

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

На правах рукописи

ГРАПЕНКО ОЛЬГА ЮРЬЕВНА

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
МНОГОКАТИОННЫХ ПЕРОВСКИТОВ $\text{Pb}(\text{Sc}, \text{In}, \text{Fe}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Sn})\text{O}_3$

1.3.8. Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук
Власенко Валерий Григорьевич

г. Ростов-на-Дону – 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	4
1 Многокатионные перовскиты на основе свинца: кристаллическая структура и диэлектрические свойства	13
1.1 Высокоэнтропийные перовскиты.....	13
1.2 Двойные перовскиты и твердые растворы на их основе.	26
2 Объекты и экспериментальные методы.....	40
3 Локальное атомное строение упорядоченного среднеэнтропийного перовскита $\text{PbSc}_{1/4}\text{Fe}_{1/4}\text{Nb}_{1/4}\text{Ta}_{1/4}\text{O}_3$	45
3.1 Кристаллическая структура $\text{PbSc}_{1/4}\text{Fe}_{1/4}\text{Nb}_{1/4}\text{Ta}_{1/4}\text{O}_3$	45
3.2 Элементный состав $\text{PbSc}_{1/4}\text{Fe}_{1/4}\text{Nb}_{1/4}\text{Ta}_{1/4}\text{O}_3$	47
3.3 Мёссбауэровские спектры $\text{PbSc}_{1/4}\text{Fe}_{1/4}\text{Nb}_{1/4}\text{Ta}_{1/4}\text{O}_3$	48
3.4 Рентгеновские спектры поглощения $\text{PbSc}_{1/4}\text{Fe}_{1/4}\text{Nb}_{1/4}\text{Ta}_{1/4}\text{O}_3$	49
3.5 Диэлектрические свойства $\text{PbSc}_{1/4}\text{Fe}_{1/4}\text{Nb}_{1/4}\text{Ta}_{1/4}\text{O}_3$	59
4 От среднеэнтропийных к высокоэнтропийным свинцовым перовскитам: структура и релаксационный диэлектрический отклик $\text{PbFe}_{1/4}\text{In}_{1/4}\text{Nb}_{1/4}\text{Ta}_{1/4}\text{O}_3$ и $\text{PbFe}_{1/5}\text{In}_{1/5}\text{Nb}_{1/5}\text{Ta}_{1/5}\text{Ti}_{1/5}\text{O}_3$	62
4.1 Микроструктура $\text{PbFe}_{1/4}\text{In}_{1/4}\text{Nb}_{1/4}\text{Ta}_{1/4}\text{O}_3$ и $\text{PbFe}_{1/5}\text{In}_{1/5}\text{Nb}_{1/5}\text{Ta}_{1/5}\text{Ti}_{1/5}\text{O}_3$	62
4.2 Кристаллическая структура $\text{PbFe}_{1/4}\text{In}_{1/4}\text{Nb}_{1/4}\text{Ta}_{1/4}\text{O}_3$ и $\text{PbFe}_{1/5}\text{In}_{1/5}\text{Nb}_{1/5}\text{Ta}_{1/5}\text{Ti}_{1/5}\text{O}_3$	64
4.3 Диэлектрические свойства $\text{PbFe}_{1/4}\text{In}_{1/4}\text{Nb}_{1/4}\text{Ta}_{1/4}\text{O}_3$ и $\text{PbFe}_{1/5}\text{In}_{1/5}\text{Nb}_{1/5}\text{Ta}_{1/5}\text{Ti}_{1/5}\text{O}_3$	67
5 Высокоэнтропийные перовскиты $\text{PbSc}_{1/5}\text{M}_{1/5}\text{Nb}_{1/5}\text{Ta}_{1/5}\text{Ti}_{1/5}\text{O}_3$ ($M = \text{In}, \text{Fe}$): формирование утроенной сверхструктуры и фазовый переход в $R3m$	70
5.1 Микроструктура и элементный состав $\text{PbSc}_{1/5}\text{M}_{1/5}\text{Nb}_{1/5}\text{Ta}_{1/5}\text{Ti}_{1/5}\text{O}_3$ ($M = \text{In}, \text{Fe}$)	70

5.2 Кристаллическая структура $\text{PbSc}_{1/5}\text{M}_{1/5}\text{Nb}_{1/5}\text{Ta}_{1/5}\text{Ti}_{1/5}\text{O}_3$ ($M = \text{In}, \text{Fe}$).....	73
5.3 Температурная эволюция кристаллической структуры $\text{PbSc}_{1/5}\text{M}_{1/5}\text{Nb}_{1/5}\text{Ta}_{1/5}\text{Ti}_{1/5}\text{O}_3$ ($M = \text{In}, \text{Fe}$)	75
5.4 Диэлектрические свойства $\text{PbSc}_{1/5}\text{M}_{1/5}\text{Nb}_{1/5}\text{Ta}_{1/5}\text{Ti}_{1/5}\text{O}_3$ ($M = \text{In}, \text{Fe}$)	81
5.4 Феноменологическая модель фазовых переходов $\text{PbSc}_{1/5}\text{M}_{1/5}\text{Nb}_{1/5}\text{Ta}_{1/5}\text{Ti}_{1/5}\text{O}_3$ ($M = \text{In}, \text{Fe}$)	83
6 Новые высокоэнтропийные перовскиты $\text{PbSc}_{1/5}\text{In}_{1/5}\text{Nb}_{1/5}\text{Ta}_{1/5}\text{Zr}_{1/5}\text{O}_3$ и $\text{PbSc}_{1/7}\text{In}_{1/7}\text{Nb}_{1/7}\text{Ta}_{1/7}\text{Ti}_{1/7}\text{Zr}_{1/7}\text{Sn}_{1/7}\text{O}_3$: исследование структуры и диэлектрических свойств.....	88
6.1 Микроструктура $\text{PbSc}_{1/5}\text{In}_{1/5}\text{Nb}_{1/5}\text{Ta}_{1/5}\text{Zr}_{1/5}\text{O}_3$ и $\text{PbSc}_{1/7}\text{In}_{1/7}\text{Nb}_{1/7}\text{Ta}_{1/7}\text{Ti}_{1/7}\text{Zr}_{1/7}\text{Sn}_{1/7}\text{O}_3$	88
6.2 Кристаллическая структура $\text{PbSc}_{1/5}\text{In}_{1/5}\text{Nb}_{1/5}\text{Ta}_{1/5}\text{Zr}_{1/5}\text{O}_3$ и $\text{PbSc}_{1/7}\text{In}_{1/7}\text{Nb}_{1/7}\text{Ta}_{1/7}\text{Ti}_{1/7}\text{Zr}_{1/7}\text{Sn}_{1/7}\text{O}_3$	89
6.3 Диэлектрические свойства $\text{PbSc}_{1/5}\text{In}_{1/5}\text{Nb}_{1/5}\text{Ta}_{1/5}\text{Zr}_{1/5}\text{O}_3$ и $\text{PbSc}_{1/7}\text{In}_{1/7}\text{Nb}_{1/7}\text{Ta}_{1/7}\text{Ti}_{1/7}\text{Zr}_{1/7}\text{Sn}_{1/7}\text{O}_3$	96
Заключение	100
Список используемых источников.....	104
Приложение А. Список публикаций автора по теме диссертации	118
Приложение Б. Список сокращений и условных обозначений.....	122

Введение

Актуальность темы. Интерес к разработке новых диэлектрических материалов во многом связан с требованиями современной электроники, где необходимы системы с повышенной плотностью запасаемой энергии и стабильными характеристиками при работе в жёстких условиях. Традиционные керамические диэлектрики в этом отношении обладают рядом ограничений: их эффективность и устойчивость снижаются при высоких электрических полях и повышенных температурах, что сдерживает развитие высокоомощных конденсаторных устройств.

Один из подходов, позволяющих преодолеть эти ограничения, связан с использованием концепции высокоэнтропийных материалов, предполагающей введение нескольких различных катионов в одну кристаллическую подрешётку. В случае перовскитных оксидов это приводит к формированию многокомпонентных систем с высокой конфигурационной энтропией. Такое усложнение состава, с одной стороны, способствует стабилизации структуры, а с другой – открывает дополнительные возможности для варьирования диэлектрических и сегнетоэлектрических свойств. Вместе с тем, несмотря на заметный рост числа работ в этой области, остаётся открытым вопрос о том, каким образом химический беспорядок, локальные структурные особенности и макроскопический диэлектрический отклик взаимосвязаны в многокатионных перовскитах.

Сложность заключается в том, что даже в высокоэнтропийных системах не исключено существование ближнего катионного порядка и локальных структурных искажений, которые могут приводить к образованию наноразмерных областей различного типа. Именно эти особенности во многом определяют функциональные свойства материалов. Однако их экспериментальное обнаружение и корректная интерпретация возможны только при комплексном применении различных методов, включая такие как рентгеноструктурный анализ, рентгеновская спектроскопия поглощения, мёссбауэровская спектроскопия и другие.

Неорганические оксиды со структурой типа перовскита, такие как PbTiO_3 , $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$, $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$, $\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ и $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$, являются известными сегнетоэлектриками, релаксорами либо мультиферроиками, хорошо изученными как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения. «Высокоэнтропийный» подход к созданию материалов позволяет получить на их основе материалы, отличающиеся новыми или улучшенными свойствами, что обуславливает его значимость как с прикладной, так и с фундаментальной точек зрения. Особый интерес может представлять выбор следующих катионов *B*-подрешётки: Sc^{3+} , In^{3+} , Fe^{3+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} и Sn^{4+} , поскольку они существенно различаются по валентности, ионным радиусам и влиянию на локальную кристаллическую структуру. Такое сочетание позволяет целенаправленно изменять конфигурационную энтропию, обеспечивая одновременно высокий уровень конфигурационного беспорядка, локальные флуктуации заряда и деформации кислородных октаэдров, что создаёт предпосылки для формирования различных типов катионного упорядочения, конкуренции фаз и возникновения полярных состояний и релаксорных свойств. Кроме того, выбранные катионы входят в состав ряда известных сегнетоэлектрических и релаксорных перовскитов, что позволяет рассматривать исследование этих многокомпонентных систем как развитие представлений о взаимосвязи состава, структуры и свойств более простых свинец-содержащих соединений.

Поэтому исследование многокатионных свинец-содержащих перовскитов формального состава $\text{Pb}(\text{Sc},\text{In},\text{Fe},\text{Nb},\text{Ta},\text{Ti},\text{Zr},\text{Sn})\text{O}_3$ и выяснение особенностей формирования их кристаллической структуры и диэлектрического отклика представляет значительный научный и практический интерес, являясь **актуальной фундаментальной задачей** физики конденсированного состояния, которая на данном этапе находится в начальной стадии своего решения.

Предметом исследования являются особенности кристаллической структуры и электрофизических свойств многокатионных Pb-содержащих перовскитов сложного состава типа $\text{Pb}(\text{Sc},\text{In},\text{Fe},\text{Nb},\text{Ta},\text{Ti},\text{Zr},\text{Sn})\text{O}_3$

Цель работы: установить особенности формирования кристаллической и локальной атомной структуры, катионного упорядочения, дефектных состояний и диэлектрического отклика в средне- и высокоэнтропийных соединениях сложного состава $\text{Pb}(\text{Sc}, \text{In}, \text{Fe}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Sn})\text{O}_3$ со структурой типа перовскита.

Для реализации поставленной цели были сформулированы следующие **задачи:**

- определить качественный и количественный фазовый состав керамических образцов многокатионных соединений со структурой типа перовскита;
- установить особенности кристаллической структуры полученных соединений;
- выявить структурные изменения и возможные фазовые переходы под воздействием температуры;
- установить особенности локального катионного распределения и валентные состояния;
- выявить наличие и тип сверхструктуры, а также роль дефектов в формировании структуры;
- определить температурно-частотные зависимости диэлектрической проницаемости и установить характер диэлектрического отклика.

Объекты исследования: керамические образцы высоко- и среднеэнтропийных сложных оксидов со структурой типа перовскита: $\text{PbSc}_{1/4}\text{Fe}_{1/4}\text{Nb}_{1/4}\text{Ta}_{1/4}\text{O}_3$ (PSFNT), $\text{PbFe}_{1/4}\text{In}_{1/4}\text{Nb}_{1/4}\text{Ta}_{1/4}\text{O}_3$ (PFINT), $\text{PbFe}_{1/5}\text{In}_{1/5}\text{Nb}_{1/5}\text{Ta}_{1/5}\text{Ti}_{1/5}\text{O}_3$ (PFINTT), $\text{PbSc}_{1/5}\text{Fe}_{1/5}\text{Nb}_{1/5}\text{Ta}_{1/5}\text{Ti}_{1/5}\text{O}_3$ (PSFNNTT), $\text{PbSc}_{1/5}\text{In}_{1/5}\text{Nb}_{1/5}\text{Ta}_{1/5}\text{Ti}_{1/5}\text{O}_3$ (PSINTT), $\text{PbSc}_{1/5}\text{In}_{1/5}\text{Nb}_{1/5}\text{Ta}_{1/5}\text{Zr}_{1/5}\text{O}_3$ (PSINTZ) и $\text{PbSc}_{1/7}\text{In}_{1/7}\text{Nb}_{1/7}\text{Ta}_{1/7}\text{Ti}_{1/7}\text{Zr}_{1/7}\text{Sn}_{1/7}\text{O}_3$ (PSINTTZS).

Методы исследования. Для решения поставленных задач были использованы современные экспериментальные методы исследования кристаллической структуры и физических свойств твёрдых тел. Методом порошковой рентгеновской дифракции как в лабораторных условиях, так и с

использованием синхротронного излучения, с последующим уточнением структуры методом Ритвельда определялись фазовый состав и кристаллическая структура. Методом рентгеновской дифракции в широком температурном диапазоне изучалась температурная эволюция структуры и фазовые переходы. Методом сканирующей электронной микроскопии определялась микроструктура керамических образцов, а элементный состав определялся с использованием энергодисперсионного рентгеноспектрального анализа. Методом мёссбауэровской спектроскопии (^{57}Fe) исследовалось локальное окружение ионов железа и его валентные состояния. Методом EXAFS-спектроскопии в области K -краёв поглощения железа и ниобия, а также L_3 -краёв тантала и свинца определена локальная атомная структура и ближний порядок. Методом диэлектрической спектроскопии в широком диапазоне температур и частот изучались диэлектрические свойства образцов.

Научная новизна полученных результатов:

1. Совокупность экспериментальных данных о структуре и диэлектрических свойствах новых многокатионных перовскитов: $\text{PbSc}_{1/4}\text{Fe}_{1/4}\text{Nb}_{1/4}\text{Ta}_{1/4}\text{O}_3$, $\text{PbFe}_{1/4}\text{In}_{1/4}\text{Nb}_{1/4}\text{Ta}_{1/4}\text{O}_3$, $\text{PbFe}_{1/5}\text{In}_{1/5}\text{Nb}_{1/5}\text{Ta}_{1/5}\text{Ti}_{1/5}\text{O}_3$, $\text{PbSc}_{1/5}\text{Fe}_{1/5}\text{Nb}_{1/5}\text{Ta}_{1/5}\text{Ti}_{1/5}\text{O}_3$, $\text{PbSc}_{1/5}\text{In}_{1/5}\text{Nb}_{1/5}\text{Ta}_{1/5}\text{Ti}_{1/5}\text{O}_3$, $\text{PbSc}_{1/5}\text{In}_{1/5}\text{Nb}_{1/5}\text{Ta}_{1/5}\text{Zr}_{1/5}\text{O}_3$ и $\text{PbSc}_{1/7}\text{In}_{1/7}\text{Nb}_{1/7}\text{Ta}_{1/7}\text{Ti}_{1/7}\text{Zr}_{1/7}\text{Sn}_{1/7}\text{O}_3$.
2. Показано, что в среднеэнтропийном перовските $\text{PbSc}_{1/4}\text{Fe}_{1/4}\text{Nb}_{1/4}\text{Ta}_{1/4}\text{O}_3$ ближний катионный порядок формируется в наноразмерных областях, обогащённых либо B^{3+} - либо B^{5+} -катионами, а зарядовая компенсация этих областей обеспечивается образованием вакансий свинца либо кислорода.
3. Предложена феноменологическая модель для описания сегнетоэлектрического фазового перехода первого рода в высокоэнтропийных перовскитах $\text{PbSc}_{1/5}\text{Fe}_{1/5}\text{Nb}_{1/5}\text{Ta}_{1/5}\text{Ti}_{1/5}\text{O}_3$ и $\text{PbSc}_{1/5}\text{In}_{1/5}\text{Nb}_{1/5}\text{Ta}_{1/5}\text{Ti}_{1/5}\text{O}_3$.
4. Определяющим фактором структурных искажений и характера диэлектрического отклика всех исследуемых многокатионных соединений является

химическая природа и сегнетоактивность B -катионов, а не величина конфигурационной энтропии.

Теоретическая значимость полученных результатов в том, что они вносят значимый вклад в развитие физики многокатионных перовскитов. В перовскитах с высокой конфигурационной энтропией могут возникать сложные иерархические структурные состояния, включающие сосуществование глобально высокосимметричной структуры с локальным катионным упорядочением и дефектной компенсацией атомов кислорода и свинца. Обнаружено, что даже в условиях сильного структурного беспорядка формируется ближний порядок в расположении атомов в B -подрешётке, что уточняет представления о характере катионного распределения. Выявленная роль дефектной структуры в стабилизации локально упорядоченных областей расширяет фундаментальные представления о механизмах зарядовой компенсации и их влиянии на кристаллическую структуру многокатионных перовскитов. Взаимосвязи между реальной структурой и диэлектрическими свойствами исследованных материалов углубляют представления о природе релаксорного состояния и их структурных флуктуаций.

Полученные результаты показывают, что определяющую роль в формировании структурных искажений и характера диэлектрического отклика играют химическая природа и сегнетоактивность B -катионов, тогда как конфигурационная энтропия, главным образом, влияет на фазовую стабильность и образование вторичных фаз. В целом эти результаты дополняют представления о структуре, дефектах и динамике кристаллической решётки высоко- и среднеэнтропийных оксидных перовскитах при внешних воздействиях, что соответствует задачам физики конденсированного состояния по изучению структуры и свойств подобных сложных твёрдых тел.

Практическая значимость полученных результатов состоит в том, что они могут быть применены при создании новых диэлектрических материалов с требуемыми функциональными свойствами. Показано, что варьирование конфигурационной энтропии, состава B -подрешётки и дефектной структуры может

управлять фазовой стабильностью, симметрией и диэлектрическим откликом многокатионных перовскитов. Это, в свою очередь, позволяет целенаправленно разрабатывать материалы с релаксорными свойствами, характеризующиеся размытыми фазовыми переходами и выраженной частотной дисперсией диэлектрической проницаемости в широком интервале температур.

Выявленные закономерности, связывающие локальный катионный порядок и дефектную структуру с диэлектрическими свойствами исследованных многокатионных перовскитов могут служить основой для направленного поиска и оптимизации энерго-накопительных диэлектрических материалов на их основе.

Продemonстрированная возможность стабилизировать однофазную перовскитную структуру путём повышения конфигурационной энтропии имеет высокую значимость для создания технологически устойчивых многокатионных материалов, отличающихся высокой структурной однородностью.

Результаты работы применимы при разработке диэлектрических материалов для импульсных конденсаторов, устройств накопления энергии и других элементов функциональной электроники, а также для синтеза новых составов перовскитных оксидов с регулируемыми свойствами.

Положения, выносимые на защиту:

1. Среднеэнтропийный перовскит $\text{PbSc}_{1/4}\text{Fe}_{1/4}\text{Nb}_{1/4}\text{Ta}_{1/4}\text{O}_3$ характеризуется выраженной локальной атомной неоднородностью, которая согласуется с катионным упорядочением типа 1:2 в *B*-подрешётке и может быть описана моделью чередования локальных областей с различным соотношением B^{3+} и B^{5+} катионов, зарядовая компенсация которых осуществляется коррелированными дефектами Pb- и O-подрешёток.

2. При переходе от четырехкатионной среднеэнтропийной *B*-подрешётки соединений $\text{PbSc}_{1/4}\text{Fe}_{1/4}\text{Nb}_{1/4}\text{Ta}_{1/4}\text{O}_3$ и $\text{PbSc}_{1/4}\text{In}_{1/4}\text{Nb}_{1/4}\text{Ta}_{1/4}\text{O}_3$ к пятикатионной высокоэнтропийной *B*-подрешётке соединений $\text{PbSc}_{1/5}\text{Fe}_{1/5}\text{Nb}_{1/5}\text{Ta}_{1/5}\text{Ti}_{1/5}\text{O}_3$ и $\text{PbSc}_{1/5}\text{In}_{1/5}\text{Nb}_{1/5}\text{Ta}_{1/5}\text{Ti}_{1/5}\text{O}_3$ сохраняется атомное упорядочение типа 1:2, что указывает на конкуренцию и сосуществование энтропийного разупорядочения и энергетически выгодного локального химического порядка в сложных Pb-содержащих перовскитах.

3. Введение PbTiO_3 в среднеэнтропийные Pb-содержащие перовскиты $\text{PbSc}_{1/4}\text{In}_{1/4}\text{Nb}_{1/4}\text{Ta}_{1/4}\text{O}_3$, $\text{PbSc}_{1/4}\text{Fe}_{1/4}\text{Nb}_{1/4}\text{Ta}_{1/4}\text{O}_3$ и $\text{PbFe}_{1/4}\text{In}_{1/4}\text{Nb}_{1/4}\text{Ta}_{1/4}\text{O}_3$ приводит к понижению симметрии кристаллической решётки от кубической к ромбоэдрической в $\text{PbSc}_{1/5}\text{Fe}_{1/5}\text{Nb}_{1/5}\text{Ta}_{1/5}\text{Ti}_{1/5}\text{O}_3$ и $\text{PbSc}_{1/5}\text{In}_{1/5}\text{Nb}_{1/5}\text{Ta}_{1/5}\text{Ti}_{1/5}\text{O}_3$ и к тетрагональной в $\text{PbFe}_{1/5}\text{In}_{1/5}\text{Nb}_{1/5}\text{Ta}_{1/5}\text{Ti}_{1/5}\text{O}_3$, что дает возможность обнаружить морфотропные фазовые границы в твердых растворах $(1-x)\text{PbSc}_{1/4}\text{M}_{1/4}\text{Nb}_{1/4}\text{Ta}_{1/4}\text{O}_3 - x\text{PbTiO}_3$ ($\text{M}=\text{Fe}, \text{In}$) и $(1-x)\text{PbFe}_{1/4}\text{In}_{1/4}\text{Nb}_{1/4}\text{Ta}_{1/4}\text{O}_3 - x\text{PbTiO}_3$, включая границы между ромбоэдрической и тетрагональной фазами, а также границы между кубическим релаксорным и ромбоэдрическим/тетрагональным сегнетоэлектрическим состояниями.

4. Средне- $\text{PbFe}_{1/4}\text{In}_{1/4}\text{Nb}_{1/4}\text{Ta}_{1/4}\text{O}_3$ и высокоэнтропийные $\text{PbFe}_{1/5}\text{In}_{1/5}\text{Nb}_{1/5}\text{Ta}_{1/5}\text{Ti}_{1/5}\text{O}_3$, $\text{PbSc}_{1/5}\text{Fe}_{1/5}\text{Nb}_{1/5}\text{Ta}_{1/5}\text{Ti}_{1/5}\text{O}_3$, $\text{PbSc}_{1/5}\text{In}_{1/5}\text{Nb}_{1/5}\text{Ta}_{1/5}\text{Ti}_{1/5}\text{O}_3$, $\text{PbSc}_{1/5}\text{In}_{1/5}\text{Nb}_{1/5}\text{Ta}_{1/5}\text{Zr}_{1/5}\text{O}_3$ и $\text{PbSc}_{1/7}\text{In}_{1/7}\text{Nb}_{1/7}\text{Ta}_{1/7}\text{Ti}_{1/7}\text{Zr}_{1/7}\text{Sn}_{1/7}\text{O}_3$ перовскиты демонстрируют размытые максимумы диэлектрической проницаемости, а обнаруженный температурный гистерезис диэлектрической проницаемости, указывает на конкуренцию между релаксорным состоянием и фазами с пониженной симметрией.

Достоверность полученных результатов и выводов обеспечена использованием современных измерительных приборов высокого разрешения, стандартизованных и общепринятых методов исследования, сопоставлением полученных экспериментальных результатов с литературными данными, а также воспроизводимостью экспериментально полученных данных. Надёжность полученных результатов подтверждается их соответствием современным концепциям физики конденсированного состояния.

Апробация работы: Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на всероссийских и международных конференциях: 10(15) Международный семинар «Физика сегнетоэластиков» (Воронеж, 2025); XXI Ежегодная молодёжная научная конференция «Наука Юга России: достижения и перспективы», (Ростов-на-Дону, 2025) ; XXIV Всероссийская школа-конференция молодых учёных «Актуальные проблемы неорганической химии» (Красновидово, 2025); X Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Химические проблемы современности» (Донецк, 2026).

Личный вклад автора состоит: в анализе научной литературы по теме диссертации, в измерениях методами электронной микроскопии, рентгеновской дифракции, различных спектроскопических методов – диэлектрической спектроскопии, Мёссбауэровской спектроскопии и рентгеновской спектроскопии поглощения, а также обработке полученных данных. Постановка цели и задач исследования, планирование экспериментов, интерпретация и результатов исследования, формулирование научных положений, основных результатов и выводов, подготовка научных статей к печати проводились совместно с научным руководителем и соавторами.

Автор выражает признательность своему научному руководителю, д-ру физ.-мат. наук Валерию Григорьевичу Власенко. Благодарность также выражается д-ру физ.-мат. наук Никите Валерьевичу Тер-Оганесяну за внимание к работе, ценные рекомендации и поддержку на всех этапах исследования и д-ру хим. наук Инне Викторовне Лисневской за содержательные консультации, конструктивные замечания и обсуждения, существенно повлиявшие на формирование научных результатов и их интерпретацию.

Отдельная признательность адресована сотрудникам НИИ физики ЮФУ – канд. хим. наук Ивану Геннадьевичу Шептуну, Антону Андреевичу Заболотному, НИЦ КИ канд. хим. наук Елизавете Сергеевне Куликовой, канд. физ.-мат. наук Евгению Владимировичу Храмову, канд. физ.-мат. наук Серегину Алексею Юрьевичу – за помощь в проведении экспериментов и участие в научных обсуждениях. Курчатовскому комплексу синхротронно-нейтронных исследований НИЦ «Курчатовский институт» выражается благодарность за предоставленное пучковое время на синхротроне «КИСИ-Курчатов».

Научные проекты: Диссертационная работа основана на результатах исследований, выполненных при поддержке гранта, в котором автор выступал в качестве исполнителя:

Проект государственного задания Минобрнауки РФ, регистрационный номер Г30110/26-05-ИФ (FENW-2026-0010) «Электронное, атомное строение,

химический и фазовый состав топологических изоляторов, метаповерхностей, оксидных систем, нано-композитов и комплексов $3d$ -металлов для использования в спинтронике, фотонике и катализе». Сроки выполнения: 01.01.2026-31.12.2028г.

Публикации: Основные результаты диссертации опубликованы в 10 работах, из которых 5 статей – в рецензируемых научных журналах из Перечня ВАК Минобрнауки РФ, реферируемых в базах данных Web of Science и Scopus: *Ceramics International* (Q1), *Materials Science and Engineering: B* (Q1), *Неорганические материалы* (Q4), *Кристаллография* (Q4), *Журнал структурной химии* (Q3) и 5 тезисов докладов в трудах международных и всероссийских конференций.

