

**МОЙСА Максим Олегович**

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ, ДОМЕННАЯ СТРУКТУРЫ И  
СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ НИОБАТОВ НАТРИЯ, КАЛИЯ  
С МУЛЬТИФЕРРОИКОМ ФЕРРИТОМ ВИСМУТА**

*Специальность*

**1.3.8. Физика конденсированного состояния**

*Автореферат*

*диссертации на соискание учёной степени*

**кандидата физико-математических наук**

Работа выполнена в отделе интеллектуальных материалов и нанотехнологий Научно-исследовательского института физики Южного федерального университета.

**Научный руководитель:** доктор физико-математических наук, профессор **Резниченко** Лариса Андреевна  
(Южный федеральный университет, Научно-исследовательский институт физики отдел интеллектуальных материалов и нанотехнологий, заведующий)

**Официальные оппоненты:** доктор физико-математических наук, профессор **Исаев** Владислав Андреевич  
(Кубанский государственный университет, кафедра теоретической физики и компьютерных технологий, профессор)

доктор химических наук, профессор **Винник** Денис Александрович  
(Южно-Уральский государственный университет кафедра «Материаловедение и физико-химия материалов», заведующий)

Защита диссертации состоится **29** октября 2025 года в **15.00** часов на заседании диссертационного совета ЮФУ801.01.06 по физико-математическим наукам (специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния и 1.3.20. Кристаллография, физика кристаллов) при НИИ физики ЮФУ по адресу: 344090, г. Ростов-на-Дону, просп. Стачки, 194, ауд. 411.

С диссертацией можно ознакомиться в Зональной библиотеке имени Ю. А. Жданова Южного федерального университета по адресу: г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 21Ж, и на официальном сайте: <https://hub.sfedu.ru/diss/show/1346221/>.

Автореферат разослан \_\_\_\_\_ августа 2025 года

Отзыв на автореферат (в нём укажите дату, полностью свои фамилию, имя, отчество, учёную степень со специальностью, учёное звание, организацию, подразделение, должность, адрес, телефон, e-mail с согласием на обработку персональных данных и с нумерацией страниц с заверенной подписью рецензента и печатью учреждения следует направлять Гегузиной Г. А., учёному секретарю диссертационного совета ЮФУ801.01.06 обязательно в формате.pdf – на e-mail [geguzina@sfedu.ru](mailto:geguzina@sfedu.ru), а затем в бумажном виде в 2 экз. по адресу: 344090, г. Ростов-на-Дону, просп. Стачки, 194, НИИ физики ЮФУ.

Учёный секретарь диссертационного совета ЮФУ801.01.06

при НИИ физики ЮФУ

Гегузина Галина Александровна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Современному этапу развития физики конденсированного состояния в направлении создания материалов для электронной техники, пьезотехники, медицинской техники и других областей свойственны два основных качества – экологичность и совмещение в одной композиции нескольких разнородных функций. Этому соответствуют сегнето- и пьезоэлектрики, способные преобразовывать механическую энергию в электрическую и наоборот. Среди них явно выделяются материалы на основе твёрдых растворов (ТР) бинарной системы титаната – цирконата свинца (ЦТС) с уникальным количеством различных фаз и поэтому с широкой палитрой разнообразных физических свойств.

Тем не менее, требования экологической безопасности мотивируют исследователей к поиску альтернативных путей создания нетоксичных бессвинцовых функциональных материалов с особыми электрическими и другими свойствами. Среди этих материалов особое место занимают ТР на основе ниобатов щелочных металлов (НЩМ), и прежде всего ниобатов натрия калия (КНН,  $(\text{Na},\text{K})\text{NbO}_3$ ) - единственной системы со структурой типа перовскита, не содержащей токсичный свинец, со свойствами, близкими ЦТС. Это приводит к поиску новых компонентов материалов, обладающих более высокой температурой Кюри по сравнению с ЦТС и сопоставимыми пьезоэлектрическими характеристиками [1].

Стремление к совмещению в одной химической композиции нескольких разнородных функций привело к поиску важных компонентов для добавления к системе ниобата натрия – калия. К таким компонентам следует отнести прежде всего мультиферроик  $\text{BiFeO}_3$  (BFO) – материал, обладающий при комнатной температуре как магнитным, так и сегнетоэлектрическим упорядочениями. Эти и другие факторы сделали BFO объектом разносторонних исследований, включая вопросы фазовой и доменной инженерии, легирования и конструирования систем ТР. [2]

Особый интерес представляют также ТР с участием ниобатов щелочных и щелочно-земельных металлов из неперовскитовых структурных семейств:

псевдоильменита, колумбита, слоистых перовскитоподобных и других, в которых может реализоваться уникальное сочетание ряда физических свойств.

Вследствие сказанного выше необходимо детально изучить фундаментальные связи “состав – структура – свойства”, в том числе проанализировать особенности формирования доменной структуры и процессов переключения в объектах, которые совмещают в себе компоненты из различных структурных семейств и разнородные функции, для понимания природы физических процессов, протекающих в них.

**Цель работы** – установить закономерности формирования кристаллической, доменной, зёрненной структур и возникновения особых диэлектрических, поляризационных свойств в ТР трёхкомпонентных систем  $(1-x-y)\text{NaNbO}_3 - x\text{KNbO}_3 - y\text{CdNb}_2\text{O}_6$  и  $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - x\text{BiFeO}_3$  в широких интервалах температур, напряжённостей постоянных и переменных электрических полей.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **основные задачи**:

- на основе анализа литературных данных по физике интеллектуальных материалов с участием НЦМ и мультиферроика  $\text{BiFeO}_3$  выбрать перспективные для исследований составы в двух трехкомпонентных системах и изготовить их керамические образцы для измерений внутренней (кристаллической, доменной, зёрненной) структуры и обусловленных ею физических свойств;
- выявить влияние термодинамической предыстории керамических образцов выбранных составов на процессы фазообразования, внутреннюю структуру и макроотклики выбранных композиций;
- определить в широких интервалах молярных концентраций элементного состава пьезо-, сегнетоэлектрические свойства и влияние на них температуры и электрических полей;
- провести анализ доменных структур и упругого согласования сегнетоэлектрических фаз в области морфотропного перехода в ТР;

- моделировать петли диэлектрического гистерезиса в материалах на основе НЦМ;
- установить корреляционные связи между элементным составом, внутренней структурой и макросвойствами исследуемых новых керамических ТР, и на их основе предложить материалы для электронной техники.

### Объекты исследования и методы их получения

В качестве объектов исследования выбраны

- ТР квазибинарного разреза системы  $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - x\text{BiFeO}_3$  ( $0.05 \leq x \leq 0.95$ ,  $\Delta x = 0.05$ , система-1);
- ТР трёхкомпонентной системы  $(1-x-y)\text{NaNbO}_3 - x\text{KNbO}_3 - y\text{CdNb}_2\text{O}_6$  ( $y = 0.05 \dots 0.30$ ,  $x = 0.05 \dots 0.65$ ,  $\Delta x = 0.05$ ,  $\Delta y = 0.05$ , система-2).

Керамические образцы получены твердофазным синтезом в две стадии и спечены по обычной керамической технологии. Температура и время первого синтеза для ТР системы-1 –  $T_{\text{синт.1}} = (1120 \dots 1170)$  К (в зависимости от состава),  $\tau_{\text{синт.1}} = 4$  ч, второго синтеза –  $T_{\text{синт.2}} = (1120 \dots 1190)$  К,  $\tau_{\text{синт.2}} = 4$  часа; спекания –  $T_{\text{спек.}} = (1140 \dots 1430)$  К,  $\tau_{\text{спек.}} = 2$  часа, а для ТР системы-2 технологические регламенты оказались более «жесткими» и составили  $T_{\text{синт.1}} = 1220$  К,  $\tau_{\text{синт.1}} = 5$  часов; второго –  $T_{\text{синт.2}} = 1240$  К,  $\tau_{\text{синт.2}} = 10$  часов; температура спекания –  $T_{\text{спек.}} = (1400 \dots 1510)$  К,  $\tau_{\text{спек.}} = 2$  часов. Выбор оптимальных условий приготовления ТР осуществлён на серии пробных образцов размерами  $\varnothing 12$  мм х 2 мм, полученных при различных температурах обжига, с рентгенографическим контролем фазового состава и плотности спечённых образцов. При выбранной оптимальной  $T_{\text{спек.}}$ , обеспечивающей более высокую плотность заготовок, их беспримесность или минимизацию количества паразитных фаз, проводилось спекание образцов опытной партии в форме цилиндра диаметром 12 мм и высотой 36 мм.

