Proc. R. Soc. Lond. A. — 1934. — Vol. 145. — P. 699–730. — DOI: 10.1098/rspa.1934.0132.

251. *Cowley, J. M.* Short- and Long-Range Order Parameters in Disordered Solid Solutions / J. M. Cowley // Phys. Rev. — 1960. — Vol. 120, issue 5. — P. 1648–1657. — DOI: 10.1103/PhysRev.120.1648.

252. *Galasso, F.* Preparation of Single Crystals of Complex Perovskite Ferroelectric and Semiconducting Compounds / F. Galasso, W. Darby // Inorg. Chem. — 1965. — Vol. 4. — P. 71–73. — DOI: 10.1021/ic50023a015.

253. Comparative study of the ordering of *B*-Site cations in $\text{Pb}_2\text{ScTaO}_6$ and $\text{Pb}_2\text{ScNbO}_6$ perovskites / C. Caranoni, P. Lampin, I. Siny, [et al.] // Phys. Stat. Sol. — 1992. — Vol. A130. — P. 25–37. — DOI: 10.1002/pssa.2211300104.

254. *Kania, A.* Order-disorder aspects in $\text{PbIn}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ crystals / A. Kania, M. Pawelczyk // Ferroelectrics. — 1991. — Vol. 124. — P. 261–264. — DOI: 10.1080/00150199108209448.

255. *Groves, P.* Fabrication and characterisation of ferroelectric perovskite lead indium niobate / P. Groves // Ferroelectrics. — 1985. — Vol. 65. — P. 67–77. — DOI: 10.1080/00150198508008960.

256. *Sarkar, A.* High entropy oxides: The role of entropy, enthalpy and synergy / A. Sarkar, B. Breitung, H. Hahn // Scripta Mater. — 2020. — Vol. 187. — P. 43–48. — DOI: 10.1016/j.scriptamat.2020.05.019.

257. *Barnes, P. W.* Structure determination of $A_2M^{3+}\text{TaO}_6$ and $A_2M^{3+}\text{NbO}_6$ ordered perovskites: octahedral tilting and pseudosymmetry / P. W. Barnes, M. W. Lufaso, P. M. Woodward // Acta. Cryst. B. — 2006. — Vol. 62. — P. 384–396. — DOI: 10.1107/S0108768106002448.

258. *Galasso, F. S.* Structure, Properties and Preparation of Perovskite-Type Compounds. T. 5 / F. S. Galasso. — Pergamon press, 1969. — (International Series of Monographs in Solid State Physics).

259. An electron diffraction and bond valence sum study of the space group symmetries and structures of the photocatalytic 1:1 ordered $A_2\text{InNbO}_6$ double perovskites ($A = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$) / V. Ting, Y. Liu, R. L. Withers, E. Krausz // *J. Solid State Chem.* — 2004. — Vol. 177. — P. 979–986. — DOI: 10.1016/j.jssc.2003.09.040.

260. *Shannon, R. D.* Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R. D. Shannon // *Acta Cryst. A.* — 1976. — Vol. 32, no. 5. — P. 751–767. — DOI: 10.1107/S0567739476001551.

261. Entropy Enhanced Perovskite Oxide Ceramic for Efficient Electrochemical Reduction of Oxygen to Hydrogen Peroxide / Z. Chen, J. Wu, Z. Chen, [et al.] // *Angew. Chem. Int. Ed.* — 2022. — Vol. 61, no. 21. — e202200086. — DOI: 10.1002/anie.202200086.

262. Dielectric and ferroelectric characteristics of $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.25}\text{Zr}_{0.25}\text{Hf}_{0.25}\text{Sn}_{0.25})\text{O}_3$ high-entropy ceramics / R. H. Mi, B. H. Chen, X. L. Zhu, X. M. Chen // *J. Materiomics.* — 2023. — DOI: 10.1016/j.jmat.2023.01.005.

263. A new class of high-entropy perovskite oxides / S. Jiang, T. Hu, J. Gild, [et al.] // *Scripta Materialia.* — 2018. — Vol. 142. — P. 116–120. — DOI: 10.1016/j.scriptamat.2017.08.040.