Структура и объем работы: Диссертация состоит из введения, 6 разделов, заключения, списка литературы из 132 источников, изложенных на 123 страницах, включая 8 таблиц и 23 рисунка. В конце диссертации приведён список публикаций автора, отмеченный литерой «А». Список сокращений и условных обозначений приведен в приложении «Б»

1 Многокатионные перовскиты на основе свинца: кристаллическая структура и диэлектрические свойства

Перовскитные оксиды относятся к широкому классу функциональных материалов, свойства которых в значительной степени определяются составом и распределением катионов по кристаллографическим позициям. При увеличении числа компонентов возрастает химическое разупорядочение, возникают локальные искажения кристаллической решётки, изменяются условия формирования полярных состояний и характер фазовых переходов. Поэтому при исследовании многокатионных перовскитов важно учитывать взаимосвязь химического состава, катионного упорядочения, кристаллической структуры и диэлектрических свойств. В данном разделе рассмотрены высокоэнтропийные перовскиты, комплексные свинец-содержащие перовскиты и твёрдые растворы на их основе с основным вниманием к особенностям их структуры и диэлектрического поведения.

1.1 Высокоэнтропийные перовскиты

В условиях возрастающей потребности в диэлектрических конденсаторах, обладающих высокой плотностью энергии и повышенной надёжностью для применения в силовой электронике, исследование и разработка керамических конденсаторных материалов сталкивается с рядом серьёзных трудностей. Керамические конденсаторы считаются перспективными для систем с высокой скоростью заряда–разряда и высокой плотностью мощности, однако их практическое применение ограничено низкой плотностью энергии и ограниченной рабочей стабильностью при повышенных температурах и напряжениях, что требует оптимизации свойств диэлектриков [1, 2]. Современные концепции проектирования диэлектрической керамики в значительной степени стандартизированы, а большинство систем основаны на традиционных композициях и структуре, при этом сложности композиционного оптимального дизайна, стабильности фаз и управления дефектами затрудняют достижение одновременно высокой плотности энергии, высокой эффективности и надёжности [1, 3]. Поэтому поиск новых подходов к созданию высокоэффективных

диэлектрических керамических материалов – через управление микроструктурой, модификацию локального порядка или введение сложных многокомпонентных систем – наряду с выяснением фундаментальных механизмов, определяющих их функциональные свойства, остаётся актуальной и сложной научной задачей.

Концепция многокомпонентных высокоэнтروпийных сплавов была предложена в 2004 году [4, 5]. В её основе лежит отказ от принципа одного основного элемента в сплаве и переход к системам из пяти и более элементов, каждый из которых содержится в количестве 5–35 % [6]. Такие материалы благодаря искажениям кристаллической решётки, высокой конфигурационной энтропии, замедленной диффузии и «коктейль-эффекту» обладают улучшенными механическими и эксплуатационными свойствами по сравнению с традиционными сплавами [6, 7]. Развитие этой концепции позволило распространить идею энтропийной стабилизации на другие классы материалов. Так, в 2015 году Rost С.М. (Рост К. М.) с соавторами [8] показали, что эквимольная смесь пяти оксидов MgO, CoO, NiO, CuO и ZnO образует однофазный твёрдый раствор со структурой типа каменной соли (Mg,Co,Ni,Cu,Zn)O, стабилизированный конфигурационной энтропией. Эта работа положила начало интенсивным исследованиям высокоэнтропийных оксидов и керамики.

Разработка высокоэнтропийных структур регулируется уравнением свободной энергии Гиббса ($\Delta G^0 = \Delta H_{mix}^0 - T\Delta S_{config}^0$), где ΔH_{mix}^0 и ΔS_{config}^0 представляют собой [9] изменение энтальпии смешивания и изменение конфигурационной энтропии, соответственно. В данном случае вклад конфигурационной энтропии связан с наличием нескольких химических элементов, статистически распределённых в одной и той же подрешётке, что увеличивает степень катионного беспорядка, тем самым изменяя конфигурационную энтропию (ΔS_{config}) материала:

$$\Delta S_{config} = -R \left[(\sum_i^n x_i \ln x_i)_{cation-site} + (\sum_j^n x_j \ln x_j)_{anion-site} \right] \quad (2)$$

где R – универсальная газовая постоянная, x_i и x_j – мольные доли элементов в катионных и анионных позициях соответственно [10, 11]. ΔS_{config} достигает

максимума при фиксированном числе компонентов и их равных мольных долях. В настоящее время принято считать, что при $\Delta S_{\text{config}} < 0.7R$ материал относится к низкоэнтропийным (LEP), при $0.7R \leq \Delta S_{\text{config}} \leq 1.61R$ – к среднеэнтропийным (MEP), а при $\Delta S_{\text{config}} \geq 1.61R$ – к высокоэнтропийным (HEP) [12]. Увеличение конфигурационной энтропии способствует снижению свободной энергии системы ΔG и стабилизации многокомпонентных твёрдых растворов. Однако функциональные свойства определяются не только величиной ΔS_{config} , но и характером реализующегося беспорядка, включая распределение катионов в подрешётках, локальные структурные искажения BO_6 -октаэдров и наличие дефектов, таких как кислородные вакансии (V_O).

На основе концепции энтропийной стабилизации в последние годы активно развиваются исследования как высокоэнтропийной оксидной, так и неоксидной керамики [12]. Тем не менее, вследствие относительно недавнего появления данного научного направления, к настоящему времени синтезировано и подробно охарактеризовано лишь ограниченное число высокоэнтропийных оксидных керамик с определёнными структурными типами [8, 13, 14]. Особый интерес представляют высокоэнтропийные оксидные керамики со структурой перовскита (HEP), формируемые путём введения пяти и более катионов в *A*- или *B*-подрешётках перовскитной структуры ABO_3 . В таких системах стабилизация однофазного состояния в значительной степени определяется вкладом конфигурационной энтропии, что принципиально сближает их с высокоэнтропийными сплавами. Наличие в узлах решётки большого числа катионов приводит к существенным локальным искажениям, изменению электронного строения и усложнению фононного спектра, что открывает широкие возможности для целенаправленного управления функциональными свойствами – диэлектрическими, сегнетоэлектрическими, магнитными и транспортными свойствами.

Несмотря на то, что высокоэнтропийные перовскиты обычно рассматриваются как статистически случайные твёрдые растворы, современные исследования показывают, что распределение катионов может отклоняться от

полностью случайного и характеризоваться ближним порядком. Такой порядок возникает вследствие локальных энергетических предпочтений между соседними ионами с различными ионными радиусами, валентностями и электронными конфигурациями. Аналогичное влияние близкого порядка экспериментально наблюдается в высокоэнтропийных оксидах методом диффузного рассеяния и анализа функции радиального распределения, что свидетельствует о существовании локальных катионных корреляций даже при отсутствии дальнего кристаллографического порядка [8]. Для высокоэнтропийных перовскитов подобные локальные корреляции могут формироваться как в A -, так и в B -позициях решётки ABO_3 и приводить к пространственно неоднородным искажениям октаэдров BO_6 , оказывая существенное влияние на фононную динамику и диэлектрические свойства материала [10, 11].

Наличие ближнего порядка непосредственно отражается на фононной динамике любого кристалла. В идеальной периодической решётке фононы распространяются как квазичастицы с хорошо определёнными волновыми векторами и частотами, однако в системах с сильным химическим беспорядком их поведение существенно изменяется. Массово-размерный контраст между различными катионами, занимающими одинаковые кристаллографические позиции, приводит к значительному рассеянию фононов и сокращению их длины свободного пробега. Это сопровождается уширением фононных линий в спектрах неупругого рассеяния нейтронов и комбинационного рассеяния света, а также снижением теплопроводности решётки. Именно такое рассеяние фононов в высокоэнтропийных оксидах считается [8] одной из главных причин их низкой теплопроводности и устойчивости к термическим флуктуациям.

С точки зрения диэлектрических свойств особый интерес представляет динамика мягкой оптической моды, которая в перовскитных оксидах напрямую связана с сегнетоэлектрической нестабильностью. В классических сегнетоэлектриках, например, $BaTiO_3$ или $PbTiO_3$, поперечная оптическая мягкая мода при приближении к температуре фазового перехода существенно «смягчается», что выражается в снижении её частоты и росте диэлектрической

проницаемости. В системах с высокой степенью разупорядочения картина иная: локальные искажения решётки, обусловленные различием размеров и зарядов катионов, создают пространственную неоднородность потенциала и приводят к распределению частот колебаний вместо одной чётко выраженной моды. В результате вместо одной хорошо определённой мягкой моды возникает набор локальных вибрационных состояний, что проявляется [15] в уширении спектральных линий и появлении дополнительных центральных мод в спектрах комбинационного рассеяния света.

Такая модификация фоновой динамики тесно связана с формированием локальных полярных нанообластей – характерной особенности релаксорных перовскитов. В условиях сильного химического беспорядка локальные смещения катионов относительно центров октаэдров BO_6 могут коррелировать на нанометровых масштабах, образуя области с локальной поляризацией, погружённые в неполярную матрицу. Эти области обладают собственной динамикой и могут флуктуировать во времени под действием тепловых возбуждений. Согласно современным представлениям, взаимодействие между мягкими фоновыми модами и динамикой полярных нанообластей приводит к появлению так называемой центральной моды в спектрах диэлектрического отклика, которая отвечает за релаксационные процессы в широком диапазоне частот [16].

В макроскопических измерениях такая сложная динамика проявляется в виде характерной диэлектрической дисперсии, наблюдаемой в релаксорных и сильно разупорядоченных перовскитах. В отличие от классических сегнетоэлектриков, где максимум диэлектрической проницаемости $\varepsilon(T)$ соответствует чётко определённой температуре фазового перехода, в системах с сильным химическим беспорядком наблюдается диффузный фазовый переход, при котором максимум $\varepsilon(T)$ растянут по температуре и смещается в зависимости от частоты измерения. Частотная зависимость температуры максимума диэлектрической проницаемости обычно описывается законами Фогеля–Фулчера или Аррениуса, что свидетельствует о наличии релаксационных процессов, связанных с динамикой полярных

нанообластей и локальных структурных флуктуаций [17, 18]. С точки зрения микроскопической физики такая дисперсия обусловлена взаимодействием нескольких факторов. Во-первых, химический беспорядок создаёт случайные локальные электрические поля, возникающие из-за различий в зарядах или валентностях соседних катионов. Эти поля нарушают пространственную однородность потенциала для ионов, смещённых относительно центров октаэдров, и приводят к распределению локальных температур фазового перехода. Во-вторых, локальные упругие напряжения, возникающие из-за различия ионных радиусов, модифицируют энергетический ландшафт поляризационных состояний и создают дополнительные барьеры для коллективного переключения поляризации. Взаимодействие фононов с локальными полярными областями сопровождается сильным рассеянием мягких мод, вследствие чего фазовый переход приобретает более выраженный диффузный характер.

Для высокоэнтропийных перовскитных оксидов характерно сочетание химического разупорядочения и ближнего порядка, следствием чего является структурная неоднородность на различных масштабных уровнях. Она может проявляться как в виде локальных деформаций кристаллической решётки, так и в форме более протяжённых участков с частично упорядоченным распределением катионов. Наличие таких неоднородностей заметно отражается на динамике решётки: наблюдаются уширение фононных спектров, изменение поведения мягких мод и развитие релаксационных процессов, связанных с перестройкой полярных нанообластей. В результате в данных материалах возникают диэлектрическая дисперсия и диффузные фазовые переходы, типичные для релаксороподобных систем. Понимание взаимосвязи между локальной структурой, фононной динамикой и макроскопическим диэлектрическим откликом является необходимым условием для целенаправленного создания высокоэнтропийной диэлектрической керамики с заданными свойствами.

Важный этап в систематизации этого класса материалов связан с работами группы Jian Luo (Дж. Лоу), которые в 2018 году впервые синтезировали 13 перовскитных высокоэнтропийных оксидов различного состава [19]. На основе

расчётов параметра размерного несоответствия катионов в *B*-подрешётке (δ_B) [20, 21] и фактора толерантности Гольдшмидта (t) [22, 23] авторы установили, что необходимым условием формирования устойчивой однофазной перовскитной структуры является выполнение неравенства $0.97 < t < 1.03$. Кристаллохимический анализ показал, что энтропийная стабилизация твёрдого раствора достигается за счёт согласования средних ионных радиусов и контролируемой степени локальных искажений решётки [24].

Было также показано, что для этого класса НЕР характерны выраженные локальные флуктуации координационных окружений и повышенная химическая разупорядоченность, что принципиально отличает их от традиционных перовскитов [25]. Высокая конфигурационная энтропия заметно расширяет возможности изменения состава и тем самым позволяет управлять электронными, ионными и фононными подсистемами. За счёт этого высокоэнтропийные перовскиты привлекают внимание как платформа для разработки материалов с заданными диэлектрическими, сегнетоэлектрическими, магнитными и транспортными свойствами, с расширенными возможностями контроля состава и структуры

В работах М. Biesuz (М. Бьезус) и К. Wang (К. Ван) [26, 27] изучалась возможность получения высокоэнтропийной керамики на основе SrTiO_3 с применением современных методов ускоренного спекания – искрового плазменного и флэш-спекания. Использование этих подходов позволило существенно снизить как температуру, так и длительность термической обработки по сравнению с традиционным спеканием без дополнительного давления, при котором температура обычно превышает 1500°C . Под действием электрического поля и импульсного нагрева усиливаются процессы массопереноса и уплотнения материала, что приводит к формированию плотной и достаточно однородной микроструктуры уже при пониженных температурах. Это, в свою очередь, важно для сохранения химической однородности материала и снижения вероятности образования вторичных фаз в многокомпонентных системах. В целом полученные результаты подтверждают реализуемость синтеза высокоэнтропийных

перовскитов и указывают на перспективность применения нетрадиционных методов спекания при получении подобных керамик.

Функциональные свойства диэлектрической керамики во многом определяются их дефектной структурой – точечными дефектами: кислородными и катионными вакансиями, а также атомами и ионами, расположенными вне узлов кристаллической решётки. В перовскитах наиболее распространены кислородные вакансии (V_O), которые возникают при отклонении состава от стехиометрии, замещении катионов разных валентностей или при высокотемпературной обработке в условиях низкого парциального давления кислорода [28]. Кислородные вакансии играют важную роль в формировании электрической проводимости оксидных перовскитов. Они могут выступать в качестве донорных центров и способствовать образованию электронных или ионных носителей заряда. При повышенных температурах кислородные вакансии обладают высокой подвижностью и могут мигрировать по кристаллической решётке, обеспечивая ионную проводимость, тогда как электронная проводимость часто связана с поляронным переносом между катионами переходных металлов. В многокомпонентных оксидных системах, включая высокоэнтропийные перовскиты, различие валентностей и радиусов катионов может дополнительно усиливать образование кислородных вакансий для компенсации заряда. В результате проводимость материала становится чувствительной не только к химическому составу, но и к локальной дефектной структуре и распределению дефектов в объёме и на границах зёрен. [29]. Экспериментальные исследования показывают, что именно границы зёрен часто обладают повышенной концентрацией дефектов и могут служить каналами повышенной проводимости или, наоборот, барьерами для переноса заряда в зависимости от характера сегрегации примесей и вакансий, что часто наблюдается в перовскитных оксидах с высокой диэлектрической проницаемостью [30, 31].

Для диэлектрических материалов, используемых в устройствах накопления энергии, контроль дефектной структуры является особенно важным, поскольку наличие проводимости напрямую влияет на эффективность энергонакопления η . В

идеальном диэлектрике энергия, запасённая в процессе поляризации, должна практически полностью возвращаться при разрядке. Однако наличие проводимости приводит к дополнительным потерям энергии, связанным с джоулевым нагревом и релаксационными процессами. Эти потери проявляются в расширении петли гистерезиса $P-E$ и увеличении площади, соответствующей невосстанавливаемой энергии. В результате уменьшается доля энергии, которая может быть извлечена из материала, и снижается эффективность энергонакопления. В ряде исследований [1, 2] показано, что даже относительно небольшие токи утечки могут существенно ограничивать достижимые значения η и восстанавливаемой плотности энергии W_{rec} , особенно при высоких напряжённыхностях электрического поля.

Ещё одним критически важным параметром для энерго-накопительных диэлектриков является электрическая прочность материала, определяющая максимально допустимое электрическое поле перед пробоем. Электрический пробой в керамических диэлектриках часто инициируется локальными областями повышенной проводимости, где происходит концентрация электрического поля и развитие термоэлектрической неустойчивости. Наличие кислородных вакансий и связанных с ними дефектных центров может существенно снижать электрическую прочность, поскольку такие дефекты облегчают инжекцию и транспорт носителей заряда. При приложении высокого электрического поля электроны могут ускоряться и инициировать лавинные процессы, приводящие к локальному нагреву и разрушению материала. Поэтому уменьшение концентрации дефектов и подавление проводимости являются важнейшими условиями повышения электрической прочности диэлектрических керамик [11, 29, 32].

В работе А. Sarkar (А. Саркар) [33] были получены пять перовскитных соединений, в которых высокоэнтропийный состав реализован в A - или B -подрешётке. Авторы также рассмотрели десятикомпонентную систему, показав тем самым возможность дальнейшего усложнения состава высокоэнтропийных перовскитов. Для соединения $(\text{Gd}_{0.2}\text{La}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Y}_{0.2})\text{MnO}_3$ было

экспериментально показано проявление энтропийной стабилизации при циклической термической обработке. При нагреве материал переходил в однофазное состояние, тогда как при охлаждении вновь проявлялась склонность к фазовому разделению, причём этот процесс носил обратимый характер. Эти результаты указывают на существенную роль конфигурационной энтропии в стабилизации твёрдых растворов сложного состава и подчёркивают термодинамический характер устойчивости высокоэнтропийных перовскитных систем.

Таким образом, на ранних этапах развития данного направления основные исследования высокоэнтропийных перовскитов были сосредоточены на разработке методов синтеза, выборе оптимальных условий получения и подробном кристаллографическом анализе образующихся фаз. Основное внимание уделялось подтверждению однофазного состояния, анализу распределения катионов и оценке термодинамической устойчивости структур. Начиная с 2019 года исследовательский интерес постепенно сместился в сторону изучения функциональных свойств высокоэнтропийных перовскитов, что связано с перспективами их применения в энергетических и электрохимических устройствах.

В частности, в работах Y. Shi (И. Ши) и L. Shen (Л. Шэнь) была показана возможность применения высокоэнтропийных перовскитов в качестве катодных материалов для твёрдооксидных топливных элементов. Авторами были синтезированы соединения $(\text{La}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.2})\text{MnO}_3$ с высокоэнтропийным распределением катионов в *A*-подрешётке [34] и $\text{Sr}(\text{Fe}_\alpha\text{Ti}_\beta\text{Co}_\gamma\text{M}_\zeta)\text{O}_{3-\delta}$ со среднеэнтропийным заполнением в *B*-подрешётке [35]. Для указанных материалов установлены высокая термическая устойчивость и сопротивляемость деградации при повышенных температурах. Показано, что многокатионное замещение способствует повышению стабильности кристаллической структуры, оптимизации кислородного транспорта и росту электрохимической активности. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности энтропийного подхода при

разработке функциональных материалов, обладающих совокупностью сбалансированных свойств.

В работах Р. Zhang (П. Чжан) при создании высокоэнтروпийной перовскитной термоэлектрической керамики состава $(\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{0.25}\text{Ba}_{0.25}\text{La}_{0.25})\text{TiO}_3$, был реализован подход, основанный на управлении фононным транспортом, направленный на снижение решёточной теплопроводности за счёт усиления рассеяния фононов [36, 37]. Многокатионное замещение в *A*-подрешётке сопровождалось существенным искажением кристаллической структуры, появлением флуктуаций массы и ионных радиусов, а также усложнением фононного спектра. Это обеспечило эффективное рассеяние тепловых колебаний в широком диапазоне длин волн. В результате для материала была получена сравнительно низкая теплопроводность ~ 2.5 Вт/(м·К) при 1073 К, что свидетельствует о существенном снижении теплопереноса по сравнению с типичными оксидными перовскитами. Дополнительное модифицирование состава путём введения ионов Pb^{2+} в *A*-подрешётку привело к усилению локальных структурных искажений и повышению степени негармоничности колебаний кристаллической решётки. В результате теплопроводность материала дополнительно снизилась до 1.75 Вт/(м·К) при 1073 К. Эти данные свидетельствуют о том, что катионное разупорядочение, обусловленное высокой конфигурационной энтропией, эффективно подавляет перенос тепла фононами. Полученные данные указывают на то, что высокоэнтропийные перовскиты представляют значительный интерес для разработки оксидных термоэлектрических материалов с пониженной решёточной теплопроводностью.

В работе Y. Pu (Ию Пу) [38] рассмотрены причины формирования однофазных высокоэнтропийных перовскитных оксидов с многокомпонентным заполнением *A*-подрешётки. Показано, что устойчивость таких соединений определяется не только конфигурационной энтропией, но и энтальпийными вкладами, связанными с взаимодействием катионов. Согласно термодинамическому анализу, увеличение конфигурационной энтропии понижает свободную энергию Гиббса, тем самым способствуя стабилизации твёрдого

раствора. В то же время различия катионов по радиусу и валентному состоянию определяют энтальпийный вклад, который отражается на локальных искажениях решётки и распределении катионов в структуре. Для керамики $(\text{Na}_{0.2}\text{Bi}_{0.2}\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{Ca}_{0.2})\text{TiO}_3$ диэлектрические измерения выявили выраженный релаксационный характер температурной зависимости диэлектрической проницаемости. Такое поведение указывает на присутствие пространственно неоднородных полярных областей и динамического разупорядочения, связанного с многокомпонентным составом *A*-подрешётки. Подобный релаксационный характер диэлектрического отклика способствует формированию узкой петли диэлектрического гистерезиса и повышению эффективности накопления энергии. В результате была достигнута восстанавливаемая плотность энергии $W_{\text{rec}} = 1.02 \text{ Дж/см}^3$ при электрическом поле 145 кВ/см, что демонстрирует перспективность энтропийного подхода для разработки сегнетоэлектрических материалов с улучшенными характеристиками энергонакопления.

В многокомпонентных перовскитах различие валентностей, ионных радиусов и поляризуемости соседних катионов приводит к появлению пространственно флуктуирующих электрических и упругих полей, которые нарушают дальний сегнетоэлектрический порядок. В результате вместо макроскопически однородной полярной фазы формируются полярные нанобласти – локальные кластеры с коррелированными смещениями ионов, существующие на нанометровых масштабах внутри неполярной матрицы. Такие области обладают собственной динамикой и могут флуктуировать во времени, что приводит к характерной диэлектрической дисперсии и диффузному характеру фазового перехода, типичному для релаксационных сегнетоэлектриков [16].

Формирование полярных нанобластей определяет характер петли гистерезиса $P-E$ в релаксационных системах. В отличие от классических сегнетоэлектриков, где переключение поляризации связано с согласованным перемещением доменных стенок, сопровождающимся установлением дальнего порядка, в релаксационных материалах макроскопическая поляризация формируется за счёт ориентации и динамической корреляции полярных нанобластей,

взаимодействие которых носит ограниченный по дальности характер. Частичное смещение таких областей обуславливает формирование суженных петель гистерезиса, характеризующихся низкой остаточной поляризацией и высокой степенью обратимости поляризационного отклика. При воздействии электрического поля полярные нанообласти сравнительно легко ориентируются вдоль заданного полем направления, что сопровождается увеличением индуцированной поляризации $P_{\max}$. После снятия поля значительная часть локальных полярных состояний возвращается в статистически разупорядоченное состояние, поскольку случайные локальные поля и структурные флуктуации препятствуют установлению дальнего полярного порядка. Вследствие этого остаточная поляризация P_r оказывается существенно ниже максимальной поляризации $P_{\max}$, что приводит к формированию узкой петли гистерезиса и уменьшению энергетических потерь при циклическом воздействии электрического поля [18, 39].

Дополнительным фактором, способствующим усилению релаксорного отклика в многокомпонентных перовскитах, является неоднородное распределение локальных температур фазового перехода T_c . В условиях сильного химического разупорядочения локальное структурное окружение ионов существенно варьируется, вследствие чего возникает широкий спектр локальных сегнетоэлектрических неустойчивостей. Отдельные области кристалла могут характеризоваться различными температурами формирования полярного порядка, что обуславливает пространственное распределение значений T_c и приводит к размытию фазового перехода. Совместное действие случайных локальных полей, структурных искажений и неоднородности локальных температур перехода формирует сложную пространственно неоднородную систему полярных флуктуаций, определяющую релаксорный характер диэлектрического отклика [15].

В высокоэнтропийных перовскитах перечисленные механизмы проявляются особенно выражено, поскольку многокомпонентное замещение в A - и B -подрешётках сопровождается существенными локальными вариациями

кристаллохимических характеристик. Сильное химическое разупорядочение приводит к возникновению пространственно неоднородных электрических и упругих полей, способствующих стабилизации динамических полярных нанообластей и подавлению дальнего сегнетоэлектрического порядка. Вследствие этого для многих высокоэнтропийных перовскитов характерно релаксорное поведение, проявляющееся в виде диффузного максимума диэлектрической проницаемости и частотной зависимости температуры максимума $\varepsilon(T)$. Такая комбинация высокой индуцированной поляризации и низкой остаточной поляризации является благоприятной для энергонакопительных приложений, поскольку обеспечивает большую разность $P_{\max}-P_r$ и, следовательно, высокую восстанавливаемую плотность энергии W_{rec} при относительно малых потерях энергии. Таким образом, концепция энтропийного регулирования официально вошла в область проектирования сегнетоэлектрической керамики.

1.2 Двойные перовскиты и твердые растворы на их основе.

Свинец-содержащие керамические материалы в настоящее время широко применяются в качестве активных диэлектриков для высокомоощных импульсных конденсаторов благодаря сочетанию высокой восстанавливаемой плотности энергии (W_{rec}), высокой эффективности накопления энергии (η) и способности работать при повышенных электрических полях [40-42]. Их преимущества обусловлены высокой поляризуемостью, значительными значениями максимальной поляризации ($P_{\max}$) и возможностью реализации обратимых полевых фазовых переходов, характерных для релаксорных и антисегнетоэлектрических систем.

Центральной особенностью семейства $\text{Pb}(B'_{1/2}B''_{1/2})\text{O}_3$ является связь между степенью B -катионного упорядочения и характером фазового перехода. Классическим примером здесь служит система $\text{PbSc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ (PST). Термообработкой можно целенаправленно изменять степень упорядочения катионов Sc^{3+} и Ta^{5+} . С уменьшением упорядочения переход из сегнетоэлектрического (СЭ) в параэлектрическое (ПЭ) состояние становится более

размытым, усиливается релаксорный характер диэлектрического отклика и изменяется спектр связанных свойств [43]. Дальнейшие исследования локальной структуры показали, что в PST и близких по составу системах локальные смещения атомов и характер корреляций могут заметно отличаться от структуры, определяемой методами усреднённой кристаллографии. Были выявлены особенности решёточной динамики и локального упорядочения, указывающие на образование полярных нанообластей и пространственно неоднородных полярных состояний [15]. С точки зрения материаловедения важным является вывод о том, что релаксорное поведение таких перовскитов не сводится исключительно к химическому разупорядочению. Оно формируется вследствие взаимодействия корреляций различного масштаба – от локального до макроскопического уровня, причём характер этих корреляций может изменяться в зависимости от условий синтеза и термической обработки материала.

Релаксорное поведение PST и близкого по составу соединения $\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ (PSN) в значительной степени определяется внешними условиями, прежде всего температурой и давлением. Это указывает на существенную роль конкуренции между полярными и неполярными структурными неустойчивостями в формировании термодинамического состояния данных материалов [44]. Исследования, выполненные спектроскопическими методами при высоких давлениях, выявили структурные преобразования, сопровождающиеся изменением упругих и фононных характеристик, что подтверждает высокую чувствительность релаксорного состояния сложных перовскитов к внешним воздействиям [45]. В зависимости от соотношения конкурирующих взаимодействий в системе могут реализовываться различные структурные состояния. Подобные особенности представляют практический интерес при оптимизации материалов для задач энергонакопления. Установлено, что соединения, находящиеся вблизи границы между полярным и антиполярным состояниями, часто обладают наиболее благоприятной формой петель поляризация–электрическое поле (P - E). Однако реализация таких свойств возможна только при достаточной электрической прочности материала и низком уровне токов проводимости.