*Механическая обработка:* спечённые керамические заготовки подвергались механической обработке (резке по плоскости, шлифовке по плоским поверхностям и торцам) с целью получения измерительных образцов с размерами  $\varnothing 10$  мм х 1 мм.

Перед *металлизацией* образцы прокаливались при температуре  $T_{\text{прок.}} = 770 \text{ K}$  в течение 0.5 часов для удаления остатков органических веществ и обезжиривания поверхностей с целью повышения адгезии металлического покрытия с керамикой. Электроды наносили двукратным вжиганием серебро-содержащей пасты при температуре 1070 K в течение 0,5 часа.

**Научная новизна** полученных результатов заключается в том, что впервые

проведена успешная оптимизация свойств высокоплотной, прочной, беспримесной керамики исследуемых ТР;

определена критическая зависимость фазообразования, формирования кристаллической и зёрненной структур, а также сегнетоэлектрических макрооткликов от термодинамической предыстории (условий приготовления) процессов исследуемых ТР системы-1 и системы-2, связанная с физико-химическими особенностями крайних компонентов этих ТР; построены фазовые диаграммы этих двух систем ТР с выделением областей образования и распада ТР, зон структурных неустойчивостей различной физической природы, областей морфотропных переходов и фазовых состояний;

детально исследованы ТР системы-1 и системы-2 в широких интервалах температур, напряжённостей постоянных/переменных электрических полей, что позволило выявить корреляционные связи «элементный состав – термодинамическая предыстория – кристаллическая, доменная, зёрненная структуры – физические свойства» и закономерности формирования диэлектрических и сегнетоэлектрических свойств объектов при направленном изменении внешних условий;

определены оптимальные объёмные концентрации 90°-ных доменов в тетрагональной фазе ТР системы-2, при которых достигнута полная релаксация механических напряжений на межфазной границе в гетерофазных системах.

**Практическая значимость результатов** заключается в том, что установленные в работе закономерности использованы при разработке multifunctional материалов, эксплуатируемых в широких интервалах внешних воздействий; разработан состав засыпки для спекания

сегнетокерамического материала на основе ниобата натрия, на который получен охранный документ (патент на изобретение).

### **Основные научные положения, выносимые на защиту:**

1. Образование непрерывного ряда твёрдых растворов в системе  $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-x\text{BiFeO}_3$  невозможно, поэтому в системе формируются локальные области гомогенности и несмешиваемости, приводящие к неоднородности твёрдых растворов, степень которой уменьшается вблизи крайних компонентов и при равных их количествах.

2. Установлена корреляция между дисперсией диэлектрических спектров и однородностью элементного состава твёрдых растворов системы  $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-x\text{BiFeO}_3$ : на «расстоянии»  $x=0.20$  от обоих крайних компонентов дисперсия и неоднородность элементного состава принимают максимальные значения, а при близких ( $x \leq 0.05$ ) и практически равных их количествах ( $x \sim 0.50$ ), за счёт упорядочения элементного состава твёрдых растворов дисперсия значительно снижается.

3. В твёрдых растворах системы  $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - x\text{BiFeO}_3$  с  $x = 0.85 \dots 0.95$  в интервале температур от 560 К до 720 К формируются два релаксационных процесса недебаевского типа: при  $x = 0.85$  с энергией активации  $E_{a1} = 0.13$  эВ,  $E_{a2} = 0.32$  эВ, при  $x = 0.90$   $E_{a1} = 0.38$  эВ,  $E_{a2} = 0.32$  эВ.

4. Полная релаксация механических напряжений на межфазной границе в твёрдых растворах системы  $(1-x-y)\text{NaNbO}_3 - x\text{KNbO}_3 - y\text{CdNb}_2\text{O}_6$  с  $y=0.05$ ,  $x=0.10$ ,  $0.40$ ,  $0.45$  реализуется при монодоменном состоянии тетрагональной и моноклинной фаз; в твёрдых растворах с  $y=0.05$ ,  $x=0.05$ ,  $0.20$ ; и  $y=0.075$ ,  $0.10$ ,  $x=0.15$  формирование плоскости с нулевым искажением имеет место при монодоменном состоянии тетрагональной фазы и полидоменной моноклинной фазе; в твёрдых растворах с  $y=0.05$ ,  $x=0.25$ ,  $0.30$ ,  $0.35$  полное снятие механических напряжений происходит в присутствии монодоменной моноклинной фазы при полидоменном состоянии тетрагональной фазы, в некоторых случаях стремящейся к монодоменизации.

**Надёжность и достоверность научных результатов и выводов** обеспечены использованием современного технологического и измерительного оборудования, ежегодно подвергающегося метрологической поверке; применением комплекса взаимодополняющих друг друга хорошо апробированных методов экспериментального и теоретического изучения объектов; проведением исследований на большом количестве образцов с воспроизводимостью получаемых результатов и их всесторонней апробацией в публикациях в рецензируемых высокорейтинговых изданиях и на представительных международных и всероссийских форумах.

**Личный вклад автора** в разработку проблемы заключается в том, что им определены задачи, решаемые в работе; проведены измерения диэлектрических и поляризационных свойств материалов в широком диапазоне внешних воздействий, проведены теоретические расчёты оптимальных объёмных концентрации  $90^\circ$ -ных доменов в тетрагональной фазе сосуществующей с полидоменной орторомбической фазой с моноклинной (М) подъячейкой в гетерофазных объектах; на основании модели Прейзаха построена диаграмма плотности доменных переключений; посредством распределений времён релаксаций проанализирована природа двух релаксационных процессов в исследуемых ТР; сформулированы выводы по работе. Совместно с научным руководителем осуществлён выбор направления исследований, сформулирована цель работы, проведено обсуждение и обобщение полученных в работе данных, а также осуществлена интерпретация некоторых полученных экспериментальных результатов; совместно с проф. Тополовым В.Ю. осуществлена интерпретация полученных теоретических расчётов. Сотрудниками НИИ физики ЮФУ Сорокун Т. Н. и Глазуновой Е. В. изготовлены керамические образцы; Шилкиной Л. А. проведены рентгенографические исследования, Дудкиной С. И., Андриюшиным К. П., и Павленко А. В. даны консультации по проведению измерений диэлектрических характеристик; Кубриным С. П. проведены исследования мёссбауэровского эффекта. Сотрудник ЮНЦ РАН

Назаренко А. В. провёл микроструктурный и элементный анализы, а также исследования методом энерго-дисперсионной спектроскопии.

**Апробация результатов работы проводилась** на Междунар. молодёж. симп. «Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов. (Анализ современного состояния и перспективы развития)» (г. Ростов-на-Дону, 2020 – 2024); Intern. Conf. on «Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications» (Kitakyushu, Japan, 2021); Междунар. науч. конф. студ., асп. и молодых учёных «Перспектива-2021» (Эльбрус, 2021); Междунар. научно-практ. конф. "Открытые физические чтения" (Луганск, 2020–2021); 10 Anniversary Intern. Conf. on "Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications" (Divnomorsk, 2022); Междунар. молодёж. науч. форуме «ЛОМОНОСОВ» (Москва, 2021 – 2022); 10(15) Междунар. сем. по физике сегнетоэластиков (Воронеж, 2022); 54-й Школе ПИЯФ по физике конденсированного состояния (Санкт-Петербург, 2020); Междунар. онлайн-конф. «Исследование сегнетоэлектрических материалов российскими учёными. 100-летие открытия сегнетоэлектричества» (Екатеринбург, 2020); XI Междисципл. науч. форуме с междунар. участием "Новые материалы и перспективные технологии" (Москва, 2020); Междунар. научно-техн. молодёж. конф. «Перспективные материалы конструкционного и функционального назначения», (Томск, 2020); Online Intern. Conf. on «Advanced materials» (Karnataka, India, 2020); XX Ежегодн. молодёж. конф. с междунар. участием ИБХФ РАН-ВУЗы “Биохимическая физика”; IV Симп. “Современное материаловедение” конф. студ.-физ. и молодых учёных (Уфа, Башкортостан, 2020); Всерос. конф. по физике сегнетоэлектриков (Екатеринбург, 2021). III Молодёж. всерос. с междунар. участием науч. конф. "Актуальные проблемы пьезоэлектрического приборостроения" (Ростов-на-Дону, 2021). 26 Всерос. науч. конф. студентов-физиков и молодых учёных (Уфа, Башкортостан, 2022); XI Всерос. научно-практ. конф. студ., асп. и молодых учёных (Волгодонск, 2022); Всерос. молодёж. конф. «Перспективные материалы и высокоэффективные процессы обработки» (Саратов, 2022) и XVII Ежегодн. молодёж. науч. конф. «Наука и технологии Юга России» (Ростов-на-Дону, 2021); XVII Ежегодн. молодёж. науч. конф. «Наука Юга России: достижения и перспективы»: (Ростов-на-Дону, 2022); 2024 International Conference on “Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications” (PHENMA 2024), (Indore, India, 2024);

**Публикации.** По теме диссертации автор имеет 41 публикацию, 2 главы в зарубежных монографиях и 8 статей в рецензируемых журналах, индексируемых в БД Web of Science и Scopus; 1 статью, входящую в ядро РИНЦ и перечень ВАК РФ, 2 патента на изобретения, остальные 28 публикаций – в материалах конференций. В списке основных авторских публикаций их номера снабжены литерой А.