264. Electron microscopy, X-ray diffraction and Mössbauer studies of $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$, $\text{PbFe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ and $\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ ceramics sintered from mechanoactivated nanopowders / A. A. Gusev, S. I. Raevskaya, V. V. Titov, [et al.] // *Ferroelectrics.* — 2016. — Vol. 496, no. 1. — P. 231–239. — DOI: 10.1080/00150193.2016.1157752.

265. Selected multiferroic perovskite oxides containing rare earth and transition metal elements / S. Hu, L. Chen, Y. Wu, [et al.] // *Chinese Sci. Bull.* — 2014. — Vol. 59. — P. 5170–5179. — DOI: 10.1007/s11434-014-0643-5.

266. Tuning dielectric and magnetic properties of complex perovskites $\text{Pb}B'_{1/2}B''_{1/2}\text{O}_3$ and solid solutions by varying the degree of compositional (chemical) ordering of B' and B'' ions / I. P. Raevski, S. P. Kubrin, A. A. Gusev, [et al.] // *Ferroelectrics*. — 2021. — Vol. 576, no. 1. — P. 29–39. — DOI: 10.1080/00150193.2021.1888257.

267. Magnetic interactions in BiFeO_3 : A first-principles study / C. Xu, B. Xu, B. Dupé, L. Bellaïche // *Phys. Rev. B*. — 2019. — Vol. 99. — P. 104420. — DOI: 10.1103/PhysRevB.99.104420.

268. Magnetic interactions in disordered perovskite $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ and related compounds: Dominance of nearest-neighbor interaction / R. O. Kuzian, I. V. Kondakova, A. M. Daré, V. V. Laguta // *Phys. Rev. B*. — 2014. — Vol. 89. — P. 024402. — DOI: 10.1103/PhysRevB.89.024402.

269. *Edwards, S. F.* Theory of spin glasses / S. F. Edwards, P. W. Anderson // *J. Phys. F*. — 1975. — Vol. 5. — P. 965–974. — DOI: 10.1088/0305-4608/5/5/017.

270. *Смоленский, Г. А.* Слабый ферромагнетизм некоторых перовскитов $\text{BiFeO}_3 - \text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ / Г. А. Смоленский, В. М. Юдин // *ФТТ*. — 1964. — Т. 6, № 12. — С. 3668–3675. — Перевод: *Smolenskii G. A., Yudin V. M.* Weak ferromagnetism of some bismuth oxide-lead oxide-iron oxide-niobium oxide perovskites // *Sov. Phys.-Solid St.* 1965. Vol. 6. P. 2936–2942.

271. Mössbauer study of cation substitution effect on magnetic phase transitions in $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{AFe}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{O}_3$ ($A=\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Pb}$; $B=\text{Nb}, \text{Sb}$) solid solutions / S. P. Kubrin, I. V. Lisnevskaya, I. G. Sheptun, [et al.] // *J. Adv. Dielectr.* — 2025. — P. 2540012. — ISSN 2010-135X. — DOI: 10.1142/S2010135X25400120.

272. О природе фазовых переходов в твердых растворах $\text{BiFeO}_3\text{-PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ / Н. Н. Крайник, Н. П. Хучуа, А. А. Бережной, А. Г. Тутов // *ФТТ*. — 1965. — Т. 7, № 1. — С. 132–142.

273. *Павленко, А. В.* Структура, диэлектрические и магнитодиэлектрические свойства керамики мультиферроика $0.5\text{BiFeO}_3\text{-}0.5\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ / А. В. Павленко, К. М. Жидель, Л. А. Шилкина // *ФТТ*. — 2020. — Т. 62, вып. 10. — С. 1677–1682. — DOI: 10.21883/FTT.2020.10.49918.117.

274. The crystal and magnetic structures of the ordered perovskite $\text{Pb}_2\text{FeSbO}_6$ studied by neutron diffraction and Mössbauer spectroscopy / B. Argymbek, T. Kmjec, V. Chlan, [et al.] // J. Magn. Magn. Mater. — 2019. — Vol. 477. — P. 334–339. — DOI: 10.1016/j.jmmm.2019.01.076.