Среди рассматриваемых соединений особое внимание привлекают Fe-содержащие комплексные перовскиты $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ (PFN) и $\text{PbFe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ (PFT). Наличие ионов Fe^{3+} в *B*-подрешётке способствует появлению магнитных взаимодействий и создаёт условия для формирования сложных коррелированных состояний, включая кластерные магнитные структуры и состояния со свойствами спинового стекла. Это оказывает заметное влияние не только на магнитные, но и на диэлектрические характеристики материалов. Для PFN показано сосуществование сегнетоэлектрических корреляций и магнитного порядка ближнего радиуса действия. Нейтронографические исследования свидетельствуют о взаимосвязи электрических и магнитных корреляций в широком температурном интервале [46]. С точки зрения диэлектрических свойств PFN характеризуется размытым фазовым переходом и спектральными признаками неоднородного распределения поляризации. Эти особенности интерпретируются в рамках отклонения от классического закона Кюри–Вейсса и формирования локального полярного порядка при охлаждении [47]. С технологической точки зрения получение PFN требует тщательного контроля фазового состава и концентрации дефектов, поскольку наличие токов утечки существенно осложняет реализацию его функциональных свойств. Тем не менее, при оптимизации микроструктуры данный материал остаётся удобной модельной системой для исследования взаимосвязи химического разупорядочения, полярного упорядочения и магнитных корреляций [48]. Для PFT релаксорные свойства наиболее отчётливо проявляются в монокристаллическом состоянии, где наблюдается выраженная частотная зависимость максимума диэлектрической проницаемости. Сравнение свойств керамических образцов и тонких плёнок подчёркивает влияние текстуры, внутренних напряжений и дефектной структуры на стабилизацию релаксорного состояния [49, 50]. В контексте задач энергонакопления Fe-содержащие системы представляют интерес вследствие того, что релаксорный характер их поведения может сопровождаться дополнительными механизмами рассеяния и локальными структурными искажениями, способствующими снижению остаточной поляризации P_r и формированию узкой петли поляризация–электрическое поле (P –

Е). Вместе с тем практическое использование таких материалов требует эффективного подавления проводимости и повышения электрической прочности.

Системы $\text{PbIn}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ (PIT) и $\text{PbIn}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ (PIN) представляют особый интерес как примеры материалов, в которых степень упорядочения *B*-катионов способна определять характер низкотемпературного состояния. Для PIT ещё в ранних исследованиях было установлено наличие диффузного фазового перехода, что сближает данный материал с релаксорными перовскитами и указывает на существенную роль структурной неоднородности [51]. Наиболее сложное поведение наблюдается в системе PIN, для которой выявлена сильная зависимость свойств от степени упорядочения катионов In/Nb. В исследованиях фазовых превращений показано, что в зависимости от термической обработки образца и характера катионного распределения в PIN могут проявляться релаксорные свойства, а также сегнето- либо антисегнетоэлектрические фазовые переходы [52]. Воздействие высокого давления дополнительно способствует проявлению конкурирующих структурных состояний PIN и позволяет определить, какие структурные конфигурации оказываются термодинамически более устойчивыми при различных внешних условиях [53]. Существенный интерес представляют результаты, связывающие структурную неоднородность PIN с фрактальной организацией полярных нанобластей в условиях *B*-катионного разупорядочения. Показано, что при случайном распределении катионов In/Nb в процессе охлаждения формируется развивающаяся пространственно неоднородная полярная структура, тогда как более упорядоченное распределение способствует стабилизации неполярного состояния и подавлению формирования дальнего сегнетоэлектрического порядка [54]. Такая «переключаемость» между СЭ- и антисегнетоэлектрическими (АСЭ) -тенденциями при управлении химическим порядком делает PIN и PIT удобными «строительными блоками» для конструирования твёрдых растворов, в которых можно целенаправленно проектировать форму *P*–*E* и температурные интервалы стабильности свойств – критически важные параметры для импульсных энергонакопительных конденсаторов.

С практической точки зрения, общий вывод для всех перечисленных двойных (комплексных) перовскитов $\text{Pb}(B'_{1/2}B''_{1/2})\text{O}_3$ состоит в следующем: конфигурационный беспорядок в B -подрешётке создаёт случайные поля и локальные искажения, способствующие появлению полярных нанообластей и релаксорных свойств [15, 16]; степень упорядочения 1:1 служит прямым регулятором диффузности перехода и выраженности релаксорного отклика, что классически показано на PST и применимо к PSN, PIN и PIT [43, 52, 54]; внешние параметры (давление, температура, поле) раскрывают конкурирующие нестабильности и позволяют «сдвигать» систему между полярными и антиполярными режимами [44, 45, 53]; для энергонакопления наиболее перспективны режимы, где удаётся совместить высокий P_{max} , низкий P_r и высокий уровень электрической прочности, что требует не только выбора состава, но и контроля микроструктуры, дефектов и электрической однородности. В рамках данного подхода, системы PST и PSN можно рассматривать как типичные представители релаксорных перовскитов, тогда как соединения PIN и PIT представляют интерес для изучения конкуренции между СЭ и АСЭ состояниями, зависящей от степени катионного упорядочения. В отличие от них, PFN и PFT относятся к более сложным релаксорным системам, в которых наряду с полярными взаимодействиями существенное влияние оказывают магнитные корреляции. Практическое применение таких материалов возможно при условии снижения проводимости и обеспечения достаточной электрической прочности.

В настоящее время большой интерес вызывают перовскиты на основе PbTiO_3 (РТ), которые относятся к числу наиболее изученных сегнетоэлектрических материалов. Для РТ характерны тетрагональная сегнетоэлектрическая структура при комнатной температуре и высокая температура фазового перехода около 490 °С. Возникновение спонтанной поляризации обусловлено смещением ионов Ti^{4+} относительно центра октаэдров TiO_6 , а также отклонением ионов Pb^{2+} из centrosymmetric положения вследствие активности неподелённой электронной пары $6s^2$. Высокая поляризация и выраженная анизотропия кристаллической структуры обусловили широкое использование РТ в качестве

базового компонента перовскитных твёрдых растворов, включая системы $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (PZT), $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{--PbTiO}_3$ (PMN–PT) и $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{--PbTiO}_3$ (PZN–PT). Введение PT в состав таких материалов способствует стабилизации сегнетоэлектрического состояния и образованию морфотропной фазовой границы (MPB), наличие которой связано с высокими пьезоэлектрическими и диэлектрическими характеристиками [55, 56].

Включение PT в состав твёрдых растворов существенно влияет на фазовую устойчивость и характер полярного упорядочения. Вблизи MPB наблюдается сосуществование нескольких кристаллографических фаз, что сопровождается уменьшением энергетических различий между ними и облегчает переориентацию вектора поляризации под действием внешнего электрического поля. Именно этот механизм считается одной из ключевых причин формирования чрезвычайно высоких значений пьезоэлектрического отклика в системах PMN–PT и PZN–PT [57]. Помимо этого, PT способствует стабилизации дальнего СЭ порядка в релаксорных материалах, для которых исходное состояние характеризуется наличием полярных нанобластей и значительным химическим разупорядочением.

К числу наиболее перспективных материалов для устройств накопления энергии относятся свинец-содержащие релаксорные сегнетоэлектрики, в частности твёрдые растворы PMN–PT, PZN–PT и системы на основе $(\text{Sr,Pb,Bi})\text{TiO}_3$ [17, 58, 59]. Их свойства определяются наличием полярных нанобластей, диффузным характером фазовых переходов и возможностью регулирования доменной структуры. Наиболее высокие функциональные характеристики характерны для PMN–PT в области MPB, где одновременно могут существовать ромбоэдрическая, тетрагональная и моноклинные фазы. В этой области различие энергий между структурными состояниями становится минимальным, что облегчает изменение направления поляризации под действием электрического поля и приводит к значительному росту пьезоэлектрического отклика. Экспериментальные и расчётные исследования показали, что важнейшую роль в формировании высоких пьезоэлектрических коэффициентов в PMN–PT играют индуцируемые электрическим полем переходы между близкими по энергии фазовыми

состояниями [60]. Установлено, что в Рb-содержащих пьезоэлектрических керамиках вблизи МРВ существует взаимосвязь между интенсивностью электрически индуцированных фазовых превращений и величиной пьезоэлектрического коэффициента. Усиление таких превращений способствует переключению доменов и переориентации поляризации вдоль направления электрического поля, что сопровождается заметным увеличением пьезоэлектрического отклика.

Одним из эффективных подходов к увеличению пьезоэлектрического отклика PMN–PT является введение редкоземельных ионов, вызывающих локальную структурную неоднородность. Так, замещение в *A*-подрешётке ионами Sm^{3+} приводит к появлению локальных искажений структуры и образованию неоднородных полярных областей внутри сегнетоэлектрических доменов. В работе Y. Li (И. Ли) с соавторами показано, что для керамики Sm-PMN–PT характерны чрезвычайно высокие значения пьезоэлектрического коэффициента $d_{33} \approx 1500$ pC/N и диэлектрической проницаемости $\epsilon \approx 13000$, существенно превосходящие параметры большинства традиционных пьезоэлектрических керамик [61]. В дальнейшем было установлено, что в монокристаллах Sm-PMN–PT величина d_{33} может достигать 3400–4100 pC/N (при частоте 1 кГц). Такой высокий отклик связывают с совместным влиянием локальной структурной неоднородности и уменьшением энергетических барьеров, препятствующих вращению поляризации [62].

Микроскопическая природа усиления пьезоэлектрических свойств связана с формированием сложного полярного состояния в области МРВ. Введение редкоземельных ионов вызывает появление локально неоднородных полярных областей внутри тетрагональных сегнетоэлектрических доменов. Направление электрической поляризации в этих областях приводит к орторомбической симметрии, что способствует возникновению дополнительных энергетических барьеров и усложнению доменной структуры. Неоднородное распределение поляризации приводит к появлению межфазной энергии на границах доменов, вследствие чего облегчается перераспределение поляризации и возрастает

подвижность доменных стенок. Взаимодействие межфазных и объёмных энергетических вкладов сопровождается уменьшением энергетических барьеров между различными полярными состояниями, что создаёт условия для формирования очень высоких пьезоэлектрических коэффициентов. Исследования методом сканирующей просвечивающей электронной микроскопии с атомным разрешением подтвердили существование локальных полярных областей и выявили сложную доменную структуру нанометрового масштаба, характерную для релаксорных материалов [63].

В работе T. F. Zhang (Т. Ф. Жан) были изучены релаксационные особенности и энергонакопительные характеристики керамики состава $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$. Установлено, что изменение компонентного состава позволяет изменять форму петли гистерезиса $P-E$ и снижать остаточную поляризацию, благодаря чему при комнатной температуре достигается значение возвращаемой плотности энергии $W_{\text{гес}} \approx 0.47 \text{ Дж/см}^3$ [17]. Позднее Li Y. (Ли И.) проанализировал влияние доменной структуры на энергонакопительные свойства керамики $0.2\text{PMN}-0.8\text{Pb}(\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ($\text{PMN}-\text{PS}_x\text{T}_{1-x}$), а также на стабильность её характеристик при повышенных температурах. Для состава $0.2\text{PMN}-0.8\text{PST}$ было получено значение $W_{\text{гес}} \approx 0.85 \text{ Дж/см}^3$ при высокой температурной стабильности. Подобное поведение связывается с сосуществованием сегнетоэлектрических доменов и полярных нанообластей, формирующих релаксорный характер диэлектрического отклика и обеспечивающих сужение петли гистерезиса [39]. Полученные результаты показывают, что управление микроструктурой и локальным полярным состоянием в свинец-содержащих релаксорных сегнетоэлектриках является эффективным способом повышения их энергонакопительных характеристик.

Подобные локальные состояния поляризации характерны не только для системы Sm-PMN-PT , но и для других модифицированных материалов на основе PMN , включая твёрдые растворы PIN-PMN-PT , PZN-PT и композиции с добавлением редкоземельных элементов. В данных системах химическое разупорядочение и локальная структурная неоднородность способствуют формированию сложной системы полярных нанообластей, которые играют

определяющую роль в возникновении высоких пьезоэлектрических и диэлектрических характеристик [64]. Благодаря этому системы на основе PMN-PT остаются одним из наиболее перспективных классов материалов для создания высокоэффективных пьезоэлектрических устройств, включая ультразвуковые преобразователи, датчики и актуаторы нового поколения [65].

PbZrO_3 (PZ) является первым исторически идентифицированным АСЭ материалом и служит модельной системой для изучения антиполярного упорядочения в перовскитах. Ниже температуры Кюри (T_c) он характеризуется двойной петлёй гистерезиса $P-E$, отражающей индуцируемый электрическим полем фазовый переход из АСЭ в СЭ. Энергонакопительный потенциал PZ связан именно с обратимостью этого перехода и значительным скачком поляризации при приложении поля. Однако при комнатной температуре критическая напряжённость поля, необходимая для инициирования АСЭ–СЭ перехода, как правило, достаточно высока, что ограничивает практическое применение PZ в устройствах накопления энергии из-за повышенных требований к электрической прочности и рисков пробоя.

В этой связи ключевой стратегией модификации PZ является целенаправленное химическое замещение, позволяющее регулировать относительную стабильность АСЭ- и СЭ-фаз, снижать пороговые поля переключения и формировать более «тонкие» петли гистерезиса с увеличенной $W_{\text{гес}}$. Наиболее детально изучены системы $(\text{Pb},\text{La})(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PLZT) [66-69]. В данных системах замещение ионов Pb^{2+} ионами La^{3+} сопровождается образованием вакансий свинца и изменением локальных электрических полей, что в определённом интервале составов способствует стабилизации АСЭ состояния. Дополнительное изменение соотношения Zr/Ti позволяет целенаправленно смещать положение фазовых границ и изменять характер поляризационного отклика, обеспечивая возможность оптимизации формы петли $P-E$ и повышая эффективность η .

Дальнейшее развитие получили системы состава $(\text{Pb},\text{La})(\text{Zr},\text{Sn},\text{Ti})\text{O}_3$ [70, 71]. Замещение B -подрешётки ионами Sn^{4+} приводит к расширению области

стабильности АСЭ-фазы и уменьшению напряжённости поля, необходимого для перехода из АСЭ в СЭ состояние. Подобное поведение связано с изменением фактора толерантности структуры и усилением взаимодействий, способствующих стабилизации неполярного состояния. Варьирование соотношения $Zr/Sn/Ti$ позволяет получать сложные фазовые диаграммы, в которых сосуществуют тетрагональные и орторомбические фазы. Это создаёт условия для достижения высоких значений возвращаемой плотности энергии W_{rec} при сохранении высокой электрической прочности материала. Система $(Pb,La)(Zr,Sn)O_3$ (PLZS) [72, 73] представляет собой предельный случай без содержания титана, где стабилизация антисегнетоэлектрического состояния обеспечивается подбором соотношений Pb/La и Zr/Sn , а также контролем микроструктуры. Для ряда составов PLZS под действием электрического поля наблюдаются многоступенчатые фазовые превращения, сопровождающиеся увеличением индуцированной поляризации и ростом плотности запасаемой энергии.

Наиболее подробно к настоящему времени исследована система $(Pb_{0.97}La_{0.02})(Zr,Sn,Ti)O_3$ (PLZST), для которой изменение соотношения компонентов $Zr/Ti/Sn$ приводит к формированию сложной фазовой диаграммы с несколькими структурными состояниями. В данной системе реализуются сегнетоэлектрические тетрагональная (СТ) и ромбоэдрическая (СР) фазы, а также антисегнетоэлектрические тетрагональная (АТ) и орторомбическая (АО) модификации. Такое разнообразие фаз связано с конкуренцией полярных и антиполярных корреляций, чувствительных к локальной геометрии BO_6 -октаэдров и химическому беспорядку в В-подрешётке. В частности, отмечается, что АТ-фаза, наблюдаемая в PLZT и PLZST, в ряде случаев носит несоразмерный характер и может быть интерпретирована как разновидность орторомбической АО-фазы с частичным беспорядком антиполярной связи [74-76]. Это указывает на сложную природу антиполярного состояния, включающую модулированные структуры и локальные искажения решётки.

Экспериментально установлено, что PLZST проявляет выраженный АСЭ-характер при содержании Ti менее 15 мол.%, что связано с ослаблением

сегнетоэлектрической нестабильности, индуцируемой Ti^{4+} , и доминированием антиполярных взаимодействий. Для составов с АО-структурой критические поля АСЭ–СЭ-перехода, как правило, оказываются выше электрической прочности материала, что ограничивает возможность полного полевого переключения без возникновения пробоя. В отличие от них, керамики с АТ-фазой демонстрируют индуцируемый электрическим полем переход из АСЭ в СЭ-состояние уже при комнатной температуре, что делает такие материалы более перспективными для применения в устройствах накопления энергии. С ростом содержания Sn переключающее поле увеличивается [77], что указывает на более высокую устойчивость АСЭ состояния и, соответственно, на усложнение его перехода в сегнетоэлектрическую фазу. Поэтому введение Sn в *B*-подрешётку PLZT-систем можно рассматривать как способ тонкой настройки их фазового состояния и поляризационного отклика. Изменяя соотношение Zr, Ti и Sn, можно регулировать устойчивость фаз, форму петли гистерезиса и значения полей переключения. Оптимальный состав должен обеспечивать одновременно достаточно высокую индуцированную поляризацию, приемлемые значения переключающего поля и высокую электрическую прочность. Именно такое сочетание параметров необходимо для повышения возвращаемой плотности энергии и эффективности энергонакопительной керамики.

Наряду с системами на основе PZ, в последние годы активно исследуются и другие АСЭ перовскиты, включая $PbHfO_3$, а также комплексные соединения $Pb(Lu_{0.5}Nb_{0.5})O_3$, $Pb(Yb_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ и $Pb(Tm_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ [78-80]. Эти соединения отличаются различной степенью АСЭ упорядочения и чувствительностью к химическому разупорядочению в *B*-подрешётке. Подобные особенности позволяют варьировать фазовую устойчивость материалов и направленно изменять их электрические характеристики.

Наряду с использованием в пьезоэлектрических устройствах, модифицированные материалы на основе РТ в настоящее время рассматриваются и как перспективные среды для накопления энергии. Замещение катионов в *A*- и *B*-подрешётках перовскитной структуры позволяет изменять характер полярного

упорядочения, уменьшать остаточную поляризацию и получать более узкие петли гистерезиса P - E , что способствует росту возвращаемой плотности энергии. Показано, что введение редкоземельных элементов или ионов переходных металлов в твёрдые растворы на основе РТ способствует усилению релаксорных особенностей диэлектрического отклика и повышению электрической прочности материала. В совокупности это приводит к улучшению энергонакопительных свойств таких систем [18].

Для системы состава $\text{Pb}_{0.8}\text{Ln}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$) установлено, что введение редкоземельных катионов оказывает заметное влияние на структуру и микроструктурные особенности материала, сопровождаясь улучшением диэлектрических характеристик и повышением стабильности функциональных свойств. При уменьшении ионного радиуса редкоземельного элемента от La к Gd наблюдается усиление тетрагонального искажения решётки РТ, что свидетельствует о значительном влиянии химического давления на структуру кристалла и его поляризационное состояние [81]. В целом модифицирование РТ и родственных систем редкоземельными элементами рассматривается как эффективный подход к управлению локальной структурной неоднородностью и дефектным состоянием материала, позволяющий улучшать пьезоэлектрические, диэлектрические и энергонакопительные свойства.

Ещё одним важным способом модифицирования перовскитных материалов является введение ионов переходных металлов в B -подрешётку. Катионы Cr^{3+} , $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$, Fe^{3+} и Ni^{2+} способны существенно влиять на дефектную структуру соединений и изменять подвижность доменных стенок. Например, добавление Cr^{3+} в системы на основе РТ сопровождается изменением распределения кислородных вакансий и уменьшением токов утечки, что приводит к повышению электрической прочности и большей стабильности диэлектрического отклика [82, 83]. Легирование марганцем также широко используется для регулирования доменной структуры и снижения диэлектрических потерь. Это связано с тем, что ионы Mn могут выступать в качестве акцепторных центров и взаимодействовать с кислородными вакансиями, ограничивая их подвижность.

Таким образом, материалы на основе РТ являются важной основой для кристаллохимического проектирования современных сегнетоэлектрических и релаксорных перовскитов. Высокая спонтанная поляризация, возможность реализации различных структурных состояний и образование МРВ обеспечивают широкие возможности для получения материалов с улучшенными пьезоэлектрическими, диэлектрическими и энергонакопительными характеристиками. Использование химического легирования, управление дефектной структурой и контроль микроструктурных параметров позволяют направленно изменять фазовую устойчивость и особенности поляризационного отклика. Это делает РТ-содержащие системы перспективной основой для разработки высокоэффективных свинец-содержащих керамических материалов.

Анализ опубликованных работ приводит к следующим выводам. Многокатионные перовскитные оксиды относятся к числу перспективных функциональных материалов, характеристики которых формируются совместным действием кристаллохимических особенностей, структуры и дефектного состояния. Введение нескольких типов катионов в *B*-подрешётку структуры ABO_3 сопровождается увеличением конфигурационной энтропии, усилением химического разупорядочения и возникновением локальных структурных искажений, что существенно влияет на фононную динамику и диэлектрические свойства материалов.

Согласно литературным данным, в свинец-содержащих перовскитах типа $Pb(B',B'')O_3$, степень катионного упорядочения играет определяющую роль в формировании релаксорного поведения, оказывая влияние на характер фазового перехода, развитие полярных нанобластей и степень диффузности диэлектрического отклика. Увеличение химической сложности *B*-подрешётки, достигаемое посредством многокатионного замещения, приводит к усилению случайных электрических и упругих полей, возникновению разномасштабных локальных структурных флуктуаций и стабилизации динамических полярных состояний, характерных для релаксорных систем.

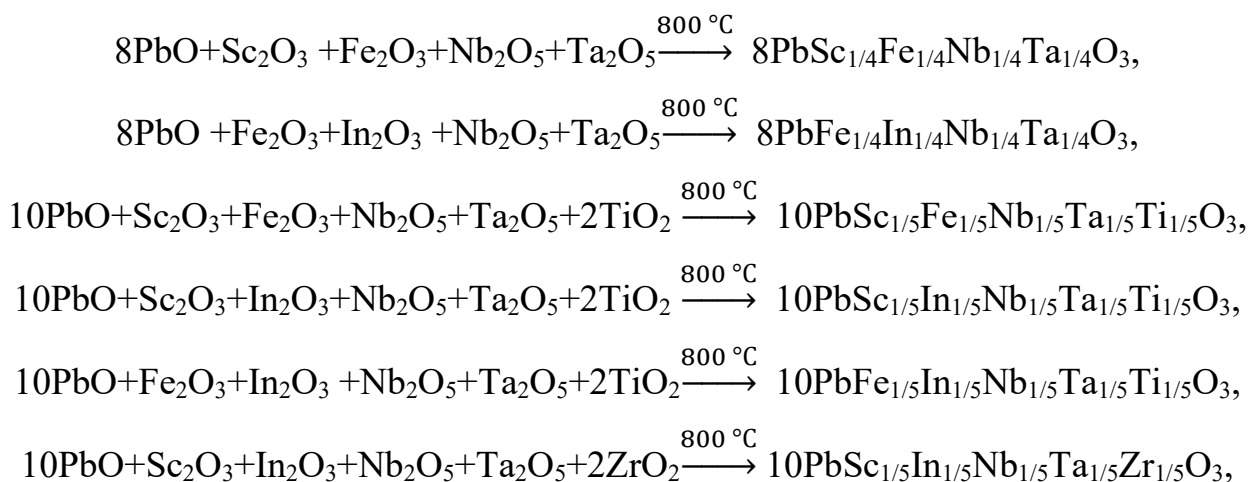
Функциональные свойства подобных материалов, включая диэлектрическую проницаемость, форму петли гистерезиса и энергонакопительные характеристики, определяются не только величиной конфигурационной энтропии, но и особенностями реализующегося разупорядочения. К числу наиболее значимых факторов относятся распределение катионов, локальные искажения BO_6 -октаэдров и дефектное состояние структуры, прежде всего концентрация кислородных вакансий. Существенную роль также играют внешние параметры (температура, давление, электрическое поле), позволяющие управлять конкуренцией между полярными и антиполярными состояниями.

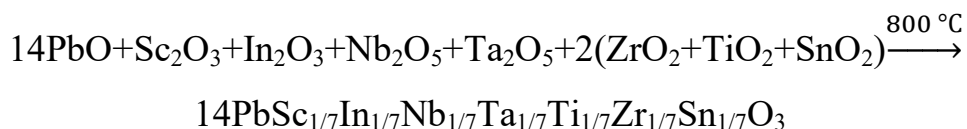
Несмотря на значительный прогресс в исследовании высокоэнтропийных перовскитов, большинство работ посвящено системам с замещением в A -подрешётке или относительно «простым» катионным составом в B -подрешётке. В то же время многокатионные свинец-содержащие перовскиты с разупорядоченной B -подрешёткой, содержащие одновременно несколько катионов различной валентности и ионного радиуса, остаются недостаточно изученными, особенно в аспекте взаимосвязи между структурой кристаллической решётки и локальными атомными искажениями, а также их влияния на диэлектрические свойства. В частности, отсутствует систематическое понимание роли отдельных катионов (Sc^{3+} , In^{3+} , Fe^{3+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Sn^{4+}) в формировании локального структурного беспорядка, полярных нанообластей и релаксорного поведения, а также их влияния на параметры диэлектрического отклика.

2 Объекты и экспериментальные методы

Объектами исследования являются керамические материалы, синтезированные твердофазным методом по следующей методике. Синтез выполнен в отделе кристаллофизики НИИ физики ЮФУ канд. хим. наук И. Г. Шептуном. Смешивание и измельчение исходных компонентов осуществлялось с помощью планетарной мельницы LPM-600 LabTools в барабанах из оксида циркония, легированного иттрием, при скорости вращения планетарного диска 400 об/мин в течение 4 часов. Синтез проводился при температуре 800 °С в течение 4 часов. После этого полученную композицию повторно измельчали, гомогенизировали в 5%-ном растворе поливинилового спирта и прессовали при давлении $P = 50$ бар в диски диаметром 12 мм и толщиной 2 мм. Затем диски спекали при температуре 1200 °С в течение 2 часов, после чего образцы остужали с естественной скоростью остывания печи.

Керамические образцы $\text{PbSc}_{1/4}\text{Fe}_{1/4}\text{Nb}_{1/4}\text{Ta}_{1/4}\text{O}_3$ (PSFNT), $\text{PbFe}_{1/4}\text{In}_{1/4}\text{Nb}_{1/4}\text{Ta}_{1/4}\text{O}_3$ (PFINT), $\text{PbFe}_{1/5}\text{In}_{1/5}\text{Nb}_{1/5}\text{Ta}_{1/5}\text{Ti}_{1/5}\text{O}_3$ (PFINTT), $\text{PbSc}_{1/5}\text{Fe}_{1/5}\text{Nb}_{1/5}\text{Ta}_{1/5}\text{Ti}_{1/5}\text{O}_3$ (PSFNNTT), $\text{PbSc}_{1/5}\text{In}_{1/5}\text{Nb}_{1/5}\text{Ta}_{1/5}\text{Ti}_{1/5}\text{O}_3$ (PSINTT), $\text{PbSc}_{1/5}\text{In}_{1/5}\text{Nb}_{1/5}\text{Ta}_{1/5}\text{Zr}_{1/5}\text{O}_3$ (PSINTZ) и $\text{PbSc}_{1/7}\text{In}_{1/7}\text{Nb}_{1/7}\text{Ta}_{1/7}\text{Ti}_{1/7}\text{Zr}_{1/7}\text{Sn}_{1/7}\text{O}_3$ (PSINTTTS) получены твердофазным методом из соответствующих оксидов с применением механической активации. В общем виде схемы реакции можно записать как:





Микроструктура и элементный анализ

Микроструктуру образцов керамики PFINT, PFINTT, PSFNTT и PSINTT исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа Vega-Tescan, оснащённого вольфрамовым катодом, INCA Energy 350 энергодисперсионным рентгеновским спектрометром.