### **Структура и объём диссертации**

Диссертация состоит из введения, пяти разделов, заключения, списка цитированной литературы из 269 источников и двух приложений, изложенных на 185 страницах, включая 74 рисунка и 21 таблицу.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обосновывается актуальность выбранной темы исследования, сформулированы цели и задачи, представлены объекты исследования, продемонстрирована научная новизна и практическая значимость основных полученных результатов и проведенных исследований.

В **первом разделе** представлен литературный обзор современного состояния исследований в области бессвинцовой экологически чистой сегнетопъезокерамики. Рассмотрено развитие исследований в этой области; представлены их основные достижения.

Во **втором разделе** подробно описываются методы получения и исследования образцов.

### *Методы исследования*

*Определение экспериментальной плотности* керамических образцов,  $\rho_{\text{эксп}}$ , осуществляли методом гидростатического взвешивания в октане. При этом  $\rho_{\text{эксп}}$  рассчитывали по формуле  $\rho_{\text{эксп}} = (\rho_{\text{окт}} m_1) / (m_2 - m_3 + m_4)$ , где  $\rho_{\text{окт}}$  – плотность октана,  $m_1$  – масса сухой заготовки,  $m_2$  – масса заготовки, насыщенной октаном,  $m_3$  – масса насыщенной заготовки, взвешенной в октане с подвесом,  $m_4$  – масса подвеса для заготовки. Относительную плотность,  $\rho_{\text{отн}}$ , рассчитывали по формуле  $(\rho_{\text{эксп}} / \rho_{\text{рентг}}) \cdot 100\%$ .

*Рентгеноструктурный анализ* проведён в рамках метода порошковой дифракции с использованием дифрактометров ДРОН-3 и АДП (излучение  $\text{Co}_{K\alpha}$ ; схема фокусировки по Брэггу – Brentano). Расчёт структурных параметров проведён по стандартным методикам [3]. Исследованы измельчённые керамические объекты, что позволило исключить влияние поверхностных эффектов, напряжений и текстур, возникающих в процессе получения керамики. Точность определения параметров перовскитной ячейки: линейных  $\delta a = \delta c = \delta b = \pm 0,05\%$ ; угловых  $\delta \alpha = \delta \beta = \pm 5\%$ ; объёма  $\delta V = \pm 0,07\%$ . Рентгеновскую плотность  $\rho_{\text{рентг}}$  находили по формуле:  $\rho_{\text{рентг}} = 1.66M/V$ , где  $M$  – масса формульной единицы в граммах,  $V$  – объём перовскитной ячейки в  $\text{Å}^3$ .

*Микроструктура керамических образцов* изучена с помощью растрового сканирующего электронного микроскопа Carl Zeiss EVO 40 (Германия). Исследование проведено на поперечных сколах без дополнительной

механической обработки и без нанесения токопроводящего слоя. При его отсутствии наблюдались множественные эффекты накопления заряда, а также значительное изменение контрастности на краях различных неоднородностей, то есть пор, углублений, перепадов высот и других особенностей, поэтому для частичного снятия этих эффектов и увеличения разрешающей способности исследование проводило в режиме пониженного ускоряющего напряжения  $EHT = 15$  кВ при зондовом токе  $I_{\text{проб}} = 7$  пА. В микроскопе использован SE-детектор вторичных электронов Эверхарта – Торнли. Увеличение составляло  $\sim 2000$ , а рабочее расстояние  $WD = (7 \dots 8)$  мм.

Снимки и энерго-дисперсионный анализ (ЭДА) участков поверхностей сколов керамических образцов получены в центре коллективного пользования ЮНЦ РАН с помощью растрового сканирующего электронного микроскопа Carl Zeiss EVO 40 (Германия) с приставкой Oxford «Inca Energy».

*Мёссбауэровские спектры* измерены с помощью спектрометра MS1104Em. В качестве источника  $\gamma$ -квантов использовался  $^{57}\text{Co}$  в матрице родия. Для нагрева образца использовалась печь MSF-750. Модельная расшифровка спектра осуществлялась в программе SpectrRelax. Изомерные сдвиги рассчитывались относительно металлического  $\alpha$ -Fe. Для определения температуры магнитного фазового перехода  $T_N$  использовалась методика температурного сканирования. При магнитном фазовом переходе парамагнитные линии мёссбауэровского спектра трансформируются в зеемановский секстет. Данная трансформация сопровождается уменьшением интенсивности парамагнитных линий. На основе данных по интенсивности парамагнитных линий  $I_m(T)$  при последовательном понижении температуры, по спаду на зависимости  $I_m(T)$  определено значение  $T_N$ .

*Относительную диэлектрическую проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь в широком интервале температур и частот определяли с помощью измерительного стенда на базе LCR-метра Agilent 4980A. Зависимости от температуры действительной и мнимой частей относительной комплексной диэлектрической проницаемости  $\epsilon^*/\epsilon_0 = \epsilon'/\epsilon_0 - i\epsilon''/\epsilon_0$  в интервале  $T = (300 \dots 900)$  К и диапазоне частот  $f = (10^3 \dots 10^6)$  Гц получены на неполяризованных образцах. Аппроксимация кривых  $\epsilon'/\epsilon_0(\omega)$ ,  $\epsilon''/\epsilon_0(\omega)$  при  $\omega = 2\pi f$ , проведена с использованием формулы Гавриляка – Негами [4]*

$$\varepsilon^* - \varepsilon_\infty = \sum_{k=1}^2 \left( \frac{\Delta\varepsilon_k}{(1+(i\omega\tau_k)^{1-\alpha_k})^{\beta_k}} \right), \quad (1)$$

где  $\alpha_k$  и  $\beta_k$  – параметры распределения,  $\tau$  – время релаксации,  $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{cm} - \varepsilon_\infty$ ,  $\varepsilon_{cm}$  – статистическая,  $\varepsilon_\infty$  – высокочастотная диэлектрические проницаемости.-и формулы Диссада – Хилла [4]

$$\varepsilon^* - \varepsilon_\infty = \frac{\Delta\varepsilon(\Gamma(1-n+m)_2F_1(1-n, 1-m; 2-n; \frac{1}{1+i\omega\tau}))}{\Gamma(2-n)\Gamma(m)(1+i\omega\tau)^{1-n}}, \quad (2)$$

где  ${}_2F_1(1-n, 1-m; 2-n; 1/1 + i\omega\tau)$  – гипергеометрическая функция Гаусса,  $n$  и  $m$  – параметры распределения.

Фитинг экспериментальных зависимостей проводился с использованием метода наименьших квадратов. Критерием качества аппроксимации выступил коэффициент детерминации.

Учитывая особенности релаксационных процессов каждого из исследуемых ТР, нами определены энергии активации этих процессов из соотношения Аррениуса [4]:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_B T_m}\right) \quad (3)$$

или соотношения Фогеля – Фулчера [4]

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_B (T_m - T_f)}\right), \quad (4),$$

где  $E_a$  – энергия активации,  $\tau_0$  – предэкспоненциальный множитель,  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $T_m$  – температура релаксационного максимума,  $T_f$  – температура перехода в стеклодипольное состояние.