275. Antiferromagnetic properties of some perovskites / G. A. Smolenskii, V. M. Yudin, E. S. Sher, Y. E. Stolypin // Sov. Phys. JETP. — 1963. — Vol. 16. — P. 622.

276. Monte Carlo study of $O(3)$ antiferromagnetic models in three dimensions / J. Alonso, A. Tarancón, H. Ballesteros, [et al.] // Phys. Rev. B. — 1996. — Vol. 53, no. 5. — P. 2537. — DOI: 10.1103/PhysRevB.53.2537.

277. *Henley, C. L.* Ordering by disorder: Ground-state selection in FCC vector antiferromagnets / C. L. Henley // J. Appl. Phys. — 1987. — Vol. 61, no. 8. — P. 3962–3964. — DOI: 10.1063/1.338570.

278. *Gvozdikova, M.* A Monte Carlo study of the first-order transition in a Heisenberg FCC antiferromagnet / M. Gvozdikova, M. Zhitomirsky // JETP Lett. — 2005. — Vol. 81. — P. 236–240. — DOI: 10.1134/1.1921323.

279. *Lotgering, F. K.* On the ferrimagnetism of some sulfides and oxides / F. K. Lotgering // Philips Res. Rep. — 1956. — Vol. 11, no. 3. — P. 190–249. — DOI: 10.3367/UFNr.0066.195810e.0247.

280. *Крупичка, С.* Физика ферритов и родственных им магнитных окислов: в 2 т. Т. 1 / С. Крупичка. — Мир, 1976. — С. 353. — DOI: 10.1007/978-3-322-83522-2. — Перевод с немецкого.

281. *Yao, X. Y.* Multiple conical spin order in spinel structure stabilized by magnetic anisotropy / X. Y. Yao, L. J. Yang // Frontiers of Physics. — 2017. — Vol. 12, no. 3. — P. 1–7. — DOI: 10.1007/s11467-017-0653-2.

282. Interplay among spin, orbital, and lattice degrees of freedom in a frustrated spinel Mn_3O_4 / Y. Nii, H. Sagayama, H. Umetsu, [et al.] // Phys. Rev. B. — 2013. — Vol. 87, no. 19. — P. 195115. — DOI: 10.1103/PhysRevB.87.195115.

283. *Izyumov, Y. A.* Symmetry analysis in neutron diffraction studies of magnetic structures: 3. An example: the magnetic structure of spinels / Y. A. Izyumov, V. E. Naish, S. B. Petrov // J. Magn. Magn. Mater. — 1979. — Vol. 13, no. 3. — P. 267–274. — DOI: 10.1016/0304-8853(79)90208-7.

284. Ultra-robust high-field magnetization plateau and supersolidity in bond-frustrated MnCr_2S_4 / V. Tsurkan, S. Zherlitsyn, L. Prodan, [et al.] // *Sci. Adv.* — 2017. — Vol. 3, no. 3. — e1601982. — DOI: 10.1126/sciadv.1601982.

285. Multiferroic spin-superfluid and spin-supersolid phases in MnCr_2S_4 / A. Ruff, Z. Wang, S. Zherlitsyn, [et al.] // *Phys. Rev. B.* — 2019. — Vol. 100, no. 1. — P. 014404. — DOI: 10.1103/PhysRevB.100.014404.

286. Spin-lattice coupling in a ferrimagnetic spinel: Exotic H–T phase diagram of MnCr_2S_4 up to 110 T / A. Miyata, H. Suwa, T. Nomura, [et al.] // *Phys. Rev. B.* — 2020. — Vol. 101, no. 5. — P. 054432. — DOI: 10.1103/PhysRevB.101.054432.

287. Experimental observation of ferroelectricity in ferrimagnet MnCr_2S_4 / J. Wang, L. Lin, C. Zhang, [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* — 2020. — Vol. 117, no. 3. — P. 032903. — DOI: 10.1063/5.0012914.

288. Element-specific field-induced spin reorientation and tetracritical point in MnCr_2S_4 / S. Yamamoto, H. Suwa, T. Kihara, [et al.] // *Phys. Rev. B.* — 2021. — Vol. 103, no. 2. — P. L020408. — DOI: 10.1103/PhysRevB.103.L020408.