Элементный состав небольшого объема порошка PSFNT определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФЛА) с помощью микрофлуоресцентного спектрометра M4 TORNADO (Bruker). В режиме AutoPoint в качестве источника рентгеновского излучения использовалась маломощная рентгеновская трубка с Rh-анодом мощностью 30 Вт. Для анализа образца использовались следующие настройки: $U = 50$ кВ и $I = 300$ мкА. Для фокусировки первичного рентгеновского излучения на поверхность образца использовалась поликапиллярная линза фирмы Institute of Scientific Instruments IFG. После вакуумирования камеры для образцов до 20 миллибар на поверхности образца стало возможно провести микрорентгеновый анализ на содержание химических элементов начиная с ^{11}Na .

Рентгеновская дифракция

Данные порошковой рентгеновской дифракции образцов PFINT, PFINTT, PSINTZ и PSINTTZS были получены с использованием дифрактометра ДРОН-3М, с установленным Fe-фильтром для $\text{CoK}\alpha$ -излучения. Для фазового анализа выполнялась съемка в диапазоне углов $15^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$ с шагом 0.03° и выдержкой в каждой точке 3с, анализ проводили в программе Match с базой данных PDF-2 (ICCD).

Исследование фазового состава порошка PSFNT, PSFNTT и PSINTT проводилось на станции рентгеноструктурного анализа (Белок/РСА) Курчатовского источника синхротронного излучения [84], оборудованной двумерным CCD-детектором Rayonix SX165 ($\lambda = 0.75$ Å, Si монохроматор).

Измерения проводились при комнатной температуре (PSFNT) и в диапазоне температур от 100 до 350 К (PSFNТТ и PSINTT) в геометрии пропускания. Детектор располагался на расстоянии 150 мм от образца при угле отклонения 29.5° от оси прямого пучка для максимизации угловой шкалы. Время съемки одного образца составляло 5 минут. Дифрактограммы переведены к одномерному виду $I(2\theta)$ с использованием азимутального интегрирования в программе Dionis [85], аппаратное уширение дифракционных линий учтено за счет измерения сертифицированного стандарта LaB₆ (NIST SRM 660a). Анализ профиля спектра с нахождением положений линий и их индексации (hkl) в соответствии с выбранной моделью элементарной ячейки проводился с помощью программы Jana2006 [86] и с использованием кристаллографической открытой базы данных (COD) [87].

Диэлектрические свойства

Для исследования диэлектрических свойств на керамику PSFNT, PFINT, PFINTT, PSFNТТ и PSINTT, PSINTZ и PSINTTZS наносили серебряные электроды путем вжигания сереброросодержащей пасты при температуре 650°C в течение 5 минут. Толщина образца для диэлектрических исследований составляла 1 мм. Диэлектрические измерения проводились с использованием криостата Linkam HFS600E-PB4 в диапазоне температур от 83 К до 773 К и измерителя LCR Wayne Kerr 4300 в диапазоне частот 100 Гц – 1 МГц с базовой погрешностью 0.1 %.

Для характеристики диэлектрического отклика- оценки температуры Кюри-Вейсса T_{CW} и температуры Бернса T_B аппроксимируется линейная часть обратной диэлектрической проницаемости законом Кюри–Вейсса (формула 2.1):

$$\frac{1}{\varepsilon'} = \frac{T - T_{CW}}{C}, \quad (2.1)$$

где C – константа. Кроме того, диффузность диэлектрического отклика γ можно количественно оценить с помощью следующей эмпирической формулы 2.2:

$$\frac{1}{\varepsilon'} - \frac{1}{\varepsilon'_m} = \frac{(T - T_m)^\gamma}{2\delta^\gamma}, \quad (2.2)$$

где δ и γ – константы, а ε'_m – диэлектрическая проницаемость в максимуме при $T = T_m$ [88, 89].

Температуры диэлектрических максимумов на разных частотах хорошо описываются соотношением Фогеля–Фулчера

$$f = f_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B(T_m - T_{VF})}\right), \quad (2.3)$$

где f_0 - частота, E_a - энергия активации, а T_{VF} - температура Фогеля–Фулчера [90].

Мёссбауэровская спектроскопия

^{57}Fe Мёссбауэровские спектры PSFNT измеряли с помощью спектрометра MS1104Em. В качестве источника гамма-квантов использовали изотоп ^{57}Co в матрице Rh. Модельную интерпретацию спектров проводили с помощью программного обеспечения SpectrRelax [91]. Изомерные сдвиги рассчитывали относительно спектра металлического $\alpha\text{-Fe}$, измеренного в интервале температур 12–320 К.

Рентгеновская спектроскопия поглощения

Для определения деталей локальной атомной структуры и характера распределения катионов в PSFNT был использован метод рентгеновской спектроскопии поглощения. Измерения EXAFS-спектров в области K -края поглощения железа (7.112 кэВ), ниобия (18.986 кэВ) и L_3 -края тантала (9.881 кэВ) и свинца (13.035 кэВ) проводили на экспериментальной станции СТМ Курчатовского источника синхротронного излучения [92], при этом энергия электронов и средняя величина тока составляли 2.5 ГэВ и 100 мА соответственно. Монохроматическое излучение получали с использованием кристалла Si(220) для K -края Nb и Si(111) в остальных случаях. Все спектры были сняты одновременно в двух режимах: “на пропускание” и флуоресцентным методом, с переменным шагом от 0.1 до 5 эВ в зависимости от области спектра. Для регистрации рентгеновского излучения использовались ионизационные камеры, а также SDD-детектор. В процессе обработки спектров выполнены стандартные процедуры построения и вычитания фоновой кривой на основе экстраполяции предкраевой области спектра, нормировки спектра и выделения EXAFS. Фурье-преобразования функции EXAFS $\chi(k)$ проводились в интервале волновых векторов k от $2.5 \text{ \AA}^{-1}$ до $12.5 \text{ \AA}^{-1}$ с весовой функцией k^1 или k^2 .

Кроме того, для анализа спектров EXAFS был применён альтернативный подход, основанный на вейвлет-преобразовании (WT) [93-95]. Этот метод позволяет совместить информацию о рассеянии фотоэлектронных волн, представленную как в k -пространстве (пространстве волновых векторов), так и в R -пространстве (пространстве межатомных расстояний). Данный подход использует тот факт, что амплитуда обратного рассеяния $F(k)$ EXAFS для различных атомов-рассеивателей локализована в разных областях k -пространства. Это даёт возможность эффективно разделять вклады от атомов разных химических элементов, сохраняя при этом структурную чувствительность к межатомным расстояниям.

3 Локальное атомное строение упорядоченного среднеэнтропийного перовскита $\text{PbSc}_{1/4}\text{Fe}_{1/4}\text{Nb}_{1/4}\text{Ta}_{1/4}\text{O}_3$

Проведено исследование локальной атомной структуры среднеэнтропийного перовскита $\text{PbSc}_{1/4}\text{Fe}_{1/4}\text{Nb}_{1/4}\text{Ta}_{1/4}\text{O}_3$, демонстрирующего локальное катионное упорядочение типа 1:2. Методом мёссбауэровской спектроскопии установлены два типа окружения ионов Fe^{3+} : октаэдрическое (FeO_6 , ~44%) и с координационным числом 5 (FeO_5 , ~56%), что свидетельствует о наличии кислородных вакансий в образце. На основе анализа XANES- и EXAFS спектров Fe-, NbK-краёв и поглощения Ta-, PbL_3 -краёв установлено, что ионы Nb^{5+} и Ta^{5+} занимают относительно симметричные октаэдрические позиции, в то время как окружение Fe^{3+} демонстрирует значительную статическую неоднородность, обусловленную химическим беспорядком и дефектами. На основе полученных результатов предложена модель структуры среднеэнтропийного перовскита $\text{PbSc}_{1/4}\text{Fe}_{1/4}\text{Nb}_{1/4}\text{Ta}_{1/4}\text{O}_3$, в которой глобальная кубическая симметрия сосуществует с наномасштабными упорядоченными областями двух типов: обогащёнными трёхвалентными ($[\text{Pb}(B_{2/3}^{3+}B_{1/3}^{5+})\text{O}_3]^{1/3-}$) и пятивалентными ($[\text{Pb}(B_{1/3}^{3+}B_{2/3}^{5+})\text{O}_3]^{1/3+}$) катионами, заряд которых компенсируют, соответственно, вакансии кислорода и свинца. Результат опубликован в работах [A1,A2,A4-A6].

3.1 Кристаллическая структура $\text{PbSc}_{1/4}\text{Fe}_{1/4}\text{Nb}_{1/4}\text{Ta}_{1/4}\text{O}_3$

Керамика среднеэнтропийного перовскита PSFNT была успешно синтезирована твердофазным методом. Получение устойчивой перовскитоподобной фазы при эквимольном распределении четырёх катионов в B-подрешётке подтверждает существенную роль конфигурационной энтропии в стабилизации данной структуры и подавлении конкурирующих фаз, в частности пирохлора, характерного для таких систем.

Кристаллическое строение PSFNT установлено методом порошковой рентгеновской дифракции. На рисунке 3.1 представлена дифрактограмма порошка PSFNT. Параметр элементарной ячейки уточняли методом Ле Бейла с использованием модели перовскита ($Pm\bar{3}m$ (№ 221), COD # 2107529) [96].

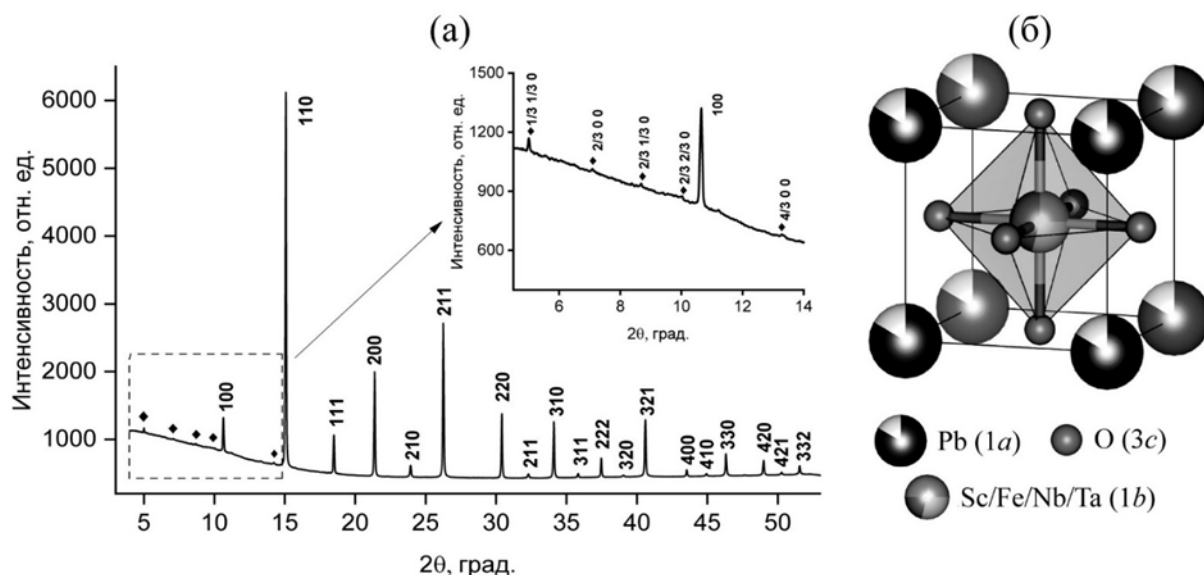


Рисунок 3.1 – Дифрактограмма порошка PSFNT, на вставке – область ближних углов; символом ♦ обозначены сверхструктурные рефлексы (а). Схематическое изображение кристаллической структуры PSFNT с указанием кристаллографических позиций Уайкова (б).

Профильный анализ дифрактограммы (рисунок 3.1, а) показал, что при комнатной температуре PSFNT имеет кубическую структуру (пр. гр. $Pm\bar{3}m$), параметр элементарной ячейки $a = 4,0466(1)$ Å. Схематическое изображение структуры показано на рисунке 3.1, б. На дифрактограмме выявлены слабые сверхструктурные рефлексы, соответствующие удвоению исходной кубической элементарной ячейки. Невысокая интенсивность сверхструктурных отражений позволяет предположить возникновение не дальнего порядка, а небольших областей с катионным упорядочением типа 1:2 в *B*-подрешётке внутри статистически разупорядоченной кубической матрицы. Подобный тип упорядочения в перовскитах гораздо менее распространён, чем атомный порядок 1:1 типа каменной соли, и наблюдается, например, в $\text{BaMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ и $\text{BaNb}_{1/2}\text{Li}_{3/10}\text{W}_{1/5}\text{O}_3$ [97, 98].

3.2 Элементный состав $\text{PbSc}_{1/4}\text{Fe}_{1/4}\text{Nb}_{1/4}\text{Ta}_{1/4}\text{O}_3$

По данным РФЛА содержание химических элементов в образце составило: Pb $45,5 \pm 0,5$, Sc $13,0 \pm 0,3$, Fe $12,0 \pm 0,3$, Nb $15,5 \pm 0,2$, Ta $14,0 \pm 0,2$ ат. %. Для количественной оценки стехиометрии катионных подрешёток данные РФЛА были нормированы на суммарное содержание катионов каркаса (*B*-позиции) ($x(\text{Sc}) + x(\text{Fe}) + x(\text{Nb}) + x(\text{Ta}) = 1$). В результате получена формула $\text{Pb}_{0,836}\text{Sc}_{0,239}\text{Fe}_{0,220}\text{Nb}_{0,284}\text{Ta}_{0,257}\text{O}_{3-\delta}$, что указывает на заметный дефицит свинца по сравнению с номинальным составом. В пределах погрешности метода соотношения *B*-катионов близки к эквимоларным, что подтверждает формирование среднеэнтропийной *B*-подрешётки. Следует подчеркнуть, что метод РФЛА не позволяет напрямую определить содержание кислорода, поэтому величину δ оценивали далее из условий электронейтральности и спектроскопических данных. Исходя из наблюдаемого в PSFNT упорядочения 1:2 наблюдаемый дефицит Pb (~ 0.16 на одну формульную единицу PSFNT) может указывать на существование локальных областей с избыточным содержанием пятизарядных катионов. Их идеализированный состав должен соответствовать формуле $[\text{Pb}(\text{B}_{1/3}^{3+}\text{B}_{2/3}^{5+})\text{O}_3]^{1/3+}$, однако такие области обладали бы избыточным положительным зарядом, для компенсации которого в структуре PSFNT как раз и образуются свинцовые вакансии ($[\text{Pb}_{5/6}(\text{B}_{1/3}^{3+}\text{B}_{2/3}^{5+})\text{O}_3]^0$). Примечательно, что в найденной формуле дефицит свинца по порядку величины составляет $\sim 1/6$, что совпадает с ожидаемым значением при локальной компенсации заряда в идеализированных “положительных” областях с упорядочением 1:2. Однако очевидно, что такие области не могут формироваться во всем объеме кристалла, так как их состав не соответствует стехиометрии PSFNT. По всей видимости, свинцовые вакансии формируются также в объеме неупорядоченной матрицы со статистическим распределением катионов в *B*-подрешётке, особенно в тех узлах, где на одном атоме кислорода сходятся два пятизарядных катиона.

3.3 Мёссбауэровские спектры $\text{PbSc}_{1/4}\text{Fe}_{1/4}\text{Nb}_{1/4}\text{Ta}_{1/4}\text{O}_3$

Тип упорядочения 1:2 может реализовываться также при формировании локальных областей, идеализированный состав которых отвечает формуле $[\text{Pb}(\text{B}_{2/3}^{3+}\text{B}_{1/3}^{5+})\text{O}_3]^{1/3-}$. С целью их идентификации изучены мёссбауэровские спектры PSFNT при 298 К (рисунок 3.2, а).

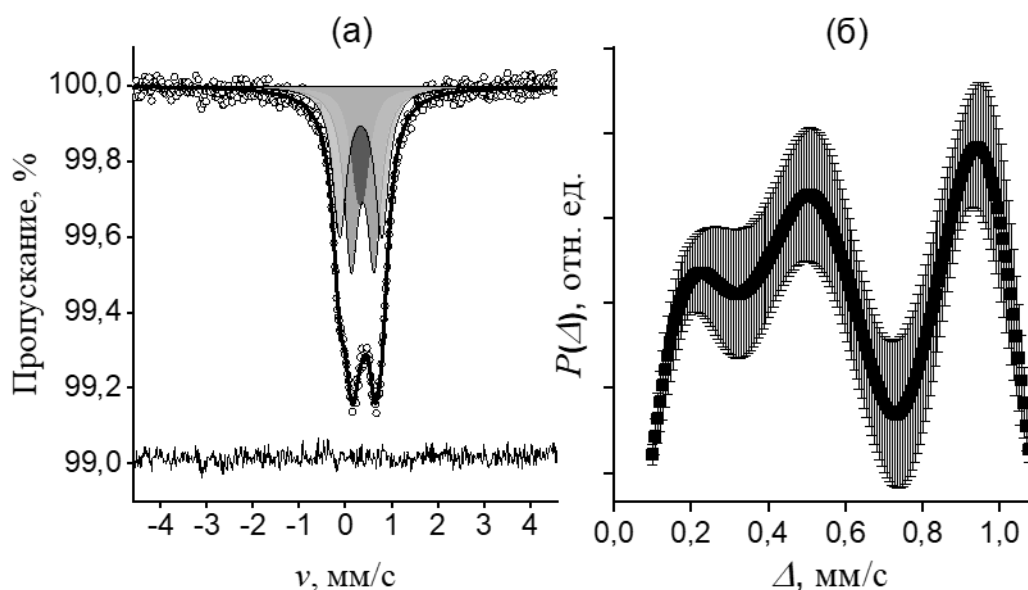


Рисунок 3.2 – Мёссбауэровский спектр порошка PSFNT при 298 К (а).

Интерпретация спектра с помощью функции распределения квадрупольного расщепления $P(\Delta)$ (б).

Таблица 3.1 Параметры мёссбауэровского спектра на ядрах ^{57}Fe порошка PSFNT при комнатной температуре

Образец	Компонента	δ , мм/с	Δ , мм/с	Γ , мм/с	A , %
PSFNT	$D1$	$0,33 \pm 0,01$	$0,14 \pm 0,02$	$0,36 \pm 0,02$	18 ± 2
	$D2$	$0,38 \pm 0,01$	$0,50 \pm 0,02$		44 ± 2
	$D3$	$0,33 \pm 0,01$	$0,92 \pm 0,02$		38 ± 2

Примечание. δ – изомерный сдвиг, Δ – квадрупольное расщепление парамагнитных компонент, Γ – ширина линии, A – площадь компоненты.

Первоначально спектр был интерпретирован с использованием функции распределения квадрупольного расщепления $P(\Delta)$, которая указывает на наличие трех различных компонент (рисунок 3.2, б). Спектр состоит из трех парамагнитных

дублетов, изомерные сдвиги $\delta = 0,33 \pm 0,01$, $\delta = 0,38 \pm 0,01$ и $\delta = 0,33 \pm 0,01$ мм/с для $D1$, $D2$ и $D3$ соответственно, которые характерны для ионов Fe^{3+} в высокоспиновом состоянии [99]. Изомерные сдвиги дублетов $D1$ и $D3$ соответствуют локальному окружению железа с КЧ = 5 (КЧ – координационное число), что указывает на дефектность структуры по кислороду. В случае $D2$ изомерный сдвиг соответствует октаэдрическому окружению. Квадрупольное расщепление дублета $D1$ составляет $\Delta = 0.14 \pm 0.02$ мм/с и указывает на возможную перестройку кислородного окружения в слабо искаженную тригональную бипирамиду. Величина квадрупольного расщепления дублета $D2$ ($\Delta = 0.50 \pm 0.02$ мм/с) близка к величине, наблюдаемой для Fe^{3+} в кислородных октаэдрах в подобных перовскитах [100]. В случае компоненты $D3$ квадрупольное расщепление достаточно велико и составляет $\Delta = 0,92 \pm 0,02$ мм/с, что соответствует сильно искаженному кислородному окружению ионов железа. В результате, приняв площади дублетов за количественное соотношение ионов железа в разном локальном окружении, можно выделить три типа кислородных полиэдров: достаточно симметричное окружение с КЧ = 5, наблюдающееся у 18% ионов железа, характерный для перовскитов кислородный октаэдр для 44% ионов железа и сильно искаженное окружение с КЧ = 5, наблюдающееся у 38% железа. Снижение КЧ, а также искажение локального окружения железа связаны с частичным кислородным дефицитом в структуре. Среднее КЧ для ионов железа составляет $5,44 \pm 0,11$. Параметры мёссбауэровских спектров приведены в таблице 3.1. Таким образом, полученные данные говорят в пользу формирования ожидаемых локальных областей, идеализированный состав которых соответствует формуле $[\text{Pb}(\text{B}_{2/3}^{3+}\text{B}_{1/3}^{5+})\text{O}_3]^{1/3-}$ и для стабилизации которых требуется присутствие кислородных вакансий $[\text{Pb}(\text{B}_{2/3}^{3+}\text{B}_{1/3}^{5+})\text{O}_{17/6}]^0$, что может служить причиной наблюдаемого снижения КЧ части атомов железа.

3.4 Рентгеновские спектры поглощения $\text{PbSc}_{1/4}\text{Fe}_{1/4}\text{Nb}_{1/4}\text{Ta}_{1/4}\text{O}_3$

Для определения деталей локальной атомной структуры и характера распределения катионов в PSFNT был использован метод рентгеновской

спектроскопии поглощения: анализ спектров EXAFS и XANES в области K -краев поглощения железа и ниобия, а также L_3 -краев поглощения тантала и свинца

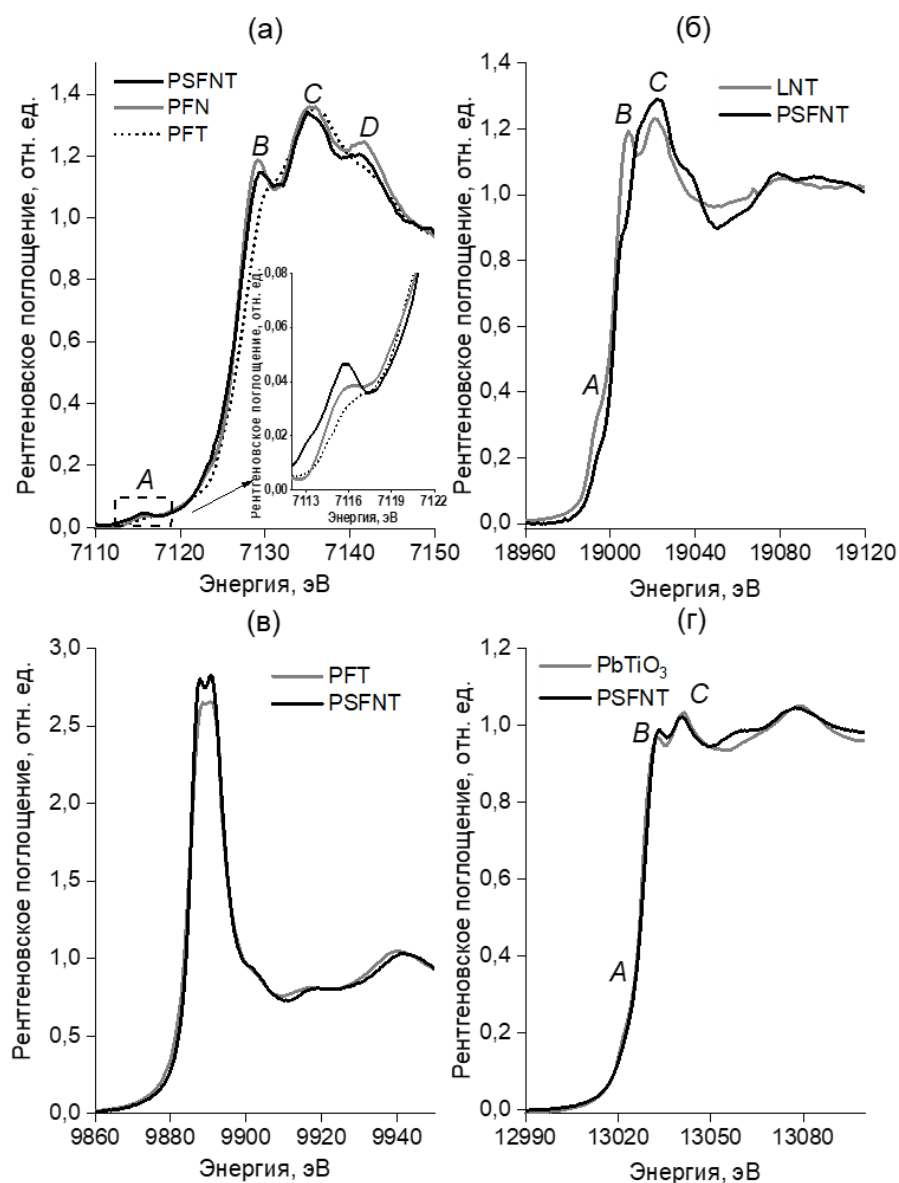


Рисунок 3.3 – Нормированные спектры XANES поглощения: K -края Fe стандартов PFT, PFN и PSFNT - а; K -края Nb стандарта LNT и PSFNT - б; L_3 -края Ta стандарта PFT и PSFNT – в; и L_3 -края Pb стандарта PT и PSFNT- г.

На вставке а– область, выделенная штриховой линией.

На рисунке 3.3, а представлены нормированные спектры XANES на K -крае поглощения железа для PSFNT, а также для стандартных соединений PFN и PFT, характеризующихся сходным локальным окружением ионов Fe^{3+} . Энергетическое

положение K -края поглощения PSFNT, определённое по максимуму первой производной спектра, соответствует степени окисления Fe^{3+} .

Анализ спектра XANES на K -крае поглощения Fe позволяет оценить геометрию ближайшего координационного окружения ионов железа в PSFNT. Как видно из рисунка 3.3, а, спектр XANES PSFNT по форме более близок к спектру PFN, чем PFT. В области около 7115 эВ во всех спектрах наблюдается предкраевой пик A (рисунок 3.3, а, вставка), обусловленный формально запрещенными квадрупольными переходами $1s \rightarrow 3d$, а также орбитальной гибридизацией, связанной со структурными искажениями [101, 102]. Интегральная интенсивность и энергетическое положение предкраевого пика A чувствительны к степени окисления и симметрии координационного полиэдра атома железа. Увеличение интенсивности предкраевого максимума A и его смещение в сторону более низких энергий в спектре PSFNT по сравнению со стандартами PFN и PFT свидетельствует о более низкой степени симметричности атомного окружения иона Fe^{3+} в кислородном октаэдре в исследуемом соединении. Это может указывать как на смещение ионов Fe^{3+} вследствие локальных структурных искажений, связанных с катионным упорядочением, так и наличием дефектов в кислородной подрешётке, приводящих к уменьшению КЧ. Последнее предположение подтверждается снижением интенсивности основного пика C при ~ 7134 эВ.