В рамках алгоритма Метра [5] для описания сосуществующих сегнетоэлектрических фаз в области морфотропного перехода [6] проведён анализ сосуществующих сегнетоэлектрических фаз и не 180°-ных доменных (двойниковых) структур. Сосуществующие полидоменные фазы характеризуются матрицами дисторсий  $\|M_{ij}\|$  и  $\|N_{ij}\|$  и зависят [6] от параметров элементарных ячеек фаз, ориентаций кристаллографических осей заданных типов доменов, их объёмных концентраций и углов взаимного поворота кристаллографических осей соседних доменов. При этом условия полной релаксации внутренних механических напряжений на межфазных границах имеют вид:

$$DI = 0; J < 0. \quad (5)$$

В формулах (5)  $I = D_{11} + D_{22} + D_{33}$ ,  $D = \det \| D_{ij} \|$ ,  $J = \begin{vmatrix} D_{11} & D_{12} \\ D_{21} & D_{22} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} D_{22} & D_{23} \\ D_{32} & D_{33} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} D_{33} & D_{31} \\ D_{13} & D_{11} \end{vmatrix}$

зависят от матричных элементов  $D_{ij} = \sum_{k=1}^3 (N_{ik}N_{jk} - M_{ik}M_{jk})$ , которые выражаются [5] через элементы матриц дисторсий  $\| M_{ij} \|$  и  $\| N_{ij} \|$  сосуществующих фаз. Исследуемые ТР системы-2 принадлежат морфотропной области и содержат М- и Т- фазу.

Объёмные концентрации двух типов  $90^\circ$ -ных доменов Т-фазы равны  $q$  и  $1-q$  соответственно (см. рис. 1), а объёмные концентрации двух типов  $60^\circ$ -ных ( $120^\circ$ -ных) доменов М-фазы задаются с помощью параметров  $t = O_1$  или  $O_2$  и  $1 - t = O_3$  или  $O_4$ .

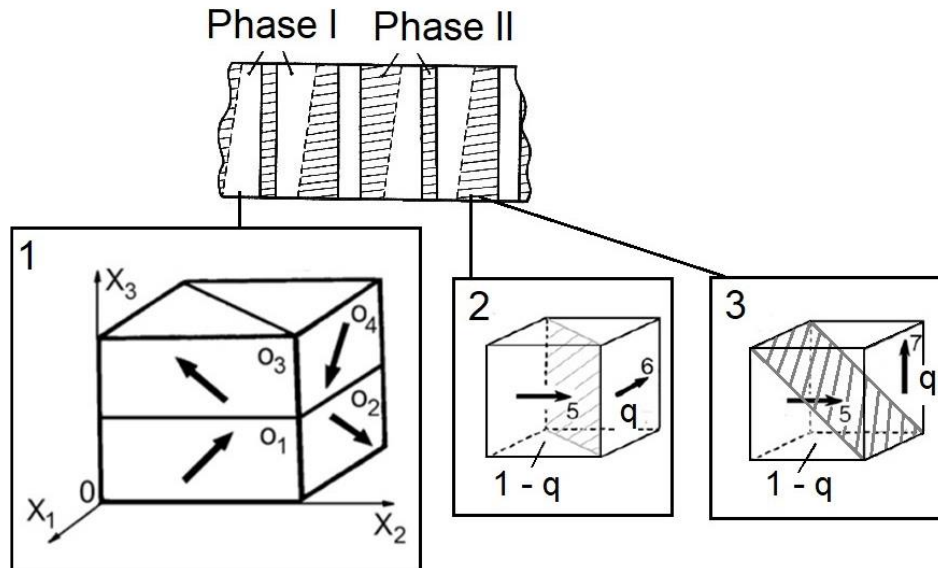


Рисунок. 1 – Схематическое изображение фрагмента гетерофазного кристалла и различных типов доменов, отличных от  $180^\circ$ -ных, в М- фазе (вставка 1) и Т-фазе (вставки 2 и 3).

Ориентации векторов спонтанной поляризации различных типов не  $180^\circ$ -ных доменов показаны стрелками [A9]

*Модель Прейзаха.* Семейство петель диэлектрического гистерезиса ( $P$ – $E$ -петли) получено посредством подачи синусоидального сигнала электрического поля на измерительном стенде СТЕР (схема Сойера – Тауэра) при комнатной температуре и частоте  $f = 50$  Гц (кратковременное воздействие  $\sim 1$  цикл). В электрических полях, при которых проявляется гистерезисное поведение сегнетоэлектрика, формализм Прейзаха [7] позволяет судить об

особенностях процессов доменных переключений. Плотность переключения доменов по внутренним ( $E_i$ ) и локальным коэрцитивным ( $E_c$ ) полям можно определить из семейства петель диэлектрического гистерезиса. Индивидуальный домен в рамках модели Прейзаха описывается прямоугольной петлёй гистерезиса, которая характеризуется локальным коэрцитивным полем, равным полуширине петли, и внутренним полем, определяющим сдвиг петли гистерезиса относительно оси поляризации. Внутреннее поле определяется взаимодействием между индивидуальным доменом и его окружением.

В общем случае плотность переключения вычисляется как вторая смешанная производная поляризации на нисходящей ветви петли диэлектрического гистерезиса по амплитуде и мгновенному значению электрического поля:

$$\rho^-(E, E_m) = \partial^2 P^- / \partial E \partial E_m, \quad (6)$$

где  $E_m$  и  $E$  – амплитуда и мгновенное значение напряжённости электрического поля соответственно,  $P^-$  – поляризация на нисходящих ветвях петель гистерезиса.

Для построения диаграммы плотности переключения в координатах внутренних ( $E_i$ ) и коэрцитивных ( $E_c$ ) полей используются выражения (7):

$$E_c = \frac{E_m - E}{2}; E_i = \frac{E_m + E}{2}. \quad (7)$$

**Третий** раздел посвящён проблемам изоморфизма и фазообразования, а также исследованию внутренней структуры в ТР системы - 2. Проанализировав условия кристаллохимического изоморфизма в системе-2, нами установлено, что замещения в  $A$ -подрешётке составов исследуемой системы, удовлетворяющие правилу Гольдшмидта ( $\Delta R < 15\%$ ), возможны, но разница ЭО  $\text{Bi}^{3+}$  и  $(\text{Na}_{0.5}^{1+}\text{K}_{0.5}^{1+})$ , равная 1.02, то есть большая, чем 0.4, такое замещение не допускает. Что же касается замещений в  $B$  – подрешётке ( $\text{Nb}^{5+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ ), они удовлетворяют обоим требованиям ( $\Delta R = 1.52\%$ , то есть  $< 15\%$  и  $\Delta \text{ЭО} = 0.23$ , то есть  $< 0.4$ ).

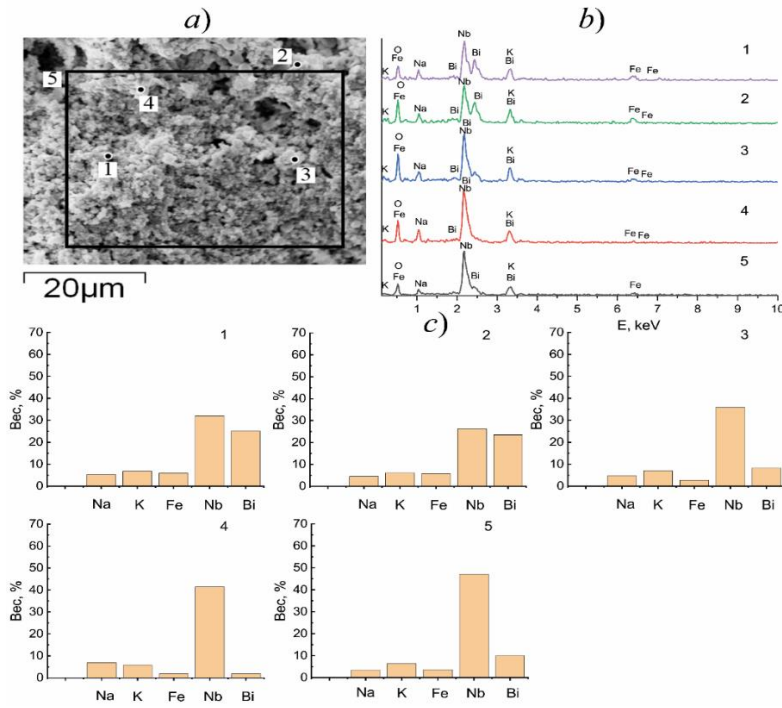


Рисунок 3 – Фрагмент микроструктуры (а), энергодисперсионные спектры (б), весовое содержание химических элементов (с) в составе ТР системы-2 с  $x = 0.15$