289. Anomalous magneto-crystalline anisotropy of MnCr_2S_4 single crystals / V. Tsurkan, M. Mücksch, H. von Nidda, [et al.] // *Solid State Commun.* — 2002. — Vol. 123, no. 8. — P. 327–331. — DOI: 10.1016/S0038-1098(02)00374-5.

290. Magnetic, heat capacity, and conductivity studies of ferrimagnetic MnCr_2S_4 single crystals / V. Tsurkan, M. Mücksch, V. Fritsch, [et al.] // *Phys. Rev. B.* — 2003. — Vol. 68, no. 13. — P. 134434. — DOI: 10.1103/PhysRevB.68.134434.

291. *Capponi, S.* Numerical study of magnetization plateaus in the spin-1/2 kagome Heisenberg antiferromagnet / S. Capponi, et al. // *Phys. Rev. B.* — 2013. — Vol. 88, no. 14. — P. 144416. — DOI: 10.1103/PhysRevB.88.144416.

292. *Sakhnenko, V. P.* The magnetoelectric effect due to local noncentrosymmetry / V. P. Sakhnenko, N. V. Ter-Oganessian // *J. Phys.: Condens. Matter.* — 2012. — Vol. 24, no. 26. — P. 266002. — DOI: 10.1088/0953-8984/24/26/266002.

Приложение А. Список публикаций автора по теме диссертации

В изданиях, входящих в международную базу цитирования Scopus и/или Web of Science

A1. *Motseyko, A. V.* On the atomic ordering in the *B*-sublattice of high-entropy perovskites / A. V. Motseyko, N. V. Ter-Oganessian // Journal of Alloys and Compounds. — 2024. — Vol. 976. — P. 172945. — DOI: 10.1016/j.jallcom.2023.172945. — K1.

A2. Monte Carlo studies of magnetic phase transitions in $(1-x)\text{BiFeO}_3 - x\text{AFe}_{1/2}\text{M}_{1/2}\text{O}_3$ ($A = \text{Pb, Ba, Ca, Sr}$; $M = \text{Nb, Sb}$) solid solutions / A. V. Motseyko, S. A. Guda, A. V. Pushkarev, [et al.] // Ferroelectrics. — 2025. — Vol. 619, no. 4–6. — P. 216–224. — DOI: 10.1080/00150193.2024.2328847. — K2.

A3. Magnetic phase transitions in $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{PbFe}_{1/2}\text{Sb}_{1/2}\text{O}_3$ solid solutions studied by the Monte Carlo method / A. V. Motseyko, A. V. Pushkarev, N. M. Olekhovich, [et al.] // Computational Materials Science. — 2025. — Vol. 253. — P. 113860. — DOI: 10.1016/j.commatsci.2025.113860. — K1.

A4. *Motseyko, A. V.* Electric Polarization Induced by Yafet–Kittel Ordering in Spinel / A. V. Motseyko, N. V. Ter-Oganessian // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. — 2023. — Vol. 87, no. 9. — P. 1282–1287. — DOI: 10.3103/S1062873823703161. — [*Русскоязычная версия*: Моцейко, А. В. Индуцирование электрической поляризации упорядочением типа Яфета–Киттеля в шпинелях / А. В. Моцейко, Н. В. Тер-Оганесян // Известия Российской академии наук. Серия физическая. — 2023. — Т. 87, № 9. — С. 1242–1247. — DOI 10.31857/S0367676523702198.]. — K2.

В сборниках трудов конференций

A5. *Моцейко, А. В.* Атомное упорядочение в высокоэнтропийных перовскитах / А. В. Моцейко, Н. В. Тер-Оганесян // XXIII Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков (ВКС 23), [Тверь, 3–6 октября 2023 г.]: тезисы / Министерство науки и высшего образования РФ, Научный совет Российской академии наук по физике конденсированных сред, ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», Общероссийская общественная организация «Российское профессорское собрание». — Тверь :

Тверской государственный университет, 2023. — С. 156. — URL: <https://cloud.mail.ru/public/FbvE/Y2puikLjn> (дата обр. 15.05.2025).