На рисунке 3.3, б представлены спектры XANES на K -крае поглощения ниобия для PSFNT и стандарта $\text{LiNb}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ (LNT). В спектрах наблюдаются три характерные особенности: предкраевая особенность A (~ 18994 эВ) и основные максимумы B (~ 19009 эВ) и C (~ 19021 эВ). Энергетическое положение K -края поглощения Nb в PSFNT соответствует степени окисления Nb^{5+} . Аналогично случаю соединений $3d$ -элементов предкраевая особенность спектра XANES соединений $4d$ -элементов обусловлена слабыми квадрупольными переходами $1s \rightarrow 4d$. Нарушение октаэдрической симметрии окружения ионов Nb^{5+} приводит также к гибридизации орбиталей $5p-4d$ ниобия, что усиливает интенсивность предкраевого пика A за счет разрешённых дипольных переходов $1s \rightarrow 5p + 4d$ [103]. Интенсивность предкраевого пика A в спектре PSFNT заметно ниже, чем в спектре

стандарта LNT, что указывает на меньшую степень искажения октаэдрических позиций Nb^{5+} в среднеэнтропийном перовските. Положение и интенсивность максимумов B и C , которые связывают с переходами $1s \rightarrow 4p$, также зависят от степени искажения октаэдров NbO_6 . Увеличение расщепления между полосами B и C , а также уменьшение интенсивности пика C , как правило, свидетельствуют о росте искажения, что связано с дисперсией межатомных расстояний Nb-O . Причина такой зависимости обусловлена происхождением этих пиков в результате переходов в np -состояния с более высокой энергией, резонансами формы и вкладом многократного рассеяния [103]. Таким образом, анализ спектра XANES Nb на K -крае поглощения позволяет заключить, что ионы Nb^{5+} в PSFNT занимают позиции с незначительным искажением кислородных октаэдров.

На рисунке 3.3, в приведены нормированные спектры XANES на L_3 -крае поглощения тантала для PSFNT и стандарта PFT. Спектры демонстрируют интенсивную белую линию, обусловленную дипольно-разрешёнными переходами с уровня $2p$ в вакантные состояния с преимущественно $5d$ -симметрией. В октаэдрическом поле лигандов структуры перовскита происходит расщепление $5d$ -уровней тантала на подуровни t_{2g} и e_g . В результате в спектрах PSFNT и PFT проявляются два максимума, соответствующих переходам $\text{Ta}2p_{3/2} \rightarrow \text{Ta}5dt_{2g}$ и $\text{Ta}2p_{3/2} \rightarrow \text{Ta}5de_g$ [104]. Степень расщепления этих максимумов определяется величиной искажения октаэдрического окружения ионов Ta^{5+} . Энергетическое положение L_3 -края поглощения в PSFNT совпадает с положением в стандарте PFT, что подтверждает степень окисления Ta^{5+} . Практически идентичный вид спектров XANES PSFNT и PFT может указывать на близкую геометрию ближайшего атомного окружения в этих соединениях.

Валентное состояние свинца в PSFNT определяли по спектральным характеристикам методом XANES на L_3 -крае поглощения, соответствующем возбуждению электрона и его переходу с уровня $\text{Pb } 2p_{3/2}$ на вакантные орбитали $6s$ или $6d$. Совпадение энергетических положений L_3 -краев поглощения PSFNT и стандарта PbTiO_3 (рисунок 3.3, г) однозначно указывает на степень окисления Pb^{2+} в синтезированном среднеэнтропийном перовските. Профили XANES-спектра Pb

L_3 -края для PbTiO_3 и PSFNT обнаруживают сходство и содержат особенности B и C , относящиеся к переходам $2p_{3/2} \rightarrow \text{Pb } 6d_{t_{2g}}$ и $2p_{3/2} \rightarrow \text{Pb } 6d_{e_g}$ соответственно [105]. Кроме того, наличие низкоэнергетического плеча A при ~ 13023 эВ, которое в спектре Pb^{2+} обычно отсутствует, может быть связано с незначительными искажениями, нарушающими центросимметричность положения ионов свинца внутри кислородного кубооктаэдра. Анализ формы спектра XANES $\text{Pb } L_3$ -края, в частности, наличие и интенсивность особенностей B , C и низкоэнергетического плеча A , свидетельствует о том, что ионы Pb^{2+} в структуре PSFNT, вероятно, сохраняют положение, близкое к центру A -позиции, а их локальное кислородное окружение не испытывает сильных искажений, характерных для сегнетоэлектрических фаз со смещением.

Количественные характеристики локального атомного окружения катионов в PSFNT определены в ходе анализа спектров EXAFS. На рисунке 3.4 представлены модули фурье-преобразований (МФП) и WT-карты EXAFS-спектров на K -крае поглощения железа для PSFNT и референтного соединения PFN. На кривых МФП обоих соединений первый максимум при $r \approx 1,50$ Å (без поправки на фазовый сдвиг) соответствует первой координационной сфере, образованной атомами кислорода. На картах WT (рисунок 3.4, б) она соответствует области рассеяния в пространстве волновых векторов $k \approx 5$ Å⁻¹. Вторые пики на кривых МФП PSFNT и PFN (рисунок 3.4, а) характеризуются малыми амплитудами и наблюдаются при $r \approx 3,21\text{--}3,25$ Å. На WT-картах этим пикам соответствуют области рассеяния при различных значениях $k \approx 11$ Å⁻¹ для PFN и $k \approx 8$ Å⁻¹ для PSFNT. Высокие значения k однозначно указывают на формирование этого пика за счет рассеяния фотоэлектронов на атомах металлов, которые существенно тяжелее кислорода. Различие в положениях максимумов рассеяния на WT-картах двух соединений может быть связано с различием в химической природе атомов, формирующих вторую координационную сферу. Если в PFN она соответствует расстоянию между центрами соседних B -позиций кислородных октаэдров и образована атомами Fe и Nb, то смещение максимума в область меньших k для PSFNT может свидетельствовать о присутствии в этой сфере более легких атомов Sc. Наличие

ионов Sc^{3+} с бóльшим ионным радиусом также должно приводить к усилению локальных искажений в соседних ячейках, что согласуется с выводами, сделанными на основе анализа XANES-спектра Fe K -края для PSFNT. В таблице 3.2 приведены количественные характеристики ближайшего атомного окружения атомов Fe в этих соединениях.

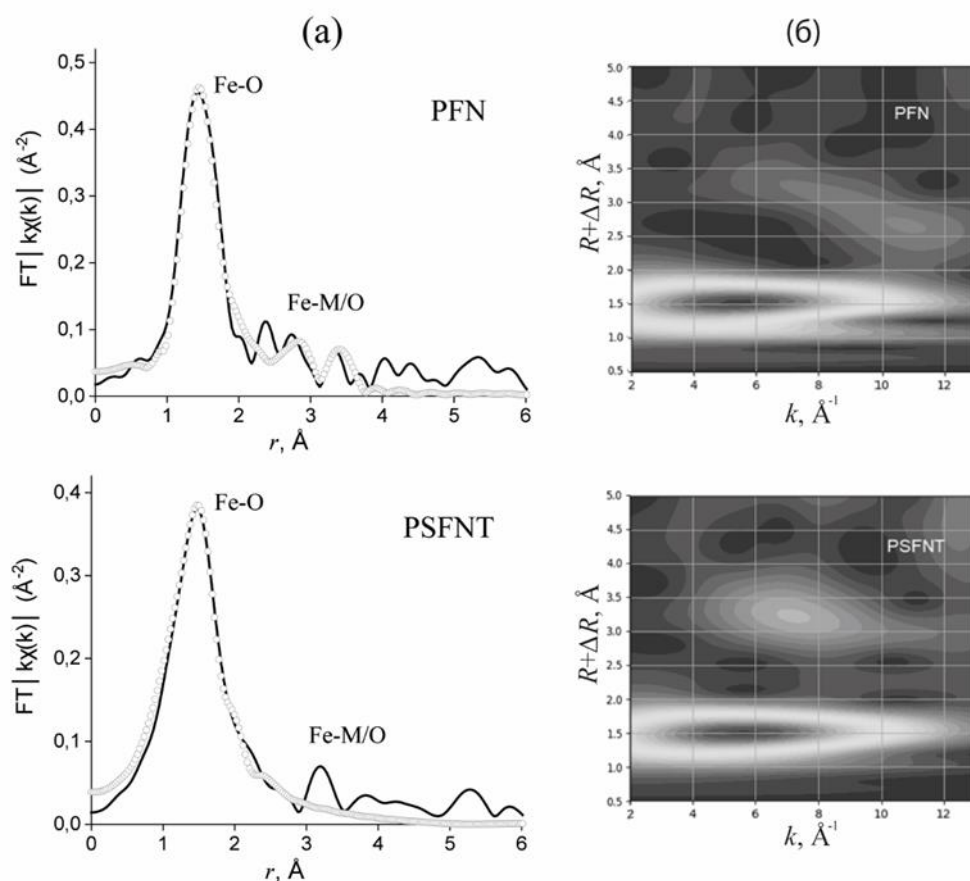


Рисунок 3.4 – МФП - (а) и WT-карты - (б) EXAFS-спектров K -края Fe стандарта PFN и PSFNT: сплошная линия – эксперимент, пустые кружки – теория.

Для стандартного соединения PFN первая координационная сфера радиуса 1,99 Å состоит из шести атомов кислорода, формирующих октаэдрическое окружение иона железа. Вторая координационная сфера включает атомы металлов на расстоянии 3,56 Å. Исходя из равных значений факторов Дебая–Уоллера для координационных сфер в обоих изученных соединениях для PSFNT получено уменьшенное эффективное значение $\text{КЧ} \approx 5.5$ первой координационной сферы. В условиях сильного статического структурного беспорядка такое значение может

отражать как наличие центров с пониженной координацией (например, FeO_5), так и широкое распределение межатомных расстояний Fe–O, приводящее к занижению КЧ при использовании модели с одной координационной сферой. Полученные данные хорошо согласуются с результатами мёссбауэровской спектроскопии, которая выявила два типа окружения Fe^{3+} , в том числе компоненты $D1$ и $D3$, соответствующие КЧ = 5.

Таблица 3.2 Параметры локального атомного окружения Fe, Nb, Ta, полученные из моделирования спектров EXAFS для PSFNT и соединений-стандартов PFN, LNT, PFT.

Соединения	N	$R, \text{\AA}$	$\sigma^2, \text{\AA}^2$	CS	$Q^*, \%$
PFN Fe K -край	6,0 2,0	1,99 3,56	0,0060 0,0065	Fe–O Fe– M/O	1,5
PSFNT Fe K -край	5,5 2,2	1,99 3,63	0,0060 0,0065	Fe–O Fe– M/O	1,1
LNT Nb K -край	3,0 3,0 6,0	1,90 2,14 3,71	0,0040 0,0040 0,0060	Nb–O Nb–O Fe–Ta/Nb/O	7,2
PSFNT Nb K -край	3,5 2,5 6,0	1,91 2,09 3,67	0,0055 0,0055 0,0060	Nb–O Nb–O Nb– M/O	8,7
PFT Ta L_3 -край	6,0 7,0 4,0	1,97 3,46 4,00	0,0062 0,0070 0,0070	Ta–O Ta–Pb Ta–Fe	4,1
PSFNT Ta L_3 -край	5,8 8,0 6,0	1,94 3,30 4,05	0,0062 0,0070 0,0070	Ta–O Ta–Pb Ta– M/O	8,2

Примечание. R – радиус первой координационной сферы, N – координационное число, σ^2 – фактор Дебая–Уоллера, CS – координационная сфера, Q – функция качества подгонки, M – металл. * $\Delta r = 0,8\text{--}1,9 \text{\AA}$ Fe K -край, $\Delta r = 0,95\text{--}3,5 \text{\AA}$ Nb K -край и Ta L_3 -край

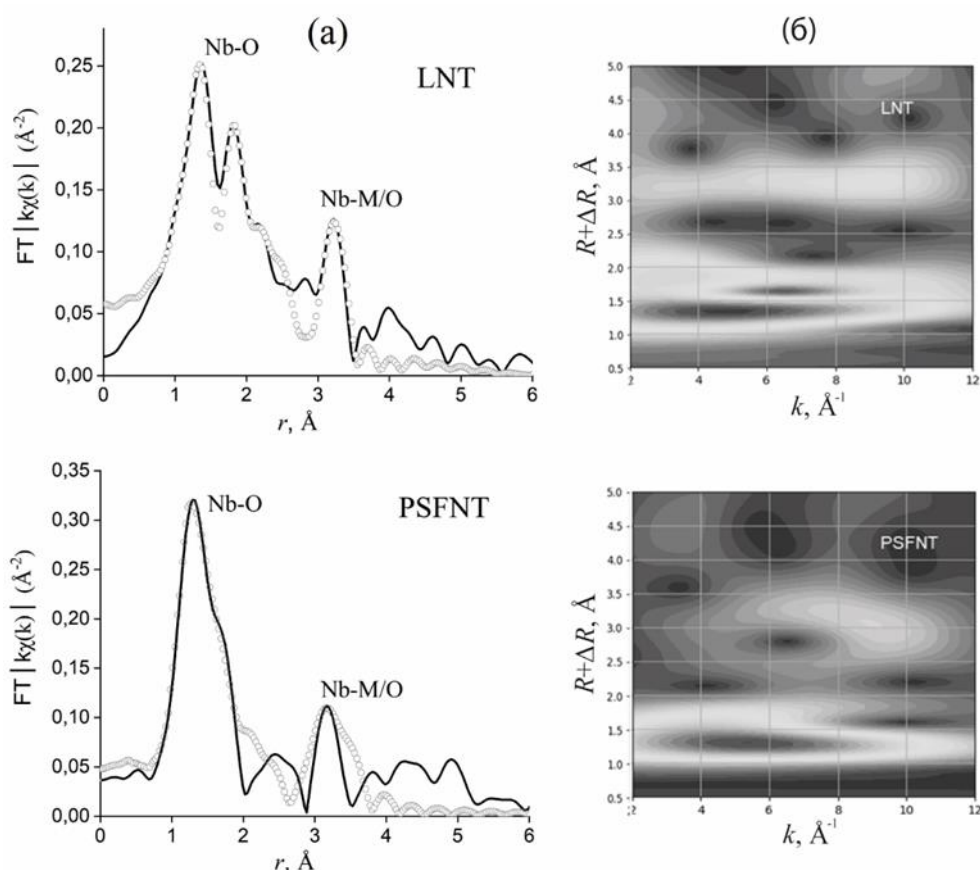


Рисунок 3.5 – МФП (а) и WT-карты (б) EXAFS-спектров K -края Nb стандарта LNT и PSFNT: сплошная линия – эксперимент, пустые кружки – теория.

На рисунке 3.5 представлены МФП и WT-карты EXAFS-спектров в области K -края поглощения ниобия для PSFNT и стандарта LNT. На кривой МФП PSFNT присутствует доминирующий максимум при $r \approx 1,31 \text{ \AA}$ с плечом со стороны больших расстояний при $r \approx 1,65 \text{ \AA}$ (без поправки на фазовый сдвиг), соответствующий первой координационной сфере из атомов кислорода. Это подтверждает WT-карта (рисунок 3.5, б), на которой основной вклад в рассеяние в этой области расстояний локализован в области волновых векторов $k \approx 5 \text{ \AA}^{-1}$. На кривой МФП спектра LNT, напротив, наблюдаются два разделённых пика при $r \approx 1,30$ и $1,75 \text{ \AA}$, также отвечающих ближайшему кислородному окружению. Такое расщепление и существенно меньшая амплитуда этих пиков по сравнению с PSFNT обусловлены большей дисперсией расстояний Nb–O в соединении LNT, для которого структурные данные указывают на наличие двух троек неэквивалентных

расстояний: 1,891 и 2,102 Å [106]. Вторые интенсивные пики на кривых МФП обоих образцов наблюдаются вблизи $r \approx 3,17$ Å. На WT-картах этим пикам соответствуют области с максимальной интенсивностью при $k \approx 10$ Å⁻¹ для обоих соединений. Высокие значения волнового вектора k однозначно свидетельствуют о том, что эти пики формируются за счет рассеяния фотоэлектронной волны на атомах металлов (катионах в *B*-позициях) в соседних кислородных октаэдрах. Количественные параметры локального атомного строения, полученные для PSFNT и LNT (таблица 3.2), подтверждают, что ионы ниобия в кислородных октаэдрах в PSFNT имеют более симметричное окружение по сравнению с LNT. Данный вывод полностью согласуется с анализом XANES-спектров Nb на *K*-крае, где было отмечено, что интенсивность предкраевого пика *A* в PSFNT ниже, чем в LNT, что указывает на меньшую степень искажения октаэдров NbO₆. Таким образом, анализ спектров EXAFS количественно подтверждает сделанный ранее на основе метода XANES качественный вывод о более симметричном локальном окружении атомов ниобия в среднеэнтропийном перовските PSFNT.

МФП и WT-карты EXAFS-спектров в области *L*₃-края поглощения Ta для PSFNT и PFT демонстрируют высокое сходство. На кривых МФП этих соединений присутствуют основные максимумы при $r \approx 1,51$ Å (рисунок 3.6, а), соответствующие первой координационной сфере из атомов кислорода, на что указывают WT-карты (рисунок 3.6, б), где основной вклад в рассеяние в этой области расстояний локализован в области волновых векторов $k \approx 5$ Å⁻¹. Вторые интенсивные пики на кривых МФП обоих образцов наблюдаются вблизи $r \approx 3,27$ Å. На WT-картах этим пикам соответствуют протяженные области от 6 до 12 Å⁻¹. Такая картина может иметь место при рассеянии на перекрывающихся координационных сферах сложного состава из атомов O/*M*/Pb, где *M* – металлы, находящиеся в *B*-позициях кислородных октаэдров этих соединений. Особо можно отметить рассеяние на атомах Pb, для которого амплитуда рассеяния имеет два максимума при малых ($k \approx 4$ Å⁻¹) и больших ($k \approx 10$ Å⁻¹) значениях волновых векторов фотоэлектронов. Количественные параметры ближайшего атомного окружения ионов Ta⁵⁺ для PSFNT и PFT (таблица 3.2) также указывают на

идентичность их локального строения в полном согласии с выводами, сделанными из анализа спектров XANES этих соединений.

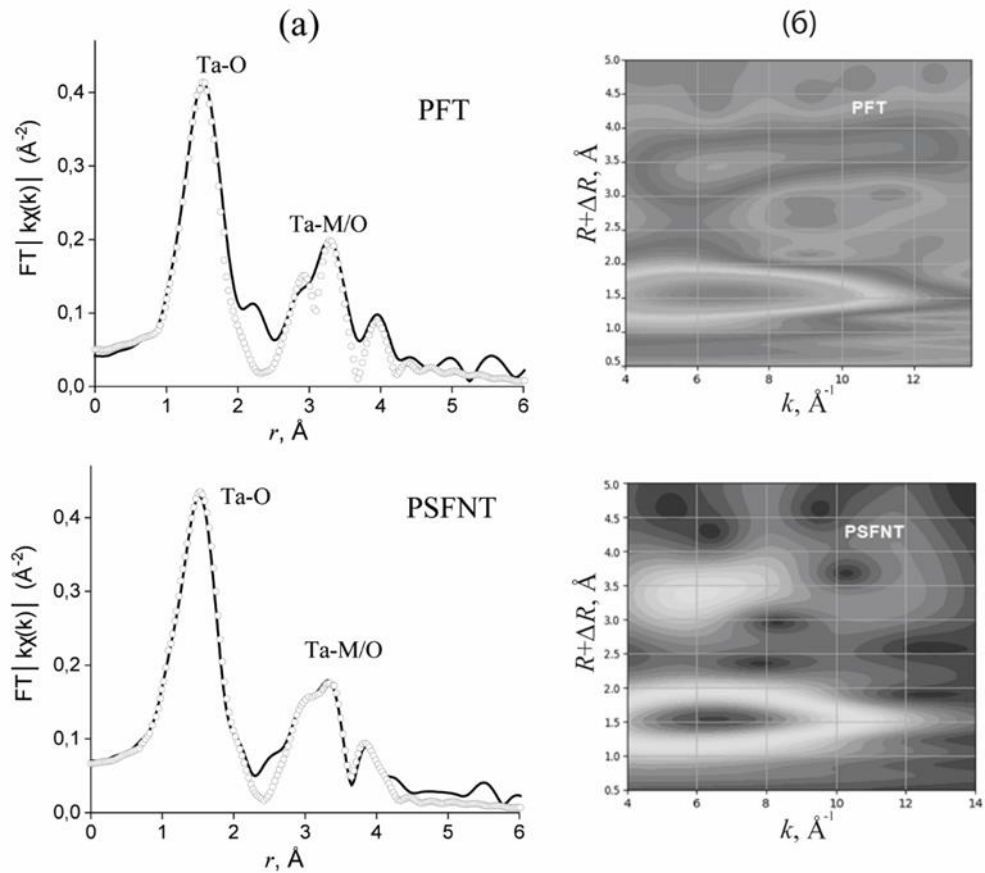


Рисунок 3.6 – МФП (а) и WT-карты (б) EXAFS-спектров L_3 -края Ta стандарта PFT и PSFNT: сплошная линия – эксперимент, пустые кружки – теория.

Принципиальное отличие PSFNT от родственного соединения $\text{PbSc}_{1/4}\text{In}_{1/4}\text{Nb}_{1/4}\text{Ta}_{1/4}\text{O}_3$ [107] заключается в замене диамагнитного иона In^{3+} ($\text{Kr}4d^{10}$) парамагнитным ионом Fe^{3+} ($\text{Ar}3d^5$), который характеризуется несколько более высокой степенью ковалентности и существенно меньшей длиной связи Fe–O вследствие отличий ионных радиусов и электроотрицательности катионов In^{3+} и Fe^{3+} . Иными словами, в структуре PSFNT ионные радиусы “мелких” катионов железа, ниобия и тантала (75% от общего количества B-катионов) близки и колеблются в узком диапазоне 0,64–0,645 Å (КЧ = 6), что существенно меньше ионного радиуса скандия (0,745 Å при КЧ = 6), который занимает 25% позиций B-подрешётки. В то же время в структуре $\text{PbSc}_{1/4}\text{In}_{1/4}\text{Nb}_{1/4}\text{Ta}_{1/4}\text{O}_3$ соотношение

“мелких” (Nb^{5+} , Ta^{5+}) и “крупных” (Sc^{3+} , In^{3+}) катионов 50:50, что является благоприятным фактором для формирования типа упорядочения 1:1, который и был обнаружен в монокристаллах $\text{PbSc}_{1/4}\text{In}_{1/4}\text{Nb}_{1/4}\text{Ta}_{1/4}\text{O}_3$ [108], но не проявляется в PSFNT.

На основании полученных данных можно предположить, что в упорядоченном PSFNT имеются два типа областей с локальным упорядочением 1:2 в B -подрешётке, идеализированно описываемых как $[\text{Pb}(B_{1/3}^{3+}B_{2/3}^{5+})\text{O}_3]^{1/3+}$ и $[\text{Pb}(B_{2/3}^{3+}B_{1/3}^{5+})\text{O}_3]^{1/3-}$. В предельном случае такие области обладают противоположными избыточными зарядами и поэтому термодинамически требуют компенсации. Естественным механизмом компенсации является коррелированная дефектность: накопление вакансий Pb в “положительных” областях и кислородных вакансий в “отрицательных”. При полной локальной компенсации зарядов соответствующие оценки дают $V_{\text{Pb}} \approx 1/6$ на формульную единицу в областях первого типа и $\delta \approx 1/6$ в областях второго типа, тогда как наблюдаемые экспериментально средние отклонения от стехиометрии отражают усреднение по матрице и наномасштабным упорядоченным областям.

3.5 Диэлектрические свойства $\text{PbSc}_{1/4}\text{Fe}_{1/4}\text{Nb}_{1/4}\text{Ta}_{1/4}\text{O}_3$

На рисунке 3.7 показаны диэлектрическая проницаемость ϵ' и тангенс угла потерь керамики PSFNT. Можно отметить высокий и широкий максимум диэлектрической проницаемости, расположенный в диапазоне температур от 312 до 324 К в зависимости от частоты (рисунок 3.7 а). Значения тангенса угла потерь не превышают 0,05 во всём исследованном диапазоне температур, за исключением высокотемпературной области, где наблюдается его рост, обусловленный увеличением электропроводности образца (вставка на рисунке 3.7 а).

Из соответствующей подгонки, представленной на рисунке 3.7 б, следует, что температура Фогеля-Фулчера $T_{\text{VF}} = 297$ К, что немного ниже максимального значения ϵ' . На рисунке 3.7 б видно, что $1/\epsilon'$ отклоняется от линейной зависимости ниже температуры Бернса $T_{\text{B}} = 467$ К, что связано с появлением полярных нанодоменов в релаксорах. В свою очередь, полученная таким образом

параэлектрическая температура Кюри-Вейсса $T_{cw} = 392$ К выше температуры максимума ε' . Как показано на вставке к рисунку 3.7b, аппроксимация экспериментальных данных модифицированным законом Кюри-Вейсса даёт значение параметра $\gamma = 1,74$, что свидетельствует об умеренном релаксорном поведении. Отклонение от идеального релаксорного отклика ($\gamma = 2$) может быть обусловлено наличием частичного дальнего порядка, а также структурным фазовым переходом, происходящим при температуре ниже 280 К [88, 89, 109].

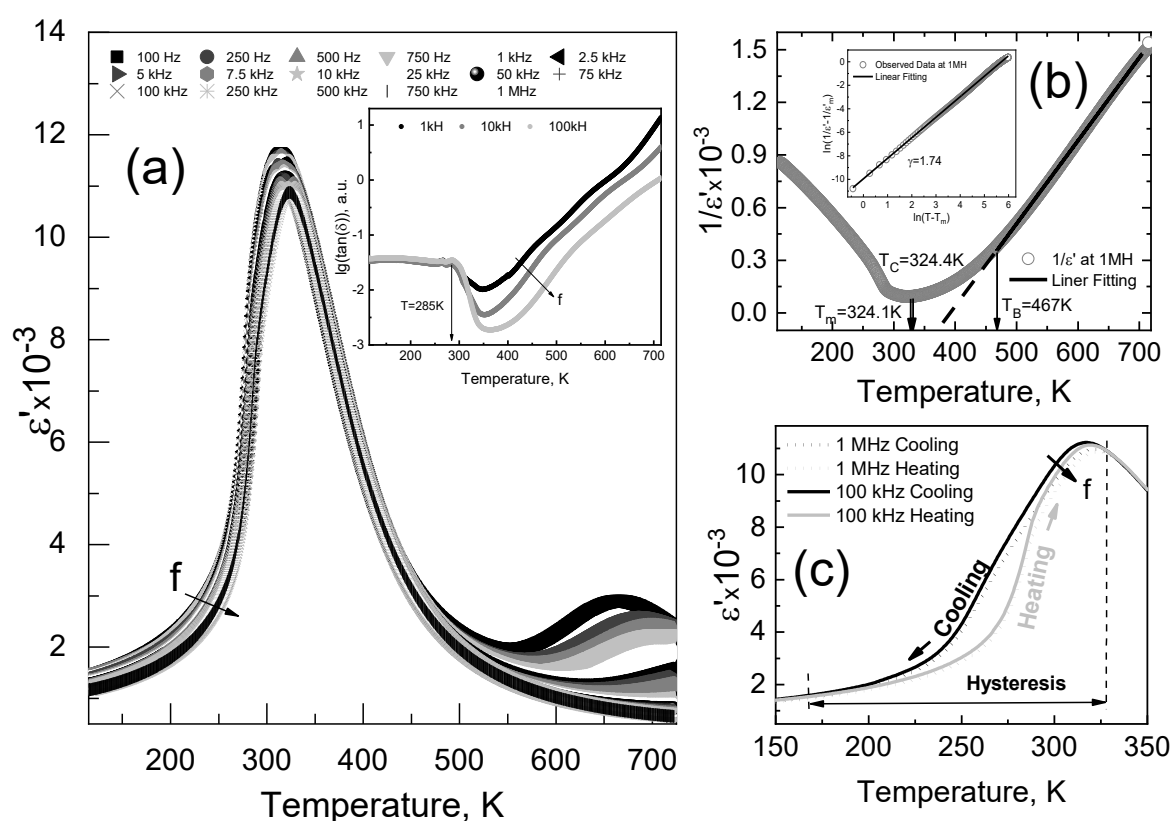


Рисунок 3.7 – Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ε' керамики PSFNT: (a) ε' и логарифм $\text{tg} \delta$ (на вставке); (b) обратной диэлектрической проницаемости $1/\varepsilon'$ на частоте 1 МГц. На вставке к (b) показана зависимость в координатах модифицированного закона Кюри-Вейсса. (c) Температурные зависимости ε' при охлаждении и нагревании на частотах 100 кГц и 1 МГц.