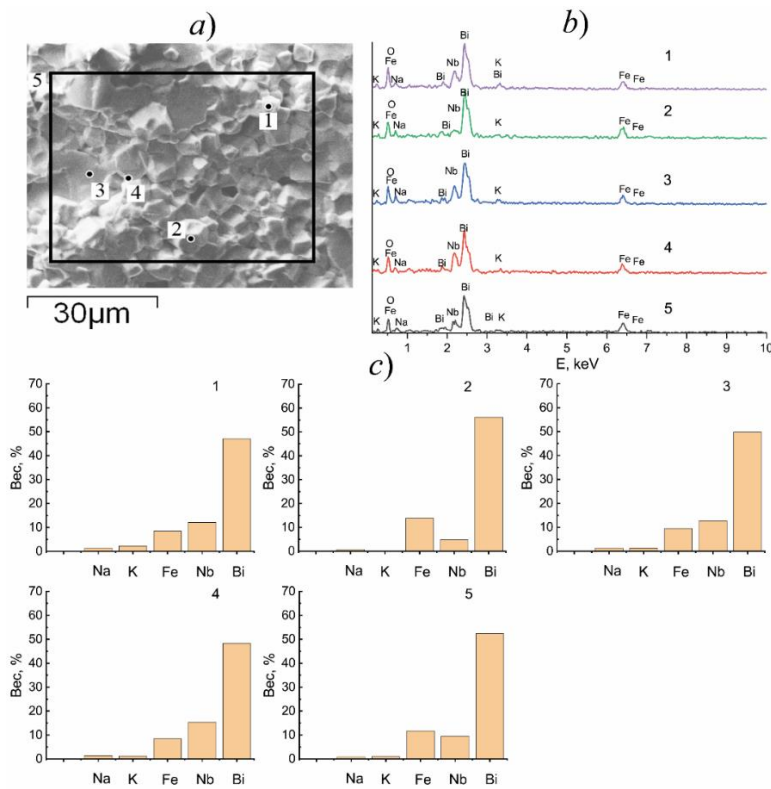


Рисунок 4 – Фрагмент микроструктуры (а), энергодисперсионные спектры (б), весовое содержание химических элементов (с) в составе ТР - 2 с  $x = 0.75$

Таким образом, в связи с тем, что не выполняется одно из условий кристаллохимического изоморфизма в  $A$ -подрешётке исследуемой системы, вопрос о возможности полной непрерывной растворимости компонентов в ней

остаётся открытым, требующим детальных рентгенографических исследований и учёта влияния условий получения ТР. Рентгенографическим анализом было установлено, что распад ТР, то есть сосуществование нескольких изосимметричных фаз при изменении  $T_{\text{спек.}}$  в пределах одного состава практически во всем концентрационном интервале свидетельствует о том, что непрерывный ряд ТР в квазибинарном разрезе исследуемой системы  $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - x\text{BiFeO}_3$  не образуется [A1]. Результаты, касающиеся однородности ТР с различным содержанием  $\text{BiFeO}_3$ , получены при исследовании их комбинированным методом, включающем элементный и микроструктурный анализы, а также энерго-дисперсионную спектроскопию (рисунки 3 и 4). Установлено, что вблизи крайних компонентов структуры ТР как по зерновым полям, так и по элементному составу, наиболее однородны. С отступлением от них с обеих сторон на  $x \sim 0.25$  зёрненный ландшафт – бимодален: основная масса зёрен – мелкие, неправильной формы, с присутствием крупных зёрен в виде плит, с прямолинейными границами, что традиционно связывается с образованием в шихтах жидких фаз. В этих же ТР наблюдается локальное нарушение стехиометрии составов, «стихающее» к центру квазибинарной системы при  $x > 0.50$ . И далее, в области, богатой содержанием  $\text{BiFeO}_3$ , как уже говорилось выше, примерно при  $x \sim 0.75 \dots 0.85$  мы видим пик неоднородности по зерну и стехиометрии, постепенно уменьшающийся при приближении к  $\text{BiFeO}_3$ .

В четвёртом разделе исследуются дисперсионные и магнитные явления в ТР системы  $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - x\text{BiFeO}_3$  в интервале  $T = (10 \dots 900)$  К. На рисунке 5 представлены зависимости от концентрации  $\text{BiFeO}_3$  ( $x$ ) в системе  $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - x\text{BiFeO}_3$  глубины дисперсии,  $\epsilon_d$ , диэлектрической проницаемости в области высоких (1) при  $T=500$  К и низких (2) при  $T=200$  К температур. Видно, что наиболее однородны ТР вблизи компоненты  $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ . Постепенное его насыщение ферритом висмута приводит при  $x = 0.2$  к максимальной неоднородности ТР, которая при дальнейшем обогащении системы мультиферроиком и приближении к  $x = 0.4 \dots 0.5$

уменьшается, продолжая снижаться в области низких температур (см. рисунок 5, кривая 2). А в области высоких – при  $x > 0.5$  неоднородность ТР ведёт себя как в области, близкой к компоненту  $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ , то есть, формируя максимум при  $x \sim 0.70 \dots 0.80$  и далее спадая при приближении к чистому  $\text{BiFeO}_3$ . Таким образом, ТР максимально неоднородны, внешним проявлением чего является величина  $\varepsilon_d$ , на расстоянии  $x = 0.20$  от обоих крайних компонентов. При практически равных их количествах ( $x \sim 0.50$ ), вероятно, за счёт упорядочения элементного состава, ТР – наиболее однородны (см. рисунок 5, кривая 1). При низких температурах (см. рисунок 5, кривая 2) эта картина несколько смазана, но идеология её всё-таки повторяет кривую 1 на рисунке 5.

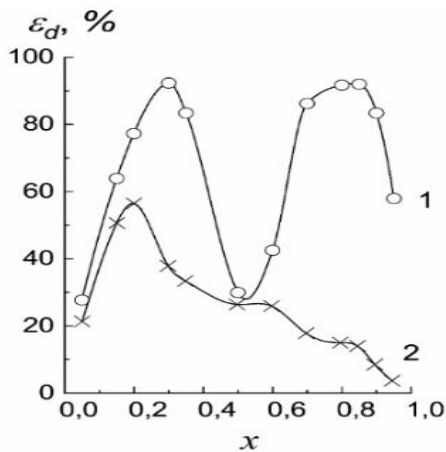


Рисунок 5 – Зависимости от концентрации  $\text{BiFeO}_3$  ( $x$ ) в системе  $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - x\text{BiFeO}_3$  глубины дисперсии диэлектрической проницаемости  $\varepsilon_d$  в областях высоких (1) и низких (2) температур

Было выявлено также, что в исследуемых ТР наблюдаются размытые магнитные фазовые переходы. С ростом концентрации  $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$  ширина области магнитного фазового перехода увеличивается с 40 К для образца с  $x = 0,95$  до 280 К для образца с  $x = 0,60$  (рисунок 6), но при  $x < 0,60$  размытие резко уменьшается, что, скорее всего, является следствием возрастающей локальной неоднородности элементного состава ТР при обогащении  $\text{BiFeO}_3$  сложным компонентом  $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ . В случае образца с  $x = 0,4$  спад зависимости  $I_m(T)$  происходит в окрестности  $T_M^{\text{старт}} = 640$  К, причём значение  $I_m(T)$  остаётся сравнительно высоким при 15 К, то есть магнитное упорядочение возникает при температурах, близких к абсолютному нулю. Похожее поведение демонстрируют и зависимости  $I_m(T)$  для образцов с  $x = 0,1$  и  $0,2$ , но тогда в окрестности 200 К  $I_m(T)$  наиболее быстро спадает, что,

вероятно, обусловлено магнитным состоянием у небольшой части ионов в областях с более высокой концентрацией ионов  $\text{Fe}^{3+}$ .

На рисунках 7 и 8 показаны зависимости  $\varepsilon'/\varepsilon_0(\omega)$ ,  $\varepsilon''/\varepsilon_0(\omega)$  и  $\varepsilon''(\varepsilon')$  ТР системы-2 с  $x = 0.85 \dots 0.95$  при температурах 625 К ( $x = 0.85 \dots 0.90$ ) и 570 К ( $x = 0.95$ ) и для выделения релаксационного максимума  $\varepsilon''/\varepsilon_0(\omega)$  был учтён сингулярный член, связанный с вкладом сквозной электропроводности в  $\varepsilon''/\varepsilon_0$ . Установлено, что в ТР состава с  $x = 0.85$  и с  $x = 0.90$  при 625 К в диэлектрический отклик дают вклад два релаксационных процесса недебаевского типа, каждый из которых хорошо описывается формулой Гавриляка – Негами (выражение (1)) [4]. В ТР с  $x = 0.95$  при 570 К удалось идентифицировать отклик первого процесса, который хорошо описывается уравнением Диссадо – Хилла (выражение (2)).