A6. Моделирование магнитного упорядочения в твердых растворах $\text{BiFeO}_3 - \text{AFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ ($A = \text{Pb}, \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$) методом Монте-Карло / А. В. Моцейко, Н. В. Тер-Оганесян, А. В. Пушкарев [и др.] // XXIII Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков (ВКС 23), [Тверь, 3–6 октября 2023 г.]: тезисы / Министерство науки и высшего образования РФ, Научный совет Российской академии наук по физике конденсированных сред, ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», Общероссийская общественная организация «Российское профессорское собрание». — Тверь : Тверской государственный университет, 2023. — С. 79. — URL: <https://cloud.mail.ru/public/FbvE/Y2puikLjn> (дата обр. 15.05.2025).

A7. Monte Carlo studies of magnetic phase transitions in $(1-x)\text{BiFeO}_3 - x\text{PbFe}_{1/2}\text{Sb}_{1/2}\text{O}_3$ solid solutions / A. V. Motseyko, A. V. Pushkarev, N. M. Olekhovich, [et al.] // Materials Science and Nanotechnology (MSN-2024): Second International Conference, Ekaterinburg, 27–30 August 2024: Abstract Book. — Ekaterinburg : Ural Federal University, 2024. — P. 91. — URL: https://nanocenter.urfu.ru/sites/default/files/MSN-2024_Abstract_book.pdf (visited on 05/15/2025).

A8. *Моцейко, А. В.* Мультиферроидные свойства шпинелей со спиновым упорядочением Яфета–Киттеля / А. В. Моцейко, Н. В. Тер-Оганесян // Наука и технологии Юга России: XVII Ежегодная молодежная научная конференция, г. Ростов-на-Дону, 15–30 апреля 2021 г.: тезисы докладов. — Федеральный исследовательский центр, Южный научный центр Российской академии наук. Ростов-на-Дону : ЮНЦ РАН, 2021. — С. 231. — URL: <https://www.spsl.nsc.ru/FullText/konfe/ВК2021.pdf> (дата обр. 15.05.2025).

A9. *Моцейко, А. В.* Исследование магнитных и магнитоэлектрических свойств MnCr_2S_4 методом Монте-Карло / А. В. Моцейко, Н. В. Тер-Оганесян // 10(15) международный семинар по физике сегнетоэластиков: материалы 10(15) международного семинара, (г. Воронеж, 18-21 сентября 2022 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 : ФГБОУ

ВО «Воронежский государственный технический университет», 2022. — С. 98—99. — URL: https://isfp.cchgeu.ru/upload/staff/upr-nauki-i-innov/RPSandISFP/ISFP-10_%D1%81%D0%B1%D0%BE%D1%80%D0%BD%D0%B8%D0%BA%20%D1%82%D0%B5%D0%B7%D0%B8%D1%81%D0%BE%D0%B2.pdf (дата обр. 15.05.2025).

Приложение Б. Перечень используемых в тексте аббревиатур и обозначений

- MC** — (англ. *Monte Carlo method*) метод Монте-Карло
- DFT** — (англ. *Density Functional Theory*) теория функционала плотности
- BWA** — (англ. *Bragg-William Approximation*) приближение Брэгга-Уильямса
- CW** — (англ. *Curie-Weiss*) (температура) Кюри-Вейса
- LDA** — (англ. *Local Density Approximation*) приближении локальной плотности
- GGA** — (англ. *Generalized Gradient Approximation*) обобщенное градиентное приближение
- PBE** — (англ. *Perdew-Burke-Ernzerhof*) функционал Пердью-Берк-Эрнзерхофа
- PAW** — (англ. *Projector Augmented Wave method*) метод проектированных присоединённых волн
- ВЭО** — высокоэнтропийные оксиды
- ВЭП** — высокоэнтропийные соединения со структурой перовскита
- МФГ** — морфотропная фазовая граница
- ОР** — (англ. *Order Parameter*) параметр порядка
- SG** — (англ. *spin glass*) спиновое стекло
- SS** — (англ. *solid solution*) твёрдый раствор
- пр. гр.** — пространственная группа
- Н.П.** — неприводимое представление
- ГЦК** — гранецентрированная кубическая (решётка)