Диэлектрическая проницаемость при температурах немного ниже максимальной испытывает довольно резкое падение, как видно на рисунке 3.7a. Увеличенное изображение температурной зависимости диэлектрической

проницаемости при охлаждении и нагреве образца показано на рисунке 3.7с. Можно отметить наличие теплового гистерезиса в диапазоне температур примерно от 140 до 340 К. Верхний температурный диапазон совпадает с появлением изменений в дифракционных профилях, наблюдавшихся в исследованиях с использованием синхротронного излучения, описанных выше. Таким образом, диэлектрические свойства PSFNT в сочетании с рентгеноструктурным анализом позволяют предположить наличие фазового перехода первого рода. Аналогичное поведение диэлектрической проницаемости наблюдалось в неупорядоченной керамике PST и PSN, что было объяснено фазовым переходом релаксор-сегнетоэлектрик [96, 110].

Выводы

Совокупность полученных экспериментальных данных позволяет предложить модель существования в PSFNT упорядоченных локальных областей двух типов с различным соотношением трех- и пентавалентных катионов в B -позициях: $[\text{Pb}(B_{1/3}^{3+}B_{2/3}^{5+})\text{O}_3]^{1/3+}$ и $[\text{Pb}(B_{2/3}^{3+}B_{1/3}^{5+})\text{O}_3]^{1/3-}$, где B^{3+} соответствует смешанной подрешётке Sc/Fe, а B^{5+} – Nb/Ta. В идеальном случае такие области электрически заряжены, что термодинамически неблагоприятно. Однако в реальной структуре их заряд, вероятно, компенсируется за счет дефицита свинца в областях первого типа и кислородных вакансий в областях второго типа, что согласуется с результатами элементного анализа, XANES, EXAFS, мёссбауэровской спектроскопии.

Таким образом, PSFNT представляет собой не просто статистически разупорядоченный среднеэнтропийный перовскит, а уникальную систему, в которой глобальная кубическая симметрия сочетается с наномасштабным упорядочением. Наличие локальных полярных и дефектных областей создает предпосылки для формирования релаксоро-подобного диэлектрического отклика и необычных функциональных свойств.

4 От среднеэнтропийных к высокоэнтропийным свинцовым перовскитам: структура и релаксационный диэлектрический отклик

$\text{PbFe}_{1/4}\text{In}_{1/4}\text{Nb}_{1/4}\text{Ta}_{1/4}\text{O}_3$ и $\text{PbFe}_{1/5}\text{In}_{1/5}\text{Nb}_{1/5}\text{Ta}_{1/5}\text{Ti}_{1/5}\text{O}_3$

Были синтезированы и исследованы перовскиты на основе свинца со средней и высокой энтропией $\text{PbFe}_{1/4}\text{In}_{1/4}\text{Nb}_{1/4}\text{Ta}_{1/4}\text{O}_3$ (PFINT) и $\text{PbFe}_{1/5}\text{In}_{1/5}\text{Nb}_{1/5}\text{Ta}_{1/5}\text{Ti}_{1/5}\text{O}_3$ (PFINTT) с точки зрения фазообразования, кристаллической структуры, микроструктуры и диэлектрических характеристик. Рентгеновская дифракция в сочетании с уточнением Ритвельда показывает, что PFINT описывается моделью кубического перовскита, однако содержит вторичную фазу пирохлора, тогда как содержащий Ti PFINTT является однофазным и демонстрирует тетрагональную симметрию перовскита при комнатной температуре. В обеих композициях диэлектрическая спектроскопия выявляет широкие максимумы диэлектрической проницаемости, зависящие от частоты, и отклонения от поведения по закону Кюри-Вейсса, в то время как PFINTT дополнительно демонстрирует особенности, характерные для стабилизации сегнетоэлектрической фазы. Результаты опубликованные в работе [A8] показывают, как включение Ti в сложную по составу матрицу PFINT способствует фазовой чистоте, понижает симметрию и смещает диэлектрический отклик в сторону более высоких температур, обеспечивая путь для создания морфотропных границ в перовскитах на основе Pb, стабилизированных энтропией.

4.1 Микроструктура $\text{PbFe}_{1/4}\text{In}_{1/4}\text{Nb}_{1/4}\text{Ta}_{1/4}\text{O}_3$ и $\text{PbFe}_{1/5}\text{In}_{1/5}\text{Nb}_{1/5}\text{Ta}_{1/5}\text{Ti}_{1/5}\text{O}_3$

СЭМ-анализ микроструктуры керамики PFINT (рисунок 4.1, а) выявил плотную поликристаллическую структуру с преимущественно изометрическими зёрнами полиэдрической формы и чётко выраженными межзеренными границами. Средний размер зёрен составляет порядка ~ 1 мкм, распределение размеров сравнительно узкое, без признаков выраженного аномального роста. Поры в основном локализованы в тройных стыках и по границам зёрен, что указывает на близкую к завершённой стадию твёрдофазного спекания. В целом микроструктура характеризуется хорошей степенью огранки зёрен и достаточно высокой

однородностью, что свидетельствует о стабильном формировании перовскитной фазы и эффективной кинетике уплотнения при выбранных режимах синтеза.

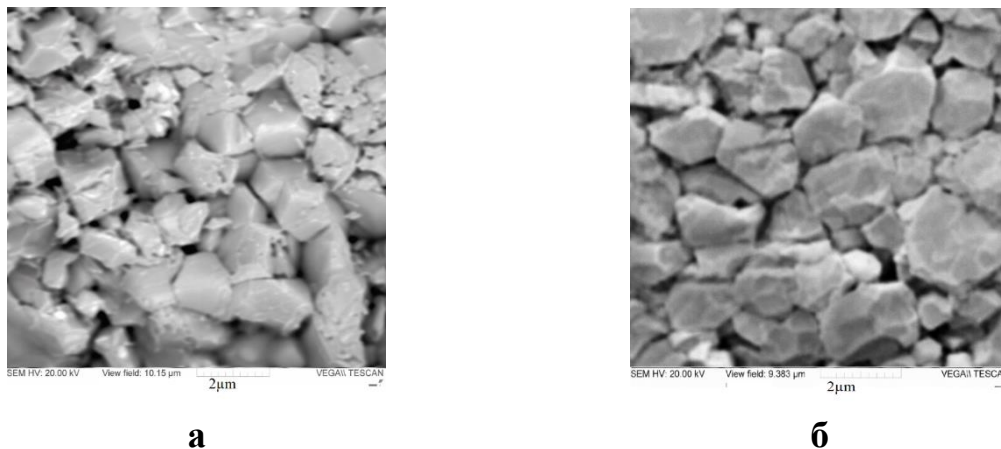


Рисунок 4.1 – Изображения микроструктуры керамик PFINT (а) and PFINTT (б), полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии

Микроструктура образца PFINTT (рисунок 4.1, б) также представлена поликристаллической матрицей с хорошо сформированными межзеренными контактами. Зёрна имеют преимущественно полиэдрическую форму, однако их размер несколько меньше по сравнению с PFINT и составляет в среднем $\sim 0,8\text{--}1,0$ мкм. Распределение размеров более широкое, местами наблюдаются мелкие зёрна между более крупными, что может указывать на изменение механизма роста при введении Ti^{4+} в *B*-подрешётку. Пористость носит преимущественно межзеренный характер и представлена мелкими порами, локализованными в тройных стыках. Формирование более плотной и компактной микроструктуры, вероятно, обусловлено изменением диффузионной подвижности и энергетического состояния границ зёрен при введении титана.

Сравнительный анализ микроструктур показывает, что обе керамики формируют однородную перовскитную структуру с хорошо выраженной зеренной морфологией, характерной для твёрдофазного спекания сложных свинец-содержащих перовскитов. Введение Ti^{4+} в состав PFINTT приводит к некоторому уменьшению среднего размера зёрен и повышению степени уплотнения по сравнению с PFINT. Это свидетельствует о торможении роста зёрен и более эффективном формировании плотной структуры. Таким образом, модификация

состава посредством частичной замены катионов в *B*-позиции оказывает заметное влияние на кинетику спекания и морфологические характеристики керамики, что потенциально может отражаться на её функциональных (диэлектрических и релаксорных) свойствах.

4.2 Кристаллическая структура $\text{PbFe}_{1/4}\text{In}_{1/4}\text{Nb}_{1/4}\text{Ta}_{1/4}\text{O}_3$ и $\text{PbFe}_{1/5}\text{In}_{1/5}\text{Nb}_{1/5}\text{Ta}_{1/5}\text{Ti}_{1/5}\text{O}_3$

Порошковые дифракционные профили керамик PFINT и PFINTT при комнатной температуре приведены на рисунке 4.2.

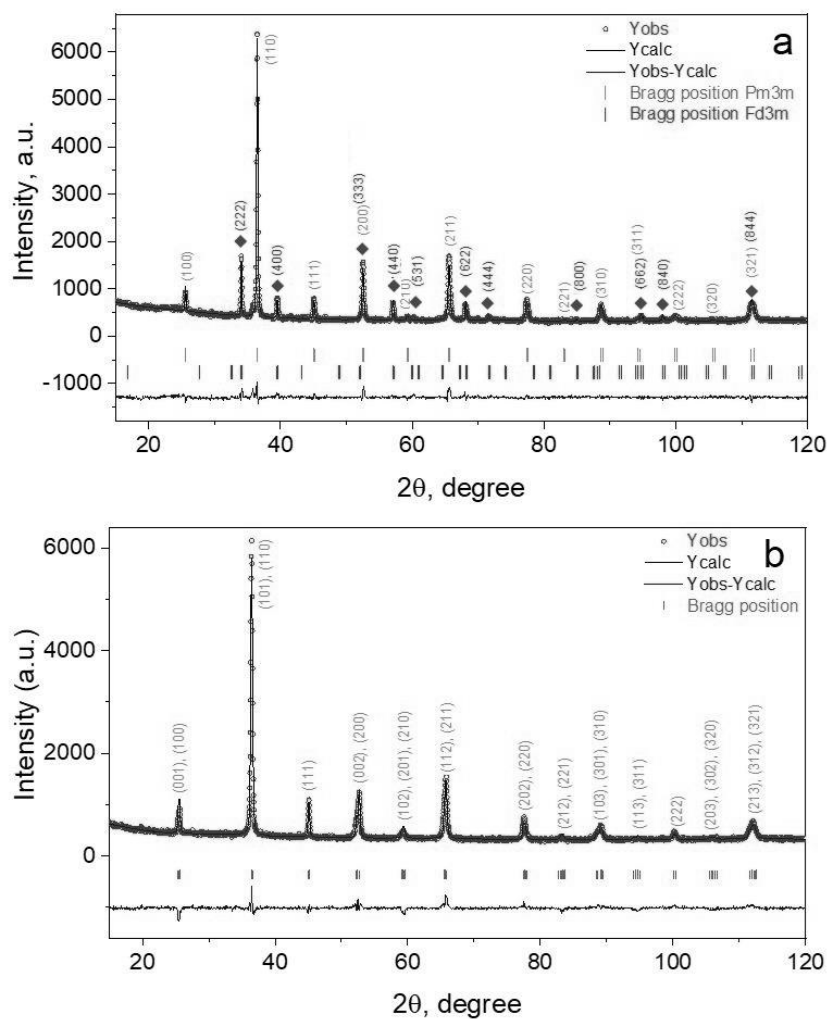


Рисунок 4.2 – Рентгенограммы порошков (Y_{obs}) PFINT (a) и PFINTT (b) и уточнение по методу Ритвельда (Y_{calc}). Линия ($Y_{\text{obs}} - Y_{\text{calc}}$) показывает разницу между наблюдаемой и модельной интенсивностями. Вертикальные линии – Брэгговские отражения. Символ (◆) указывает на примесную фазу.

Для PFINT основной набор отражений индексируется в рамках псевдокубической перовскитной элементарной ячейки с пространственной группой $Pm\bar{3}m$ (221) COD # 2107529 [96], что согласуется с формированием твердого раствора со статистическим распределением катионов в B -подрешётке. При этом в высокоугловой области наблюдаются уширение и небольшая асимметрия отдельных линий, что указывает на наличие локальных искажений/микродоформаций, не проявляющихся как отчётливое расщепление пиков в рамках лабораторного разрешения. Из-за сложности уточнения были введены следующие ограничения: $V_{iso}(Fe) = V_{iso}(In) = V_{iso}(Nb) = V_{iso}(Ta)$. Помимо перовскитной фазы, в PFINT фиксируются дополнительные отражения (отмечены на рисунке 4.2, а), соответствующие примесной фазе пироклора с симметрией $Fd\bar{3}m$ (227) COD # 1526863 [23]. Доля примеси по уточнению составляет порядка $\sim 16\%$, параметр решётки пироклора $a = 10.6058(3) \text{ \AA}$ (Таблица 4.1). Примечательно, что дополнительный отжиг PFINT при $900 \text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 24 ч не приводит к исчезновению этих отражений, что указывает на устойчивость примесной фазы при выбранных режимах термообработки.

Для PFINTT, напротив, дифрактограмма соответствует однофазному перовскиту без заметных примесных линий (Рисунок 4.2, б). Уточнение структуры выполнено в тетрагональной пространственной группе $P4mm$ (99) COD # 2107528 [96], а параметры ячейки составляют $a = 4,02885(18) \text{ \AA}$ и $c = 4,0567(3) \text{ \AA}$ при $c/a = 1,0069$ (Таблица 4.1).

Таблица 4.1 – Результаты рентгеновской порошковой дифракции PFINT и PFINTT.

Образец		PFINT	PFINTT
Основная фаза	Структурная группа	$Pm\bar{3}m$	$P4mm$
	Параметр ячейки	$4,05122(12) \text{ \AA}$	$a = 4,02885(18) \text{ \AA}$ $c = 4,0567(3) \text{ \AA}$
	Объем ячейки	$66,490(3) \text{ \AA}^3$	$65,846(6) \text{ \AA}^3$
Примесь	Структурная группа	$Fd\bar{3}m$	–
	Параметр ячейки	$10,6058(3) \text{ \AA}$	
	Объем ячейки	$1192,97(6) \text{ \AA}^3$	
R_p		3,89	4,01
R_{wp}		5,20	5,73
R_{exp}		4,82	4,9
χ^2		1,08	1,17

Аналогично предыдущему случаю использовано ограничение $V_{iso}(Fe) = V_{iso}(In) = V_{iso}(Nb) = V_{iso}(Ta) = V_{iso}(Ti)$. Таким образом, введение Ti в B-позицию приводит не только к повышению фазовой чистоты, но и к понижению симметрии кристаллической решётки до тетрагональной. Качество ритвельдовского описания для обоих образцов подтверждается малыми значениями R_p/R_{wp} и χ^2 , близкими к 1 (Таблица 4.1; Рисунок 4.2). В Таблице 4.2 приведены кристаллографические данные, полученные уточнением структуры по методу Ритвельда.

Таблица 4.2 Координаты атомов и параметры тепловых смещений для порошков PFINT и PFINTT.

PbFe _{1/4} In _{1/4} Nb _{1/4} Ta _{1/4} O ₃ ($Pm\bar{3}m$)						
Атом	Позиции Вайкофа	x/a	y/b	z/c	$B_{iso}, \text{\AA}^2$	Засел. позиций
Pb	1a	0,0	0,0	0,0	2,61(4)	1,0
Fe	1b	0,5	0,5	0,5	0,20(5)	0,25
In	1b	0,5	0,5	0,5	0,20(5)	0,25
Nb	1b	0,5	0,5	0,5	0,20(5)	0,25
Ta	1b	0,5	0,5	0,5	0,20(5)	0,25
O	3c	0,0	0,5	0,5	1,26(18)	1,0
PbFe _{1/5} In _{1/5} Nb _{1/5} Ta _{1/5} Ti _{1/5} O ₃ ($P4mm$)						
Pb	1a	0,0	0,0	0,0	1,794(8)	1,0
Fe	1b	0,5	0,5	0,55552	1,20(5)	0,2
In	1b	0,5	0,5	0,55552	1,20(5)	0,2
Nb	1b	0,5	0,5	0,55552	1,20(5)	0,2
Ta	1b	0,5	0,5	0,55552	1,20(5)	0,2
Ti	1b	0,5	0,5	0,55552	1,20(5)	0,2
O	1c	0,5	0,5	-0,039	1,997(18)	1,0
O	2c	0,5	0,0	0,577	1,500(6)	1,0

Таким образом, результаты рентгеноструктурного анализа свидетельствуют о том, что PFINT кристаллизуется в кубической перовскитной фазе с незначительным количеством примеси, тогда как введение Ti в состав (PFINTT) приводит к стабилизации однофазной перовскитовой структуры с тетрагональным искажением при комнатной температуре. Фактор толерантности Гольдшмидта [23] составляет $t=0,9819$ для PFINT и $t=0,9891$ для PFINTT. Оба значения близки к 1, что свидетельствует о геометрической выгоде перовскитной упаковки. Значения конфигурационной энтропии для данных составов, свидетельствуют о том, что PFINT $S_{conf} = 1,38R < 1,5$ относится к среднеэнтропийным материалам, тогда

как PFINTT $S_{conf} = 1,61R > 1,5$ является высокоэнтропийным материалом [113].

4.3 Диэлектрические свойства $\text{PbFe}_{1/4}\text{In}_{1/4}\text{Nb}_{1/4}\text{Ta}_{1/4}\text{O}_3$ и $\text{PbFe}_{1/5}\text{In}_{1/5}\text{Nb}_{1/5}\text{Ta}_{1/5}\text{Ti}_{1/5}\text{O}_3$

Температурная зависимость диэлектрической проницаемости ε' PFINT (Рисунок 4.3, а) характеризуется широким максимумом в интервале 325–339 К, положение которого зависит от частоты измерительного поля. При увеличении частоты максимум ε' смещается в область более высоких температур, одновременно уменьшается его величина, что типично для релаксорных сегнетоэлектриков. Значения тангенса угла диэлектрических потерь остаются низкими в широком температурном диапазоне, указывая на высокое качество полученной керамики и незначительный вклад процессов проводимости вплоть до повышенных температур. Анализ температурной зависимости обратной диэлектрической проницаемости в высокотемпературной области с использованием закона Кюри–Вейсса (Рисунок 4.3, с) выявил отклонение от линейного поведения при температурах ниже температуры Бернса. Это свидетельствует о возникновении в релаксорной системе полярных нанодоменов. Температура Кюри–Вейсса $T_{cw} \approx 362$ К превышает T_m , что типично для релаксорных систем. Степень размытия диэлектрического максимума - значение параметра диффузности $\gamma \approx 1,88$ близко к значению $\gamma = 2$ характерному для типичных релаксоров [114]. Необходимо также отметить наличие очень слабого температурного гистерезиса $\varepsilon'(T)$ (Рисунок 4.3, b) в области 160–350 К, который может свидетельствовать о наличии слабо-первородного фазового перехода.

В случае PFINTT положение максимума диэлектрической проницаемости не зависит от частоты, однако величина максимума изменяется с частотой (Рисунок 4.3, d). Само положение максимума сдвигается в область более высоких температур ($T_m \approx 440\text{--}455$ К) по сравнению с PFINT. Диэлектрические потери также остаются низкими ($\tan \delta < 0,05$), возрастая только при температурах выше 500 – 600 К в зависимости от частоты. Температура Бернса $T_B \approx 598$ К также существенно

превышает T_m , (Рисунок 4.3, f), как и параэлектрическая температура Кюри–Вейсса $T_{cw} \approx 504$ К. Значение $\gamma \approx 1,92$ указывает на ещё более выраженную размытость перехода.

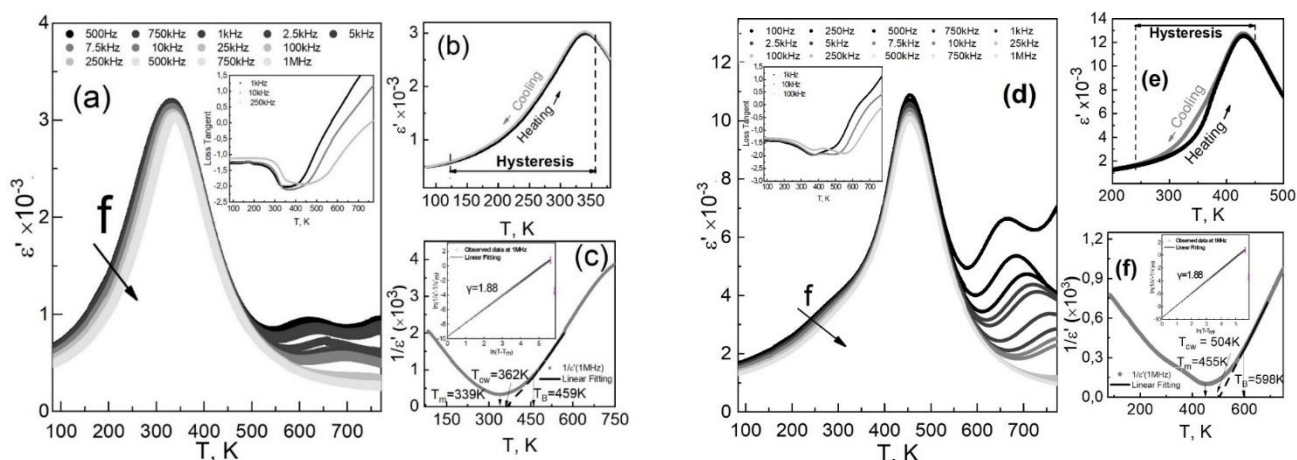


Рисунок 4.3 – Действительная часть диэлектрической проницаемости $\varepsilon'(T)$ PFINT (a) и PFINTT (d). На вставках к (a) и (d) приведены $\text{tg}\delta(T)$. $\varepsilon'(T)$ при нагреве и охлаждении на частоте 1 МГц PFINT (b) и PFINTT (e). Обратная диэлектрическая проницаемость $1/\varepsilon'$ (T) на частоте 1 МГц PFINT (c) и PFINTT (f). На вставках к (c) и (f) приведена аппроксимация модифицированным законом Кюри–Вейсса.

В случае PFINTT, однако наблюдается ярко выраженный температурный гистерезис $\varepsilon'(T)$ (Рисунок 4.3, e), наблюдаемый в интервале 250–450 К, который может быть связан со структурным или сегнетоэлектрическим фазовым переходом первого рода, что согласуется с тетрагональным искажением кристаллической решётки до симметрии $P4mt$, найденным при помощи рентгеноструктурных исследований. Подобный фазовый переход, хотя и в ромбоэдрическую фазу, интерпретируемый как переход релаксор-сегнетоэлектрик, наблюдается, например, в $\text{PbSc}_{1/2}\text{Ti}_{1/2}\text{O}_3$ [110] и $\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ [111].

Сравнение диэлектрических характеристик PFINT и PFINTT показывает, что введение Ti^{4+} в B -подрешётку приводит к существенному повышению температур T_m , T_{cw} и T_B и усиливает размытый характер фазового перехода ($\gamma \rightarrow 2$). Это согласуется с тем, что PFINTT может быть представлен как псевдобинарный твердый раствор $4/5\text{PbFe}_{1/4}\text{In}_{1/4}\text{Nb}_{1/4}\text{Ta}_{1/4}\text{O}_3$ – $1/5\text{PbTiO}_3$, а PbTiO_3 является типичным

сегнетоэлектриком с высокой температурой Кюри (753 K) и сильным ($c/a \approx 1,064$) тетрагональным искажением, описываемым пространственной группой $P4mm$ [96]. Обнаруженное в PFINTT тетрагональное искажение при комнатной температуре свидетельствует о том, что морфотропная фазовая граница в твердых растворах $(1-x)\text{PbFe}_{1/4}\text{In}_{1/4}\text{Nb}_{1/4}\text{Ta}_{1/4}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ расположена при $x < 0,2$.

Выводы

В данной главе исследованы керамики $\text{PbFe}_{1/4}\text{In}_{1/4}\text{Nb}_{1/4}\text{Ta}_{1/4}\text{O}_3$ и $\text{PbFe}_{1/5}\text{In}_{1/5}\text{Nb}_{1/5}\text{Ta}_{1/5}\text{Ti}_{1/5}\text{O}_3$, представляющие собой переход от среднеэнтропийного к высокоэнтропийному перовскиту на основе свинца. Рентгеновская дифракция с уточнением структуры по методу Ритвельда показывает, что среднеэнтропийный PFINT обладает кубической структурой перовскита, но содержит вторичную фазу пирохлора, тогда как высокоэнтропийный PFINTT кристаллизуется в однофазной структуре типа перовскита. Данное различие может быть объяснено повышенной конфигурационной энтропией, которая способствует стабилизации однофазной перовскитной структуры в составе PFINTT. Высокоэнтропийный состав PFINTT, содержащий Ti, при комнатной температуре характеризуется тетрагональным искажением; наблюдаемое понижение симметрии согласуется с наличием теплового гистерезиса в диэлектрических характеристиках. В целом полученные результаты показывают, что варьирование состава позволяет эффективно управлять фазовой чистотой, кристаллической симметрией и диэлектрическими свойствами сложных перовскитов $\text{Pb}(\text{Fe}, \text{In}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti})\text{O}_3$. Это открывает возможности для направленного поиска морфотропных фазовых границ в энтропийно-стабилизированных свинец-содержащих системах.

5 Высокоэнтропийные перовскиты $\text{PbSc}_{1/5}\text{M}_{1/5}\text{Nb}_{1/5}\text{Ta}_{1/5}\text{Ti}_{1/5}\text{O}_3$ ($M = \text{In}, \text{Fe}$): формирование утроенной сверхструктуры и фазовый переход в $R3m$

Высокоэнтропийные перовскитные оксиды, как правило, рассматриваются как композиционно разупорядоченные системы с близкой к кубической симметрией. В то же время показано, что в химически сложных решётках возможно формирование катионного упорядочения в B -подрешётке и появление сегнетоэлектрических искажений. В данной работе исследованы впервые синтезированные два высокоэнтропийных свинцовых перовскита $\text{PbSc}_{1/5}\text{M}_{1/5}\text{Nb}_{1/5}\text{Ta}_{1/5}\text{Ti}_{1/5}\text{O}_3$ ($M = \text{In}, \text{Fe}$), обозначенные как PSINTT и PSFNTT, их структура и диэлектрический отклик. Порошковая дифракция синхротронного излучения выявляет слабые сверхструктурные отражения, соответствующие утроенной периодичности, обусловленной катионным упорядочением. Дифракционные исследования в диапазоне температур 100–350 К показали, что для обоих перовскитов характерна ромбоэдрическая кристаллическая структура (пространственная группа $R3m$), причём степень ромбоэдрического искажения уменьшается с ростом температуры. Диэлектрическая спектроскопия демонстрирует релаксорное поведение в PSINTT и размытый диэлектрический максимум в PSFNTT, при этом в обоих случаях наблюдается слабый температурный гистерезис, согласующийся с фазовым переходом первого рода. Существование сверхструктуры с утроенным периодом, диэлектрического отклика релаксорного типа и ромбоэдрического искажения делает эти высокоэнтропийные композиции перспективными платформами для исследования поведения, подобного морфотропной фазовой границе, посредством целенаправленной настройки состава B -подрешётки. Результат опубликован в работах [A3,A7].