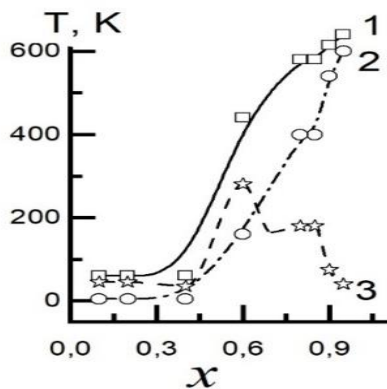


Рисунок 6 – Концентрационные зависимости температур начала  $T_M^{start}$  (кривая 1) и окончания,  $T_M^{fin}$ , (кривая 2), ширины размытия  $\Delta T_M$  (кривая 3) магнитных фазовых переходов ТР системы-2

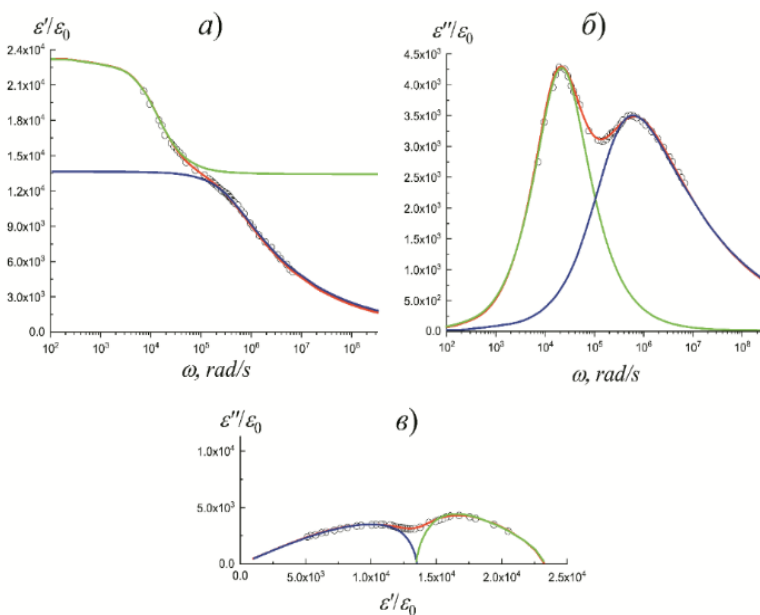


Рисунок 7 – Зависимости  $\varepsilon'/\varepsilon_0(\omega)$ ,  $\varepsilon''/\varepsilon_0(\omega)$  и  $\varepsilon''(\varepsilon')$  ТР системы-2 с  $x = 0.85$  при  $T = 625$  К (точки – экспериментальные данные, зелёная линия – аппроксимационная кривая для первого процесса, синяя линия – аппроксимационная кривая для второго процесса, красная линия – результат сложения процессов)

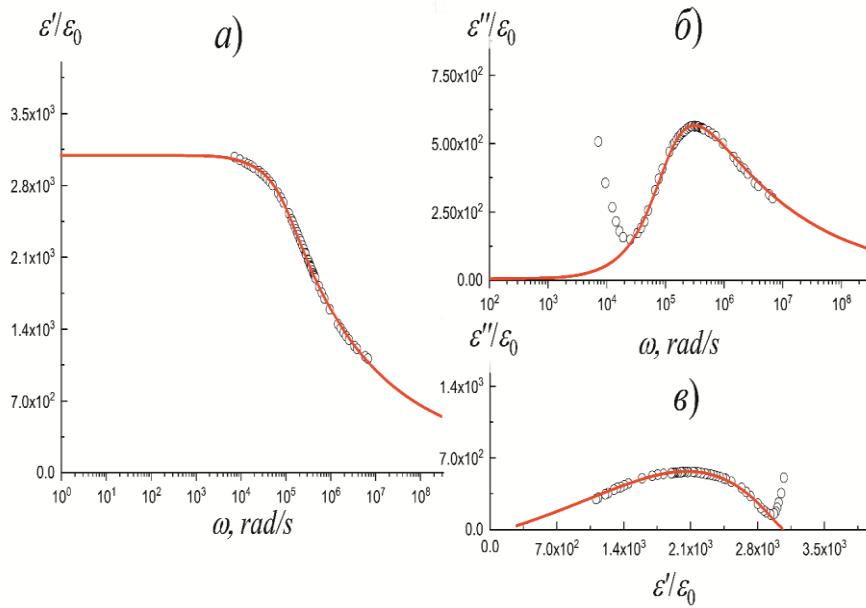


Рисунок 8 –  
 Зависимости  
 $\epsilon'/\epsilon_0(\omega)$ ,  $\epsilon''/\epsilon_0(\omega)$  и  
 $\epsilon''(\epsilon')$  ТР системы-2  
 с  $x = 0.95$  при  $T =$   
 $570$  К (точки –  
 экспери-мент,  
 красная линия –  
 аппроксимация)

Нами было обнаружено [A10] также начало отклика второго процесса, основная часть которого находится вне исследовательского интервала частот, что делает невозможным определение параметров распределения для данного процесса. Полагаясь на особенности диэлектрической релаксации в исследуемых ТР, были получены энергии активации всех обнаруженных процессов из выражений (3) и (4). Установлено, что в ТР системы- 2 с  $x = 0.85$  энергии активации первого и второго процессов составляют  $0.135$  эВ и  $0.329$  эВ, соответственно. Энергию активации первого процесса в данном случае можно связать со скачкообразным перемещением носителей заряда, локализованных в виде поляронов [8], энергию активации второго процесса – с релаксацией поверхностного заряда на границе раздела кластеров с различным химическим составом [9], которые были обнаружены в ранее указанных экспериментах. В ТР с  $x = 0.90$  обнаружено также два процесса с близкими значениями энергии активации  $0.380$  эВ и  $0.326$  эВ, соответственно.

Возрастание энергии активации первого процесса, вероятно, связано с изменением механизма проводимости, который обусловлен первой ионизацией кислородных вакансий, которая приведет к образованию проводящих электронов [10], а снижение  $E_a$  второго процесса – со снижением количества кластеров с различным химическим составом. В ТР с  $x = 0.95$  удалось оценить энергию активации первого процесса, механизм которого схож с первым процессом в ТР с  $x = 0.90$  [A10].

**Пятый** раздел посвящён анализу формирования не  $180^\circ$ -ной доменной (двойниковой) структуры и доменно-ориентационных процессов в трёхкомпонентной системе-2. Здесь также представлены результаты исследований пьезо/диэлектрических и поляризационных свойств в широком интервале внешних воздействий [A2 – A9]. На рисунке 9 представлены зависимости оптимальных объёмных концентраций  $90^\circ$ -ных доменов типов 5, 6 и 5, 7 в Т-фазе для ТР системы-2 с  $y = 0.05$ ,  $x = 0.05 \dots 0.10$  от объёмных концентраций отдельных типов  $60^\circ$  ( $120^\circ$ )-ных доменов М-фазы при выполнении условий (5) полной релаксации механических напряжений в гетерофазной области.

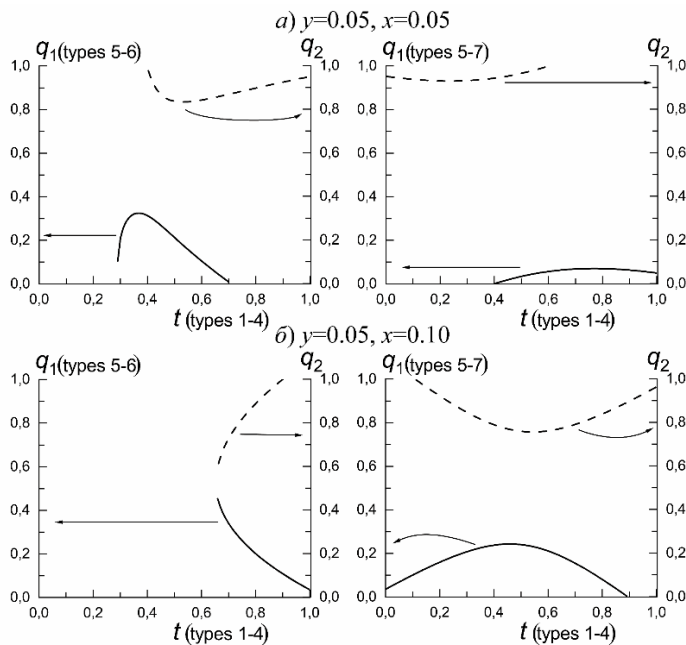


Рисунок 9 – Зависимость оптимальных объёмных концентраций  $q_i$  доменов Т-фазы от объёмной концентрации  $t$  доменов типов 1 и 4 в М-фазе ТР системы-2 с  $y = 0.05$ ,  $x = 0.05 \dots 0.10$  [A9]

Из проведённого анализа упругого согласования сегнетоэлектрических фаз в исследованных ТР можно выделить следующее. Полная релаксация механических напряжений на межфазной границе в ТР с  $y = 0.05$ ,  $x = 0.10$ ;  $0.40$ ;  $0.45$  реализуется при монодоменном состоянии Т- и М- фаз; в ТР с  $y = 0.05$ ,  $x = 0.05$ ;  $0.20$  и  $y = 0.075$ ;  $0.10$ ,  $x = 0.15$  - при монодоменном состоянии Т-фазы и полидоменной М- фазе; в ТР с  $y = 0.05$ ,  $x = 0.25$ ;  $0.30$ ;  $0.35$  - в присутствии монодоменной М-фазы при полидоменном состоянии Т-фазы, в некоторых случаях стремящейся к монодоменизации.

На диаграмме плотности переключения  $\rho^-(E_c, E_i)$  исследованной сегнетокерамики (СК) состава  $0.725\text{NaNbO}_3 - 0.20\text{KNbO}_3 - 0.075\text{CdNb}_2\text{O}_6$

(рисунок 10) обнаружено формирование пика плотности вероятности с центром вблизи  $E_c = 12 \text{ кВ}\cdot\text{см}^{-1}$  и  $E_i = 2.5 \text{ кВ}\cdot\text{см}^{-1}$ .

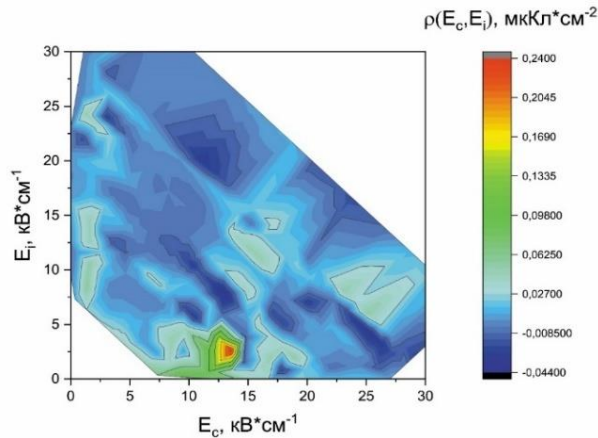


Рисунок 10 – Диаграмма плотности переключения  $\rho^-(E_c, E_i)$  исследованной СК состава  $0.725\text{NaNbO}_3 - 0.20\text{KNbO}_3 - 0.075\text{CdNb}_2\text{O}_6$  в координатах  $E_c$  и  $E_i$

Данные значения внутренних и коэрцитивных полей соответствуют сегнетожесткой керамике согласно представлениям [11]. Установлено, что локальные коэрцитивные поля смещаются в сторону больших значений при росте амплитуды внешнего электрического поля. Отметим, что функция распределения располагается в узком диапазоне коэрцитивных полей, что позволяет предположить наличие однородности доменной структуры с энергетической точки зрения в исследуемом объекте.

В **Заключении** представлены *основные научные результаты и выводы диссертации*.

1. Проведена постадийная оптимизация условий приготовления твёрдых растворов системы  $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - x\text{BiFeO}_3$  методом твердофазного синтеза и спекания по обычной керамической технологии варьированием температурных и временных режимов на всех стадиях изготовления образцов исследованных составов и на основе их рентгенофазового анализа и измерений относительной плотности оптимизированы условия изготовления беспримесной, высокоплотной и высококачественной керамики.

2. Определены кристаллическая структура, микроструктура, диэлектрические и магнитные свойства керамических образцов различных составов твёрдых растворов системы  $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - x\text{BiFeO}_3$  в широких

диапазонах внешних воздействий: температуры и переменного электрического поля

3. Установлено, что непрерывный ряд твёрдых растворов в квазибинарном разрезе исследуемой системы  $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - x\text{BiFeO}_3$  не образуется, о чём свидетельствует распад твёрдых растворов практически во всем концентрационном интервале и сосуществование нескольких изосимметричных фаз при изменении температуры спекания каждого состава.

4. В системе  $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - x\text{BiFeO}_3$  обнаружены два фазовых перехода: первый связан с фактическим распадом твёрдых растворов, который имеет место в интервале  $0.00 < x < 0.05$ , второй переход - из кубической фазы в ромбоэдрическую фазу происходит в интервале  $0.80 < x < 0.85$ .

5. В твёрдых растворах системы  $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - x\text{BiFeO}_3$  с  $x=0.3$  и  $x=0.8$  на зависимостях параметров ячейки от температуры выявлены участки их постоянства в температурных интервалах  $T = 383...463$ ;  $T = 483...513$  и  $T = 563...683$  К, что свидетельствует о структурных неустойчивостях.

6. В твёрдых растворах системы  $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - x\text{BiFeO}_3$  с  $x = 0.80...0.95$  существуют области, отличающиеся химическим составом, что может создавать на границах таких областей поляризацию Максвелла - Вагнера и, как следствие, сквозную электропроводность.

7. Симметрия кристаллической решётки твёрдых растворов системы  $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - x\text{BiFeO}_3$  с  $x = 0.85...0.95$  остаётся ромбоэдрической вплоть до  $T = 783$  К.

8. Элементным и микроструктурным анализами, а также энерго-дисперсионной спектроскопией установлено, что вблизи крайних компонентов структуры твёрдых растворов как по зерновым полям, так по элементному составу, наиболее однородны. С отступлением от них с обеих сторон на  $x \sim 0.25$  установлена бимодальность зёрненного ландшафта и локальное отсутствие стехиометрии составов, которая вновь наблюдается к центру квазибинарной системы при  $x > 0.50$ . При  $x \sim 0.75$  мы видим пик неоднородности (по зерну и стехиометрии), постепенно уменьшающийся при приближении к  $\text{BiFeO}_3$ .

9. В твёрдых растворах системы  $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - x\text{BiFeO}_3$  с  $x = 0.85 \dots 0.95$  в интервале  $T = 560 \dots 720$  К формируются два релаксационных процесса недебаевского типа с энергиями активации 0.135 эВ и 0.329 эВ, соответствующими в первом случае скачкообразному перемещению носителей заряда, локализованных в виде поляронов, и ионизацией кислородных вакансий, а во втором – поляризации поверхностного заряда на границе кластеров различного элементного состава.

10. Выявлено формирование размытых магнитных фазовых переходов в твёрдых растворах системы  $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - x\text{BiFeO}_3$  с  $x = 0.6 \dots 1.0$  в интервале температур 400 ... 580 К. С увеличением молярной концентрации  $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$  ширина области магнитного фазового перехода увеличивается от 40 К при  $x = 0.95$  до 280 К для твёрдого раствора с  $x = 0.60$ , что обусловлено ростом неоднородности структуры.

11. Определены оптимальные объёмные концентрации  $90^\circ$ -ных доменов  $q$  и  $1 - q$  в тетрагональной фазе, сосуществующей с полидоменной моноклинной фазой в двухфазных твёрдых растворах системы  $(1-x-y)\text{NaNbO}_3 - x\text{KNbO}_3 - y\text{CdNb}_2\text{O}_6$ , а также проинтерпретированы условия достижения полной релаксации напряжений в гетерофазных образцах с учётом ограниченного числа типов доменов сосуществующих фаз.

12. У сегнетокерамики состава  $0.725\text{NaNbO}_3 - 0.20\text{KNbO}_3 - 0.075\text{CdNb}_2\text{O}_6$  при комнатной температуре обнаружены формирование близкой к насыщению петли гистерезиса при амплитуде воздействующего поля  $E_m = 40$  кВ·см<sup>-1</sup> и пик плотности переключения при  $E_c = 12$  кВ·см<sup>-1</sup> и  $E_i = 2.5$  кВ·см<sup>-1</sup>, что соответствует значениям, характерным для сегнетожесткой керамики, а функция распределения доменов располагается в узком диапазоне коэрцитивных полей.

#### Цитированная литература

1. Jaffe, B. Piezoelectric Ceramics / B. Jaffe, W. Cook, H. Jaffe. – New York: Academic Press, 1971. – 317 p
2. Park, S.-E. Crystallographically engineered BaTiO<sub>3</sub> single crystals for high-performance piezoelectrics / S.-E. Park, S. Wada, L. E. Cross, T. R. ShROUT // Journal of Applied Physics. – 1999. – V. 86. – №5. – P. 2746-2750
3. Фесенко Е. Г Семейство перовскита и сегнетоэлектричество / Фесенко Е. Г. — Москва: Атомиздат, 1972 — 248 с.