5.1 Микроструктура и элементный состав

$\text{PbSc}_{1/5}\text{M}_{1/5}\text{Nb}_{1/5}\text{Ta}_{1/5}\text{Ti}_{1/5}\text{O}_3$ ($M = \text{In}, \text{Fe}$)

Микроструктура керамики PSINTT, согласно данным СЭМ (рисунок 5.1, а), характеризуется плотной поликристаллической структурой с хорошо

сформированными зёрнами преимущественно равноосной полиэдрической морфологии. Средний размер зёрен составляет приблизительно 1–3 мкм, при этом распределение по размерам достаточно равномерное. Границы зёрен чётко выражены, наблюдается плотный межзеренный контакт. Вторичные фазы или выраженная сегрегация по границам зёрен визуально не обнаруживаются; в целом структура выглядит однородной в пределах исследуемой области.

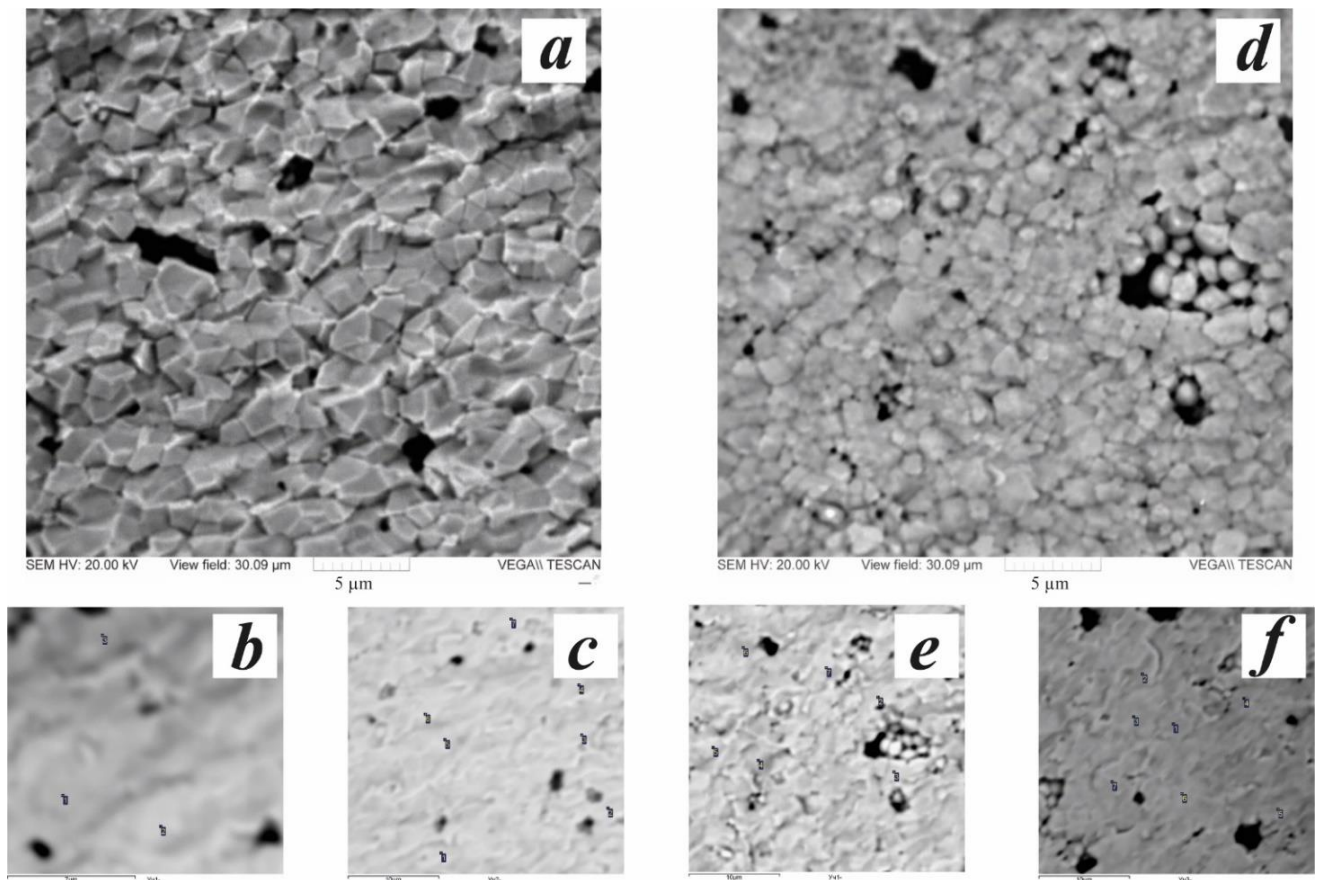


Рисунок 5.1 – Изображения обратнорассеянных электронов, полученные методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), для керамик PSINTT (a–c) и PSFNTT (d–f). Цифрами обозначены точки проведения ЭДС-анализа (b–c, e–f).

В микроструктуре PSINTT присутствует небольшое количество остаточной пористости в виде изолированных тёмных включений неправильной формы размером от субмикронных значений до нескольких микрометров. Объёмная доля пор низкая, что указывает на высокую степень уплотнения материала. Полученная

мелкозернистая и относительно однородная структура характерна для сложных перовскитных твёрдых растворов и может способствовать стабильным диэлектрическим и сегнетоэлектрическим свойствам керамики PSINTT.

Согласно данным элементного анализа (рисунок 5.1, b,c), керамика PSINTT характеризуется следующим составом: Pb – $18,9 \pm 1,5$ ат.%, Sc – $4,1 \pm 0,5$ ат.%, In – $4,2 \pm 0,5$ ат.%, Nb – $4,1 \pm 0,5$ ат.%, Ta – $4,1 \pm 0,5$ ат.%, Ti – $4,2 \pm 0,5$ ат.% и O – $60,4 \pm 3,0$ ат.%. Наблюдается пониженное содержание свинца по сравнению со стехиометрическим значением для идеального состава типа ABO_3 , что указывает на некоторый дефицит свинца в исследуемом образце.

На основе пересчёта атомных долей, полученных по данным ЭДС-анализа, и нормировки суммарного содержания катионов в *B*-подрешётке на единицу была получена следующая эмпирическая формула: $Pb_{0,913 \pm 0,072}(Sc_{0,198 \pm 0,024}In_{0,203 \pm 0,024}Nb_{0,198 \pm 0,024}Ta_{0,198 \pm 0,027}Ti_{0,203 \pm 0,027})O_{3-\delta}$. Полученные данные подтверждают формирование сложного высокоэнтропийного перовскита с примерно равным распределением катионов в *B*-подрешётке и указывают на небольшой дефицит свинца, который, вероятно, обусловлен его летучестью в процессе спекания.

По данным СЭМ, в керамике PSFNTT (рисунок 5.1, d) наблюдается плотная поликристаллическая микроструктура. Зёрна имеют округлую полиэдрическую морфологию с чётко различимыми границами, что свидетельствует о завершении процессов спекания и формирования стабильной зёрненной структуры. Средний размер зёрен находится в диапазоне от 0,5 до 2 мкм. В целом структура характеризуется мелкозернистой и относительно однородной морфологией по всему полю наблюдения. Микроструктура содержит изолированные межзеренные поры неправильной формы, а также локальные области с повышенной пористостью, что указывает на то, что фактическая плотность керамики ниже теоретической. Выраженной фазовой неоднородности не обнаружено, что косвенно свидетельствует о формировании преимущественно однофазной перовскитной структуры.

Элементный анализ керамики PSFNTT (рисунок 5.1, е,ф) дал следующий состав: Pb – $18,7 \pm 1,5$ ат.%, Sc – $4,3 \pm 0,5$ ат.%, Fe – $3,9 \pm 0,5$ ат.%, Nb – $4,1 \pm 0,5$ ат.%, Ta – $4,4 \pm 0,5$ ат.%, Ti – $4,1 \pm 0,5$ ат.% и O – $60,5 \pm 3$ ат.%. Полученные значения для катионов В-позиции (Sc, Fe, Nb, Ta, Ti) близки к эквимолярному распределению и в пределах экспериментальной погрешности соответствуют целевой высокоэнтропийной композиции. Наблюдается пониженное содержание Pb по сравнению со стехиометрическим значением для идеального перовскита типа ABO_3 , что может быть связано с частичным испарением свинца в процессе спекания. Пересчёт состава с нормировкой на суммарное содержание В-катионов (=1) приводит к следующей эмпирической формуле: $Pb_{0,899 \pm 0,072} Sc_{0,207 \pm 0,024} Fe_{0,188 \pm 0,024} Nb_{0,197 \pm 0,024} Ta_{0,211 \pm 0,024} Ti_{0,197 \pm 0,024} O_{3-\delta}$. Данная формула указывает на то, что состав близок к номинальному и подтверждает формирование многокомпонентной перовскитной структуры. Наблюдается умеренный дефицит свинца ($Pb \approx 0,9$), который в пределах погрешности может свидетельствовать об отклонении от идеальной стехиометрии и возможном присутствии точечных дефектов, таких как вакансии в А-подрешётке.

5.2 Кристаллическая структура $PbSc_{1/5}M_{1/5}Nb_{1/5}Ta_{1/5}Ti_{1/5}O_3$ ($M = In, Fe$)

Рентгенодифракционные исследования при комнатной температуре подтверждают формирование перовскитной кристаллической структуры в образцах PSINTT и PSFNTT (рисунок 5.2). В обоих образцах примесные фазы не обнаружены.

Стабильность перовскитных композиций может быть оценена с использованием фактора толерантности Гольдшмидта. Для структуры перовскита типа ABO_3 он рассчитывается по формуле 5.1 [23]:

$$t = \frac{r_A + r_{O^{2-}}}{\sqrt{2} \left(\frac{1}{5} \sum r_B + r_{O^{2-}} \right)} \quad (5.1)$$

Используя ионные радиусы Шеннона [115] для соответствующих химических элементов: $r_{Pb^{2+}} = 1,49 \text{ \AA}$, $r_{Sc^{3+}} = 0,745 \text{ \AA}$, $r_{In^{3+}} = 0,8 \text{ \AA}$, $r_{Fe^{3+}} = 0,645 \text{ \AA}$, $r_{Nb^{5+}} = 0,64 \text{ \AA}$, $r_{Ta^{5+}} = 0,64 \text{ \AA}$, $r_{Ti^{4+}} = 0,605 \text{ \AA}$, и $r_{O^{2-}} = 1,4 \text{ \AA}$, были

получены значения фактора толерантности $t = 0,98$ для PSINTT и $t = 0,99$ для PSFNTT.

Конфигурационная энтропия полученных соединений с эквимольным пятикомпонентным составом в *B*-позиции может быть рассчитана как: $S_{conf} = 1,609R$. Поскольку $S_{conf} > 1,5R$, данные соединения могут быть отнесены к высокоэнтропийным [113].

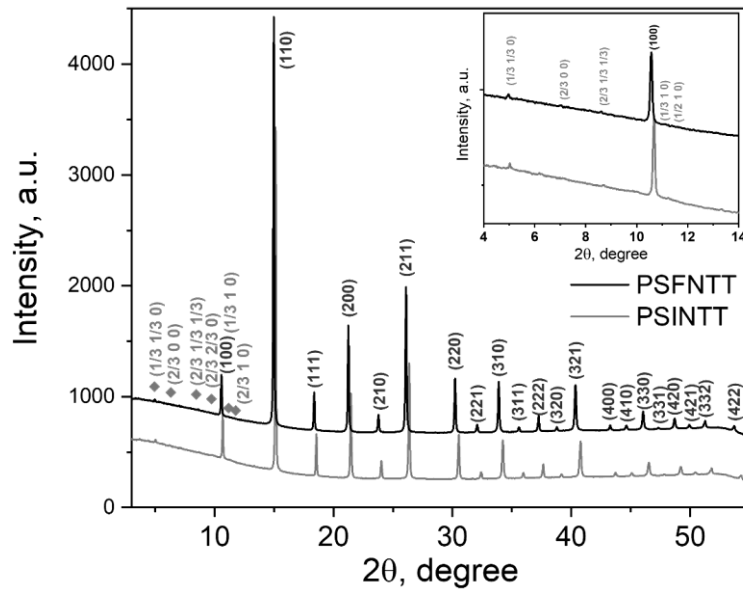


Рисунок 5.2 – Порошковые профили синхротронной дифракции керамик PSINTT (черный) и PSFNTT (серый), полученные при комнатной температуре.

Индексы Миллера приведены относительно отражений простой кубической перовскитной структуры типа ABO_3 . Символом (◆) обозначены сверхструктурные отражения.

На данном этапе важно различать кристаллическую симметрию, определяемую по основным перовскитным отражениям, и дополнительные сверхструктурные особенности, обусловленные упорядочением катионов в *B*-подрешётке. В области малых углов дифракции были обнаружены сверхструктурные отражения (вставка к рисунку 5.2). Для PSINTT они соответствуют индексам Миллера: $(1/3 \ 1/3 \ 0)$, $2\theta \approx 4,97^\circ$; $(2/3 \ 0 \ 0)$, $2\theta \approx 7,02^\circ$; $(2/3 \ 1/3 \ 1/3)$, $2\theta \approx 8,63^\circ$; $(2/3 \ 2/3 \ 0)$, $2\theta \approx 9,98^\circ$. Для PSFNTT соответствующие отражения наблюдаются при: $(1/3 \ 1/3 \ 0)$, $2\theta \approx 5,02^\circ$; $(2/3 \ 1/3 \ 1/3)$, $2\theta \approx 8,69^\circ$; $(2/3 \ 2/3 \ 0)$, $2\theta \approx$

10,08°. Эти отражения возникают вследствие периодичности $3a$ в образцах, что приводит к утроению элементарной ячейки вдоль всех трёх кристаллографических направлений с параметрами сверхструктуры $a_s = 3a = 12,201 \text{ \AA}$ для PSINTT и $a_s = 3a = 12,083 \text{ \AA}$ для PSFNTT. Это может соответствовать типу атомного упорядочения 1:2 или 1:1:1, что редко наблюдается в перовскитах и не соответствует стехиометрии исследуемых соединений. Тем не менее подобное упорядочение ранее наблюдалось нами в родственных композициях, а именно в керамике $\text{PbSc}_{1/4}\text{Fe}_{1/4}\text{Nb}_{1/4}\text{Ta}_{1/4}\text{O}_3$ [A1] и в монокристаллах $\text{PbSc}_{1/4}\text{In}_{1/4}\text{Nb}_{1/4}\text{Ta}_{1/4}\text{O}_3$ [108].

Важно отметить, что данные сверхструктурные отражения имеют малую интенсивность и, следовательно, связаны лишь с локальным катионным упорядочением; при этом они не рассматриваются как причина слабого искажения кубической симметрии, определяемой по основным перовскитным отражениям.

5.3 Температурная эволюция кристаллической структуры

$\text{PbSc}_{1/5}\text{M}_{1/5}\text{Nb}_{1/5}\text{Ta}_{1/5}\text{Ti}_{1/5}\text{O}_3$ ($M = \text{In, Fe}$)

Эволюция кристаллической структуры PSINTT и PSFNTT была исследована в температурном диапазоне 100–350 К. Полные дифракционные картины для этих образцов представлены на рисунке 5.3. Область сверхструктурных отражений показана более подробно на рисунке 5.4. Анализ дифракционных картин PSINTT и PSFNTT демонстрирует, что сверхструктурные отражения сохраняются во всём исследованном температурном диапазоне 100–350 К. Определение понижения симметрии основано прежде всего на анализе температурной зависимости расщепления основных дифракционных пиков для выбранных характерных отражений.

Сравнение дифракционных профилей при различных температурах выявило изменения, связанные с ромбоэдрическим искажением структуры. Для более детальной идентификации типа искажения были проанализированы выбранные рефлексы (рисунок 5.5). Рефлексы (200) и (400) сохраняют свою форму во всём температурном диапазоне (рисунок 5.5, а, d, g, j). Рефлексы (222), (321) и (332) при

охлаждении расщепляются на два пика, причём пик большей интенсивности располагается при более высоких углах 2θ (рисунок 5.5, b, c, f, h, i, l). Рефлекс (410) также расщепляется на два пика близкой интенсивности (рисунок 5.5, e, k), при этом степень расщепления увеличивается с понижением температуры.

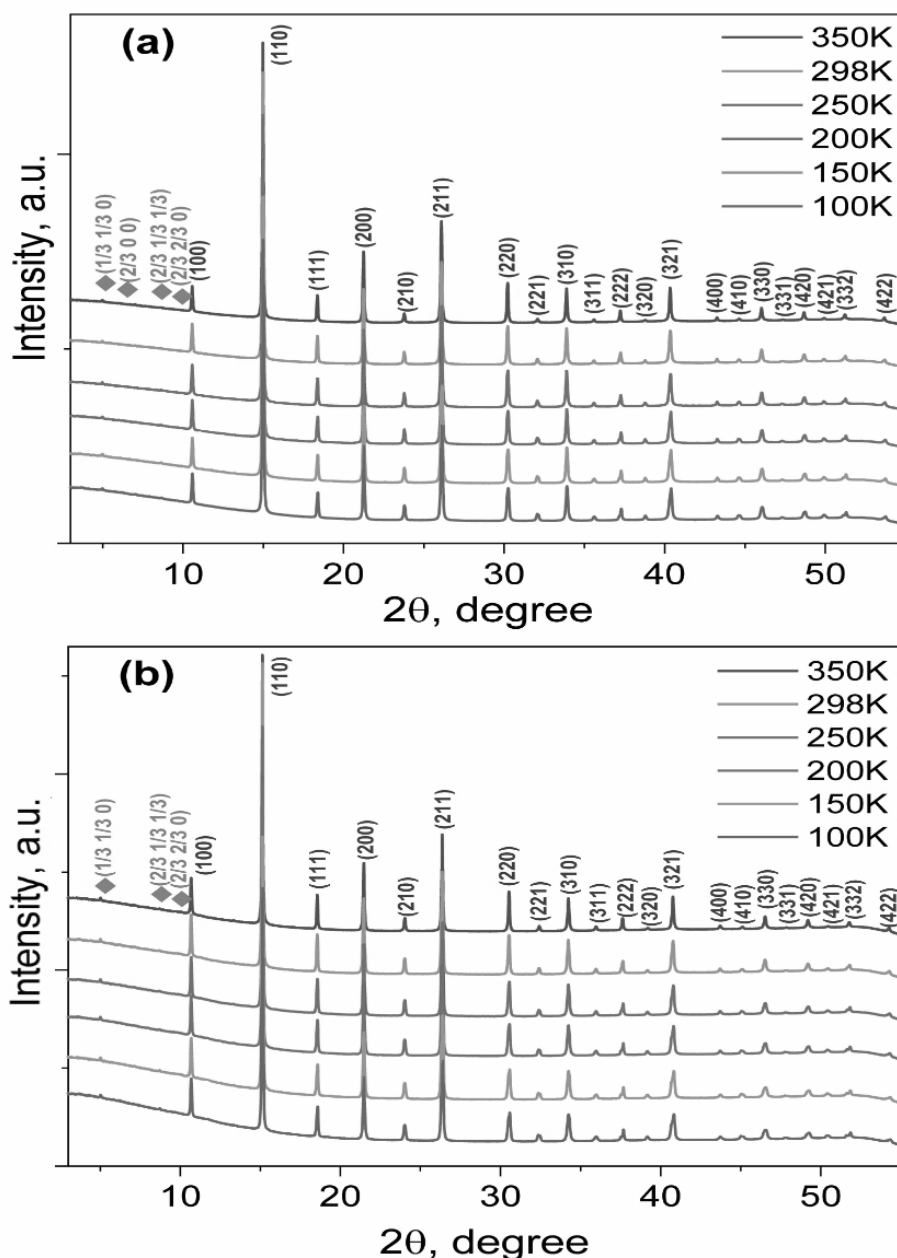


Рисунок 5.3 – Порошковые профили синхротронной рентгеновской дифракции для PSINTT (a) и PSFNTT (b) в температурном диапазоне 100–350 К. Символы (◆) обозначены сверхструктурные отражения.

Наблюдаемое поведение указывает на ромбоэдрическое искажение элементарной ячейки. Картина расщепления пиков, при которой отражения типа

(00l) остаются нерасщеплёнными, тогда как остальные расщепляются на два компонента с увеличением величины расщепления при понижении температуры, является характерной для ромбоэдрического искажения перовскитной решётки. На основании этого анализа дифракционные данные во всём исследованном температурном диапазоне согласованно описываются в рамках ромбоэдрической структуры с пространственной группой $R3m$.

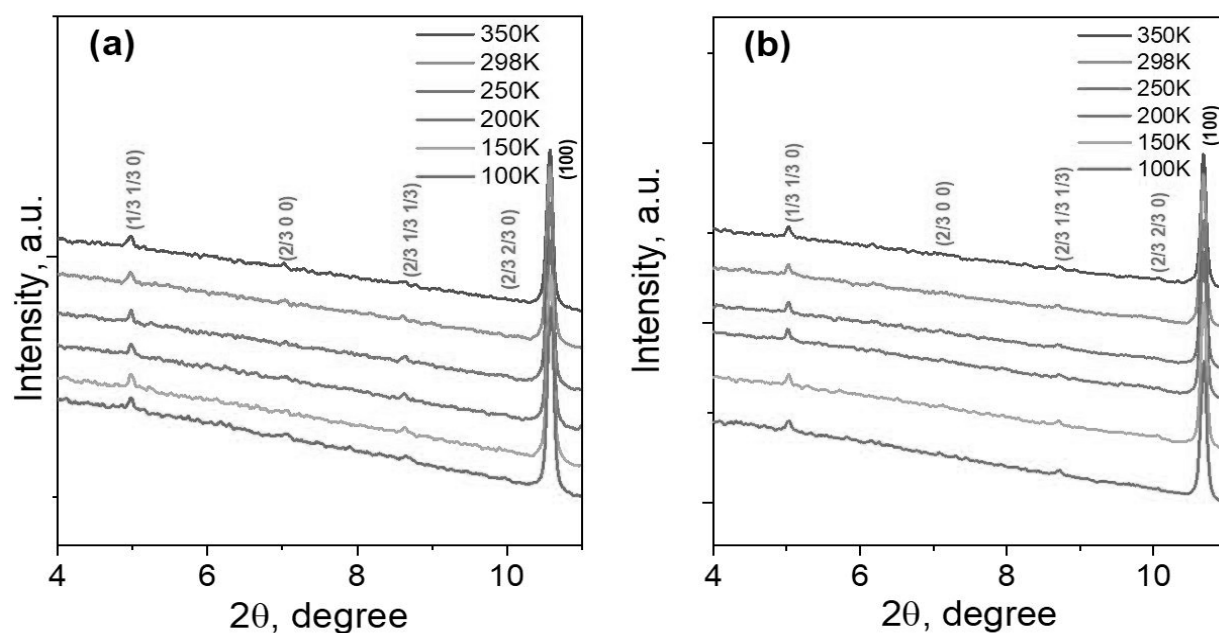


Рисунок 5.4 – Увеличенная область малых углов ($2\theta < 15^\circ$) порошковых данных синхротронной рентгеновской дифракции, демонстрирующая сверхструктурные отражения в PSINTT (a) и PSFNTT (b).

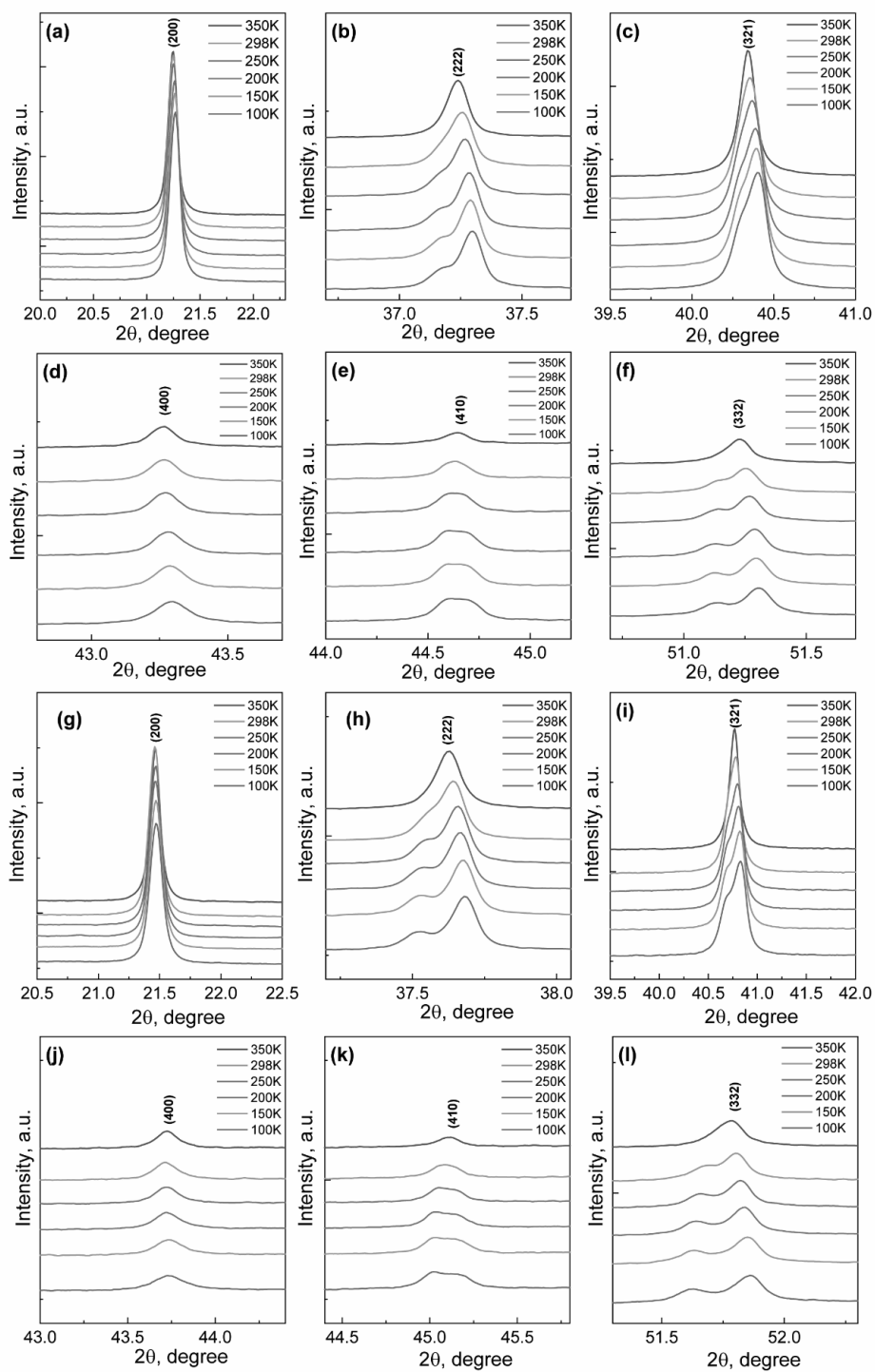


Рисунок 5.5 – Профили дифракционных пиков, соответствующих отражениям (200) (а, г), (222) (б, h), (321) (с, i), (400) (д, j), (410) (е, k) и (332) (ф, l) при различных температурах для PSINTT (а–ф) и PSFNTT (г–l).