4. Богатин, А. С., Турик, А. В. Процессы релаксационной поляризации в диэлектриках с большой сквозной проводимостью / А. С. Богатин, А. В. Турик — г. Ростов-на-Дону: Феникс, 2013 — 256 с.

5. Metrat G. Theoretical determination of domain structure at transition from twinned phase: application to the tetragonal-orthorhombic transition of  $\text{KNbO}_3$  // *Ferroelectrics*. — 1980. — Vol. 26. — P. 801–804.

6. Topolov, V. Yu. *Heterogeneous Ferroelectric Solid Solutions. Phases and Domain States*. — 2nd ed. — Cham: Springer International Publ., 2018. — 192 p.

7. Турик, А. В. Экспериментальное исследование статистического распределения доменов в сегнетокерамике / А. В. Турик // *Физика твёрдого тела*. — 1963. — Т. 5, № 10. — С. 2922–2924.

8. Sunanda T. D. Structural, dielectric and conductivity studies of  $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$  -  $\text{BiFeO}_3$  multiferroic solid solution / T. D. Sunanda, M. Shidaling, I. Shivaraja, S. Rayaprol, S.K. Deshapande, M.V. Murugendrappa, B. Angadi // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2017. — Vol. 724. — P. 787-798.

9. Wang T. Dielectric relaxation and Maxwell-Wagner interface polarization in  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  doped  $0.65\text{BiFeO}_3$ – $0.35\text{BaTiO}_3$  ceramics / T. Wang, J. Hu, H. Yang, L. Jin, X. Wei, Ch. Li, F. Yan, Y. Lin // *Journal of Applied Physics*. — 2017. — Vol. 121. — Art. No. 084103.

10. Reis S.P. Processing of  $\text{BiFeO}_3$  thin films to control their dielectric response / S.P. Reis, F.E. Freitas, E.B. Araújo // *Ferroelectrics*. — 2020. — Vol. 560. — P. 61–69.

11. Characterisation of porous PZT ceramics by first-order reversal curves (FORC) diagrams / D. Piazza, L. Stoleriu, L. Mitoseriu et al // *Journal of the European Ceramic Society*. — 2006. — Vol. 26. — P. 2959–2962

## ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

### *1. Главы в зарубежных совместных монографиях*

A1. Influence of the elemental composition and thermodynamic background on the processes of phase formation in solid solutions of the triple system  $\text{NaNbO}_3$ - $\text{KNbO}_3$ - $\text{BiFeO}_3$  / M.O. Moysa, L.A. Shilkina, K.P. Andryushin, A.S. Pavlenko, L.A. Reznichenko // *Advanced Materials. Proceedings of the International Conference on «Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications», PHENMA 2023*. Springer Proceedings in Physics. — Cham: Springer, 2024. — Vol. 41. — P. 78-84. Режим доступа: <https://doi.org/10.1007/978-3-031-52239-0>. - ISBN 978-3-031-52239-0

A2. Evolution of dielectric hysteresis loops and piezoactivity state in the sodium-potassium-cadmium niobate system under changing conditions of external influences / M.O. Moysa, D.D. Lebedenko, K.P. Andryushin, L.A. Reznichenko // *Monograph. «Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications – 2023»*. New York: Nova Science Publishers, 2024. — P. 71-76. Режим доступа: <https://doi.org/10.52305/QBBT0335>. — ISBN: 979-8-89113-839-1

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

A3. The influence of internal structures on the polarization properties of solid solutions of the three-component system of sodium niobates - potassium – cadmium / Moysa M.O., Nagaenko A.V., Shilkina L.A., Andryushin K.P., Andryushina I.N., Reznichenko L.A. // *Ferroelectrics*. – 2021. – Vol. 575. – № 01. – P. 64-74. DOI:10.1080/00150193.2021.1888228.

A4. Dielectric spectroscopy, piezoelectric and ferroelastic properties of solid solutions of the three-component system  $(1-x-y)$   $\text{NaNbO}_3 - x\text{KNbO}_3 - y\text{CdNb}_2\text{O}_6$  in the temperature range (10-330) K / M O Moysa, K P Andryushin, S P Kubrin, I N Andryushina, L.A. Reznichenko // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2021. – Vol. 1942. – Art. № 012027 (5p.). – doi:10.1088/1742-6596/1942/1/012027

A5. Analysis of non-180° domain structures in lead-free ferroelectric solid solutions based on  $\text{NaNbO}_3$  and  $\text{KNbO}_3$ , perovskites and  $\text{CdNb}_2\text{O}_6$  coulombite / M. O. Moysa, V. Yu. Topolov, L. A. Shilkina, K. P. Andryushin, and L. A. Reznichenko. // *Ferroelectrics*. – 2022. – Vol. 598. – P. 35-42. – <https://doi.org/10.1080/00150193.2022.2102819>

A6. Ferroelectric solid solutions with perovskite- and columbite-type components: From a formation of structures to domain and hysteresis phenomena / M. O. Moysa V. Yu. Topolov K. P. Andryushin A. V. Nagaenko L. A. Shilkina M. V. Il'ina O. I. Soboleva S. Sahoo L. A. Reznichenko. // *Journal of Advanced Dielectrics*. – 2022. – Vol. 12. – Art. № 2250023 (11p.). – <https://doi.org/10.1142/S2010135X22500230>

A7. Dielectric spectroscopy of solid solutions based on sodium - potassium - cadmium in the temperature range (10 ÷ 900) K / Moysa M.O., Andryushin K.P., Pavlenko, A.V., Kubrin S.P., Reznichenko L.A. // *Journal of Advanced Dielectrics*. – 2022. – Vol. 12. – № 41. – Art. № 2244001. – DOI: 10.1142/S2010135X22440015

A8. Switching Processes in a  $0.725\text{NaNbO}_3-0.20\text{KNbO}_3-0.075\text{CdNb}_2\text{O}_6$  Ferroelectric Solid Solution / M. O. Moysa, M. V. Talanov, K. P. Andryushin, N. A. Shvetsova, I. A. Shvetsov & A. N. Rybyanets. // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. – 2023. – Vol. 87. – P. 1322–1325. DOI: 10.3103/S1062873823703239

A9. Heterophase states in ferroelectric solid solutions of sodium, potassium and cadmium niobates / M.O. Moysa, V.Yu. Topolov, L.A. Shilkina, K.P. Andryushin, L.A. Reznichenko // Journal of Advanced Dielectrics. – 2025. – Vol. 15, № 2. – Art. № 2450016 (11p.). DOI: 10.1142/S2010135X24500164

A10. Dielectric relaxation, crystal structure and magnetic phenomena in solid solutions based on alkali metal niobates and bismuth ferrite in a wide range of external influences / M.O. Moysa, A.V. Pavlenko, L.A. Shilkina, S.P. Kubrin, K.P. Andryushin, L.A. Reznichenko // Ceramics International. – 2025. – Vol. 51, № 4. – P. 5208-5216. DOI:10.1016/j.ceramint.2024.11.494

#### *4. Результаты интеллектуальной деятельности*

A11. Патент № 2767817 С1 Российская Федерация, МПК С04В 35/495, С04В 35/645, С04В 35/111. Состав засыпки для спекания сегнетопъезоэлектрического керамического материала на основе ниобата натрия: заявл. 24.09.2021: опубл. 22.03.2022 / Л. А. Резниченко, К. П. Андрюшин, Е. В. Глазунова, С.И. Дудкина, М.О. Мойса, И.Н. Андрюшина, И.А. Вербенко; заявитель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет».

A12. Патент № 2764404 С1 Российская Федерация, МПК С04В 35/491, Н01L 41/187. Высокочастотный пьезоэлектрический керамический материал на основе титаната-цирконата свинца: заявл. 12.07.2021: опубл. 17.01.2022 / К. П. Андрюшин, И. Н. Андрюшина, Е. В. Глазунова, С.И. Дудкина, М.О. Мойса, И.А. Вербенко; заявитель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет».

**Работа выполнялась в рамках Государственных заданий в сфере научной деятельности:** научные проекты № (0852-2020-0032)/(БАЗ0110/20-3-07ИФ), № FENW-2023-0010/(ГЗ0110/23-11-ИФ); внутреннего гранта ЮФУ в рамках реализации Программы стратегического академического лидерства Южного федерального университета (регистрационный номер ЕГИСУ НИОКТР: 122022200233-1), Стипендий Правительства РФ (Приказ № 1982-к от 14 февраля 2022 г.; Приказ № 7179-к от 31 мая 2022 г.; Приказ № 2720-к от 22 февраля 2023 г.).