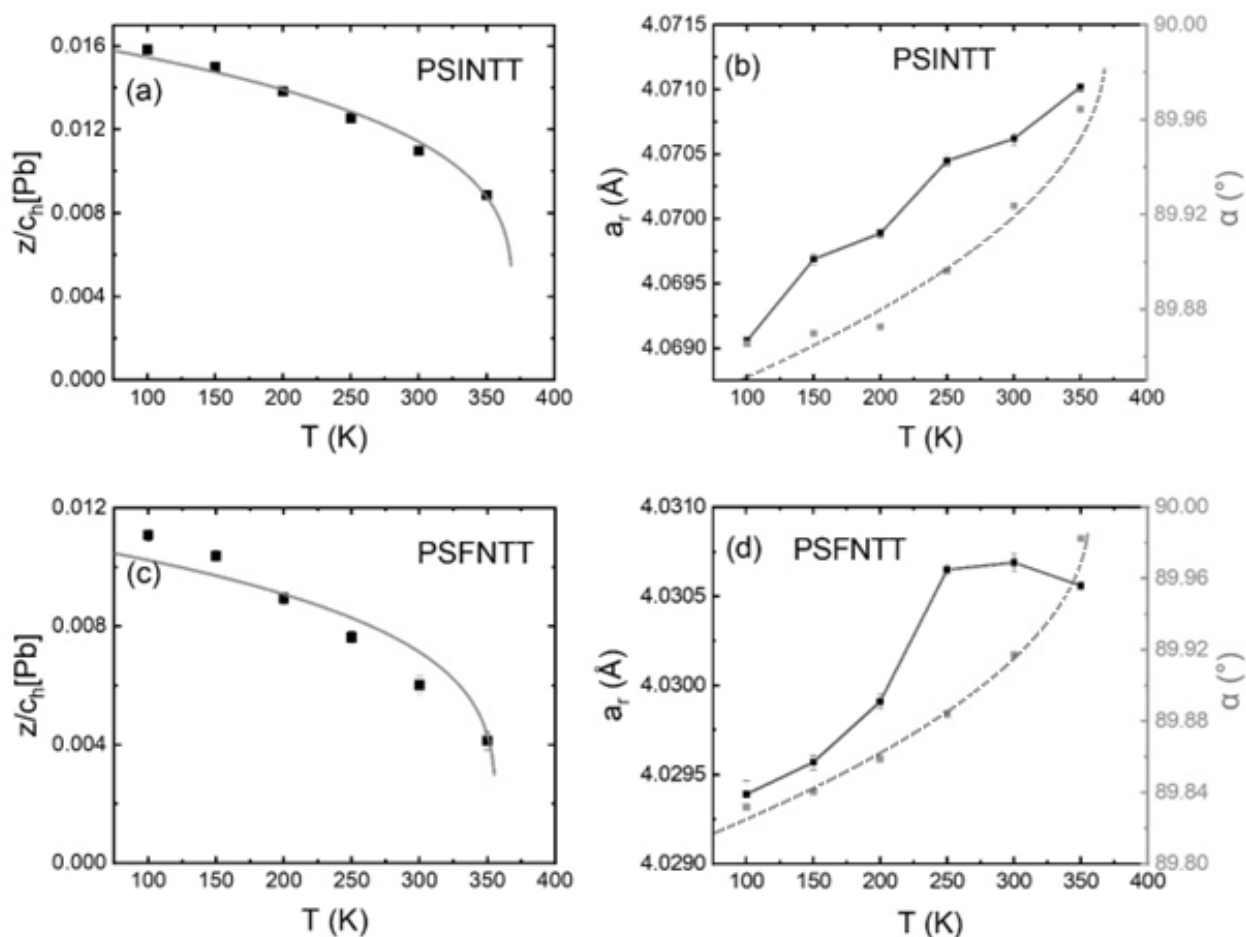


Рисунок 5.6 – (a) и (c) Температурная зависимость положений атомов Pb в PSINTT и PSFNTT, соответственно. Пунктирная линия – аппроксимация согласно модели. (b) и (d) Температурная зависимость ромбоэдрического параметра решётки и ромбоэдрического угла.

В таблицах 5.1 и 5.2 приведены структурные параметры образцов PSINTT и PSFNTT соответственно. Температурная эволюция смещений Pb и параметров решётки представлена на рисунке 5.6. Структурные параметры, уточнённые методом Ритвельда в рамках модели $R3m$, согласованно описывают дифракционные данные для обоих составов. Можно отметить, что при всех исследованных температурах кристаллическая структура является ромбоэдрической, причём значительные смещения Pb уже наблюдаются при 350 К. При дальнейшем понижении температуры смещения Pb продолжают увеличиваться, что сопровождается усилением ромбоэдрического искажения, приводя к температурной зависимости ромбоэдрического угла.

Таблица 5.1 – Кристаллографические параметры образца PSINTT
определённые методом Ритвельда.

Температура	100 K	150 K	200 K	250 K	300 K	350 K
Крист. группа	<i>R3m</i>	<i>R3m</i>	<i>R3m</i>	<i>R3m</i>	<i>R3m</i>	<i>R3m</i>
a_h , Å	5,74777(6)	5,74888(6)	5,74930(6)	5,75128(6)	5,75290(6)	5,75550(6)
c_h , Å	7,06433(12)	7,06490(11)	7,06490(12)	7,06297(12)	7,05990(14)	7,05559(15)
a_r , Å	4,06906(4)	4,06969(4)	4,06989(4)	4,07045(4)	4,07062(5)	4,07102(4)
α , °	89,8656(9)	89,8699(8)	89,8727(9)	89,8964(9)	89,9238(9)	89,9644(8)
z/c_h [Pb]	0,01583(11)	0,01501(10)	0,01383(12)	0,01254(11)	0,01098(12)	0,00887(17)
x/a_h [O]	0,1601(5)	0,1602(5)	0,1608(5)	0,1609(5)	0,1626(10)	0,1627(10)
z/c_h [O]	0,2950(10)	0,2968(10)	0,2944(11)	0,2971(11)	0,2974(13)	0,3098(9)
z/c_h [B]	0,49260(7)	0,49082(7)	0,49140(8)	0,49112(7)	0,49187(8)	0,49445(11)
B_{iso} [Pb], Å ²	1,30(1)	1,49(1)	1,47(1)	1,80(1)	1,97(1)	2,30(1)
R_p , %	0,68	0,70	0,71	0,67	0,65	0,74
R_{wp} , %	1,10	1,10	1,13	1,02	0,96	1,10
χ^2	0,22	0,21	0,22	0,19	0,18	0,20

Таблица 5.2 – Кристаллографические параметры образца PSFNTT
определённые методом Ритвельда.

Температура	100 K	150 K	200 K	250 K	300 K	350 K
Крист. группа	<i>R3m</i>	<i>R3m</i>	<i>R3m</i>	<i>R3m</i>	<i>R3m</i>	<i>R3m</i>
a_h , Å	5,69005(11)	5,69073(5)	5,69212(5)	5,69442(5)	5,69614(6)	5,69920(6)
c_h , Å	6,99958(18)	6,99885(13)	6,99719(12)	6,99541(12)	6,99143(15)	6,98326(12)
a_r , Å	4,02939(5)	4,02957(4)	4,02991(4)	4,03065(4)	4,03069(4)	4,03056(2)
α , °	89,832(1)	89,8403(9)	89,8588(8)	89,8840(8)	89,917(1)	89,9825(4)
z/c_h [Pb]	0,0111(2)	0,0104(2)	0,0089(2)	0,0076(2)	0,0060(3)	0,0041(3)
x/a_h [O]	0,1606(8)	0,1612(8)	0,1612(9)	0,1591(10)	0,1608(10)	0,1569(12)
z/c_h [O]	0,2932(9)	0,2950(9)	0,2980(10)	0,3022(11)	0,3062(10)	0,3235(12)
z/c_h [B]	0,49159(16)	0,49149(16)	0,49324(18)	0,49431(19)	0,4954(2)	0,4959(3)
B_{iso} [Pb], Å ²	1,01(2)	1,22(2)	1,29(1)	1,38(1)	1,65(1)	1,47(1)
R_p , %	0,89	0,90	0,89	0,80	0,77	0,67
R_{wp} , %	1,52	1,52	1,46	1,36	1,27	1,05
χ^2	0,29	0,28	0,27	0,25	0,23	0,19

5.4 Диэлектрические свойства $\text{PbSc}_{1/5}\text{M}_{1/5}\text{Nb}_{1/5}\text{Ta}_{1/5}\text{Ti}_{1/5}\text{O}_3$ ($M = \text{In, Fe}$)

На рисунке 5.7 представлены температурные зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь керамик PSINTT и PSFNTT, измеренные на различных частотах. Тангенс угла диэлектрических потерь остаётся относительно низким, порядка 0,01–0,06, при температурах ниже 500–600 К на частоте 100 кГц. Положение максимумов диэлектрической проницаемости ϵ' для PSINTT заметно зависит от частоты, что указывает на релаксационный характер отклика. Разность температур максимумов диэлектрической проницаемости $\Delta T = T_m(1 \text{ МГц}) - T_m(1 \text{ кГц})$ составляет примерно 12 К для керамики PSINTT, что меньше, чем для хорошо известного релаксорного сегнетоэлектрика $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN), для которого $\Delta T \approx 20 \text{ К}$ [116].

Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ' (рисунок 5.7b, e) демонстрируют слабый температурный гистерезис между кривыми нагрева и охлаждения в интервале 250–370 К для PSINTT и 240–440 К для PSFNTT, что указывает на слабопервородный фазовый переход. Таким образом, диэлектрическое поведение согласуется с температурной эволюцией кристаллической структуры, установленной методом синхротронной рентгеновской дифракции для обоих образцов, которая показывает, что в исследуемом температурном диапазоне в PSINTT и PSFNTT реализуется ромбоэдрическая кристаллическая структура.

Как показано на вставках к рисунку 5.7 (с, f), полученные значения параметра диффузности составляют $\gamma = 1,91$ для PSINTT и $\gamma = 1,87$ для PSFNTT, что близко к значению, характерному для классического релаксора $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ ($\gamma \approx 2$) [88, 109, 114]

Как показано на рисунке 5.7 (с, f), при охлаждении температурная зависимость величины $1/\epsilon'$ отклоняется от линейного поведения, ожидаемого в соответствии с законом Кюри–Вейсса. Температуры $T_B \approx 621 \text{ К}$ для PSINTT и $T_B \approx 539 \text{ К}$ для PSFNTT обычно связывают с температурой Бёрнса, ниже которой в релаксорных сегнетоэлектриках формируются полярные нанодомены.

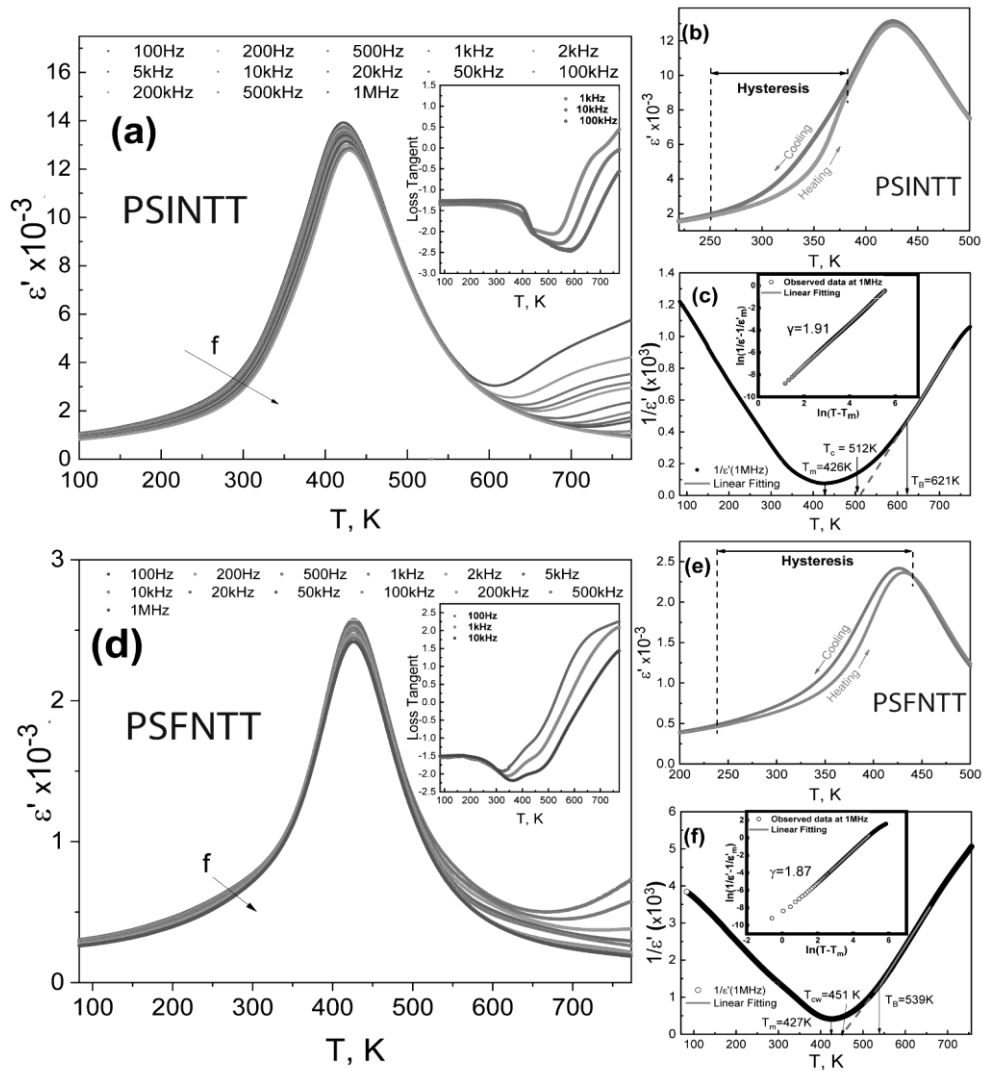


Рисунок 5.7 – Действительная часть диэлектрической проницаемости $\epsilon'(T)$ для PSINTT (a) и PSFNTT (d). На вставках к (a) и (d) приведены зависимости $\text{tg}\delta(T)$. $\epsilon'(T)$ при нагреве и охлаждении на частоте 1 МГц для PSINTT (b) и PSFNTT (e). Обратная диэлектрическая проницаемость $1/\epsilon'(T)$ на частоте 1 МГц для PSINTT (c) и PSFNTT (f). На вставках к (c) и (f) приведены зависимости $1/\epsilon' - 1/\epsilon'_m$ от $T - T_m$ в логарифмическом масштабе и их линейная аппроксимация по модифицированному закону Кюри–Вейсса.

Однако следует отметить, что положение максимума диэлектрической проницаемости в PSFNTT не зависит от частоты. В связи с этим, учитывая высокое значение параметра диффузности γ , данный состав следует рассматривать как систему с диффузным диэлектрическим откликом. При этом температура T_B не

соответствует возникновению динамических полярных нанообластей (что не характерно для сегнетоэлектриков с диффузным фазовым переходом), а отражает лишь отклонение от закона Кюри–Вейсса. Значительные различия температур $\Delta T = T_B - T_m$ составляющие 195 К для PSINTT и 112 К для PSFNTT, подтверждают широкий максимум диэлектрического отклика в данных материалах.

5.4 Феноменологическая модель фазовых переходов

$\text{PbSc}_{1/5}\text{M}_{1/5}\text{Nb}_{1/5}\text{Ta}_{1/5}\text{Ti}_{1/5}\text{O}_3$ ($M = \text{In, Fe}$)

Керамики обоих составов PSINTT и PSFNTT демонстрируют высокие и широкие максимумы диэлектрической проницаемости. В PSINTT положение максимума T_m зависит от частоты, тогда как в PSFNTT максимум наблюдается при одной и той же температуре независимо от частоты. Параметр диффузности γ в обоих случаях близок к 2, что характерно для релаксорных сегнетоэлектриков. Однако, в отличие от выраженных релаксоров, таких как PMN, оба образца демонстрируют температурный гистерезис, охватывающий широкие температурные интервалы, как показано на рисунке 5.7b, e.

Качественно фазовые переходы в PSINTT и PSFNTT можно описать следующим образом. Основным параметром порядка является электрическая поляризация (P_x, P_y, P_z) . Учитывая наблюдаемую ромбоэдрическую симметрию низкосимметричной фазы, для упрощения можно принять однокомпонентное приближение, т.е. $P_x = P_y = P_z = P$. С учётом того, что наблюдается фазовый переход первого рода, разложение термодинамического потенциала по степеням P до шестой степени можно записать в виде:

$$\Phi = \frac{A}{2}P^2 + \frac{B}{4}P^4 + \frac{C}{6}P^6 + \kappa P^2 U + \frac{q}{2}U^2, \quad (5.2)$$

где A , B , C , κ и q – феноменологические коэффициенты. Здесь U связано со сдвиговыми компонентами тензора деформаций $U = U_{xy} = U_{yz} = U_{xz}$, которые пропорциональны ромбоэдрическому углу $U \sim 90^\circ - \alpha$. Электрическая поляризация $P \sim z$ пропорциональна смещению Pb, $z[\text{Pb}]$. Поэтому уравнение (5.2) можно переписать в виде 5.3:

$$\Phi = \frac{A}{2}z^2 + \frac{B}{4}z^4 + \frac{1}{6}z^6 + \kappa z^2 U + \frac{q}{2}U^2, \quad (5.3)$$

где выражение разделено на C , а остальные коэффициенты перенормированы для упрощения. Поскольку $A = a(T - T_c)$, где $a > 0$ – феноменологический коэффициент, а T_c – температура, при которой A меняет знак, получаем 5.4:

$$z^2 = \frac{1}{2} \left(-b + \frac{2\kappa^2}{q} + \sqrt{\left(-b + \frac{2\kappa^2}{q} \right)^2 - 4a(T - T_c)} \right), \quad (5.4)$$

$$U = -\frac{\kappa}{q}z^2. \quad (5.5)$$

Таким образом, на рисунке 5.6 смещение Pb и ромбоэдрический угол аппроксимированы согласно уравнениям (5.4) и (5.5). Параметры аппроксимации составляют: для PSINTT $a = 1,8 \cdot 10^{-10} \text{ K}^{-1}$, $T_c = 366,7 \text{ K}$, $b = -3,73 \cdot 10^{-5}$, $\kappa = -6,2 \cdot 10^{-10}$, и $q = 10^{-12}$; для PSFNTT $a = 4 \cdot 10^{-11} \text{ K}^{-1}$, $T_c = 355,4 \text{ K}$, $b = -1,55 \cdot 10^{-6}$, $\kappa = -1,6 \cdot 10^{-9}$, и $q = 10^{-12}$. Можно видеть, что ромбоэдрические углы хорошо аппроксимируются в обоих случаях, тогда как аппроксимация смещений Pb лучше согласуется с экспериментальными данными для PSINTT.

Следует отметить, что предложенная выше качественная модель предполагает, что фазовый переход происходит одновременно во всём объёме образца. Однако для многокатионных перовскитов, таких как PSINTT и PSFNTT, характерна внутренняя неоднородность, что может потребовать описания с учётом пространственной зависимости температуры фазового перехода. Такой случай можно описать, например, введением распределения значений T_c [117].

Высокие и широкие максимумы диэлектрической проницаемости с релаксорным поведением характерны для разупорядоченных двойных перовскитов, таких как PSN и PST, которые непосредственно связаны с исследуемой керамикой PSINTT и PSFNTT. Как отмечалось ранее, PSINTT можно рассматривать как псевдобинарный твёрдый раствор $1/2\text{PST}-1/2\text{PIN}$ или псевдочетверной $1/4\text{PST}-1/4\text{PIN}-1/4\text{PSN}-1/4\text{PIT}$, где PIN и PIT обозначают $\text{PbIn}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ и $\text{PbIn}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$, соответственно [118]. В свою очередь, PSINTT и PSFNTT можно представить как твёрдые растворы: $1/5\text{PST}-1/5\text{PIN}-1/5\text{PSN}-$

1/5PIT–1/5PT и 1/5PST–1/5PFN–1/5PSN–1/5PFT–1/5PT, где PFN, PFT и PT – это $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$, $\text{PbFe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$, и PbTiO_3 , соответственно.

Разупорядоченные образцы PSN и PST также демонстрируют гистерезис диэлектрической проницаемости, обусловленный фазовым переходом первого рода [110, 111, 119]. Этот фазовый переход интерпретируется как переход релаксор $\rightarrow$ сегнетоэлектрик [110, 119], при котором сегнетоэлектрическая фаза имеет кристаллическую структуру с симметрией $R3m$ [120, 121]. Аналогичные результаты получены и в настоящей работе для образцов PSINTT и PSFNTT.

Существенным различием между PSINTT и PSFNTT является величина смещения атомов Pb и связанное с этим диэлектрическое поведение. Для PSINTT характерны более значительные смещения Pb по сравнению с PSFNTT, что указывает на более выраженные локальные полярные искажения. Это различие может быть обусловлено отличием в ионных радиусах катионов In^{3+} и Fe^{3+} , влияющим на степень локального разупорядочения и устойчивость полярных искажений. В составе PSINTT катионы Sc^{3+} и In^{3+} являются наиболее крупными по сравнению с другими B-катионами (Nb^{5+} , Ta^{5+} , Ti^{4+}). В PSFNTT замещение In^{3+} на Fe^{3+} , радиус которого значительно ближе к радиусам Nb^{5+} , Ta^{5+} и Ti^{4+} , приводит к заметному уменьшению различий в ионных радиусах в B-подрешётке. Это, по-видимому, обуславливает меньшие смещения Pb в PSFNTT по сравнению с PSINTT, а также более низкие значения параметра $B_{\text{iso}}[\text{Pb}]$. Таким образом, несмотря на близкие значения температур максимумов диэлектрической проницаемости, температуры Бернса для этих соединений существенно различаются. Более высокое значение температуры в PSINTT указывает на формирование динамических полярных нанобластей при более высоких температурах, тогда как в PSFNTT более однородная B-подрешётка способствует формированию более однородного полярного порядка и реализации диффузного диэлектрического отклика вместо релаксорного поведения.

Упорядоченные варианты PSN и PST демонстрируют значительно подавленные релаксорные свойства и более резкие фазовые переходы [110, 111, 119, 122, 123]. Наши образцы PSINTT и PSFNTT показывают признаки локального

утроения элементарной ячейки перовскита вследствие атомного упорядочения типа 1:2 или 1:1:1. Вместе с тем в перовскитах PSINTT и PSFNTT сохраняется высокая степень разупорядочения, обеспечивающая широкий диэлектрический максимум по температуре.

Наконец, следует отметить, что оба исследованных высокоэнтропийных перовскита PSINTT и PSFNTT можно представить как псевдобинарные твёрдые растворы $(1-x)\text{PSINT}-x\text{PT}$ и $(1-x)\text{PSFNT}-x\text{PT}$ соответственно, при $x = 0,2$. Аналогично хорошо известным системам $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$ и $(1-x)\text{PbZrO}_3-x\text{PbTiO}_3$ эти твёрдые растворы могут представлять значительный научный и практический интерес благодаря наличию МРВ. Например, в системах PMN–PT и PbZrO_3 – PbTiO_3 реализуются кубическая–тетрагональная и ромбоэдрическая–тетрагональная МРВ соответственно, обеспечивающие высокие пьезоэлектрические свойства вблизи МРВ-композиций [124]. Наши результаты показывают, что при $x = 0,2$ исследуемые твёрдые растворы $(1-x)\text{PSINT}-x\text{PT}$ и $(1-x)\text{PSFNT}-x\text{PT}$ обладают ромбоэдрической симметрией. Поскольку РТ при комнатной температуре имеет тетрагональную структуру, можно ожидать появление ромбоэдрически-тетрагональной морфотропной фазовой границы при $x > 0,2$, что потенциально может привести к МРВ в высокоэнтропийном перовските.

Выводы

В данной главе рассмотрены два высокоэнтропийных свинец-содержащих перовскита – PSINTT и PSFNTT. На основе совместного анализа данных синхротронной порошковой дифракции и диэлектрической спектроскопии установлена взаимосвязь между их структурными характеристиками и диэлектрическими свойствами. Для обоих соединений выявлены слабые сверхструктурные отражения, соответствующие утроению элементарной ячейки, что указывает на сохранение катионного упорядочения в *B*-подрешётке даже при высокой композиционной сложности. Температурные дифракционные исследования показали понижение симметрии до ромбоэдрической (пространственная группа $R3m$). Диэлектрические свойства данных соединений

заметно различаются. Для PSINTT наблюдается поведение, характерное для релаксорных систем, тогда как для PSFNTT фиксируется диффузный максимум диэлектрической проницаемости, практически не зависящий от частоты. Это указывает на тесную взаимосвязь между степенью структурного разупорядочения, особенностями диэлектрического отклика и нарушением дальнего структурного порядка.

Полученные результаты показывают, что в высокоэнтропийных перовскитах могут одновременно реализовываться химическое упорядочение, релаксорные процессы и сегнетоэлектрические искажения. Это создаёт предпосылки для целенаправленного изменения состава с целью формирования структурных состояний, близких к морфотропной фазовой границе, и позволяет рассматривать энтропийно-стабилизированные перовскитные оксиды как перспективные материалы с расширенными функциональными возможностями.

6 Новые высокоэнтروпийные перовскиты $\text{PbSc}_{1/5}\text{In}_{1/5}\text{Nb}_{1/5}\text{Ta}_{1/5}\text{Zr}_{1/5}\text{O}_3$ и $\text{PbSc}_{1/7}\text{In}_{1/7}\text{Nb}_{1/7}\text{Ta}_{1/7}\text{Ti}_{1/7}\text{Zr}_{1/7}\text{Sn}_{1/7}\text{O}_3$: исследование структуры и диэлектрических свойств

В данной главе представлены результаты синтеза и комплексного исследования структуры и диэлектрических свойств двух новых высокоэнтропийных перовскитов $\text{PbSc}_{1/5}\text{In}_{1/5}\text{Nb}_{1/5}\text{Ta}_{1/5}\text{Zr}_{1/5}\text{O}_3$ (PSINTZ) и $\text{PbSc}_{1/7}\text{In}_{1/7}\text{Nb}_{1/7}\text{Ta}_{1/7}\text{Ti}_{1/7}\text{Zr}_{1/7}\text{Sn}_{1/7}\text{O}_3$ (PSINTTZS). Выбор данных составов обусловлен возможностью варьирования конфигурационной энтропии за счёт увеличения числа катионов в *B*-подрешётке – от пяти до семи компонентов – при сохранении структурного типа перовскита. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, оба твёрдых раствора при комнатной температуре кристаллизуются в кубической структуре. Диэлектрические измерения свидетельствуют о релаксорном характере отклика в обоих материалах. Повышение конфигурационной энтропии посредством увеличения числа разнородных катионов в кристаллической решётке является эффективным инструментом управления релаксорными свойствами и температурой фазового перехода в упорядоченное состояние [117, 125-127]. В настоящей работе подробно описаны методики синтеза, результаты структурной аттестации и диэлектрические характеристики исследованных керамических образцов. Результат опубликован в работах [A9, A10].

6.1 Микроструктура $\text{PbSc}_{1/5}\text{In}_{1/5}\text{Nb}_{1/5}\text{Ta}_{1/5}\text{Zr}_{1/5}\text{O}_3$ и $\text{PbSc}_{1/7}\text{In}_{1/7}\text{Nb}_{1/7}\text{Ta}_{1/7}\text{Ti}_{1/7}\text{Zr}_{1/7}\text{Sn}_{1/7}\text{O}_3$

Исследование микроструктуры для PSINTZ и PSINTTZS выполнено методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), результаты приведены на рисунке 6.1.

На СЭМ-изображениях керамик PSINTZ и PSINTTZS наблюдается мелкозернистая пористая микроструктура, характерная для образцов, полученных твердофазным синтезом. Размер зерен для PSINTZ преимущественно составляет 0,5–1,5 мкм, тогда как для PSINTTZS наблюдаются несколько более крупные зерна

размером 0,8–2,0 мкм. В обоих случаях присутствуют локальные агломераты и укрупнённые зёрна, достигающие нескольких микрон. Для PSINTZ микроструктура является более однородной: зерна имеют близкие размеры и распределены достаточно равномерно. В случае PSINTTZS наблюдается более выраженная морфологическая неоднородность, проявляющаяся в наличии локально укрупненных зерен и агломератов. Это может быть связано с увеличением числа катионов в *B*-подрешётке и большим разбросом их ионных радиусов.

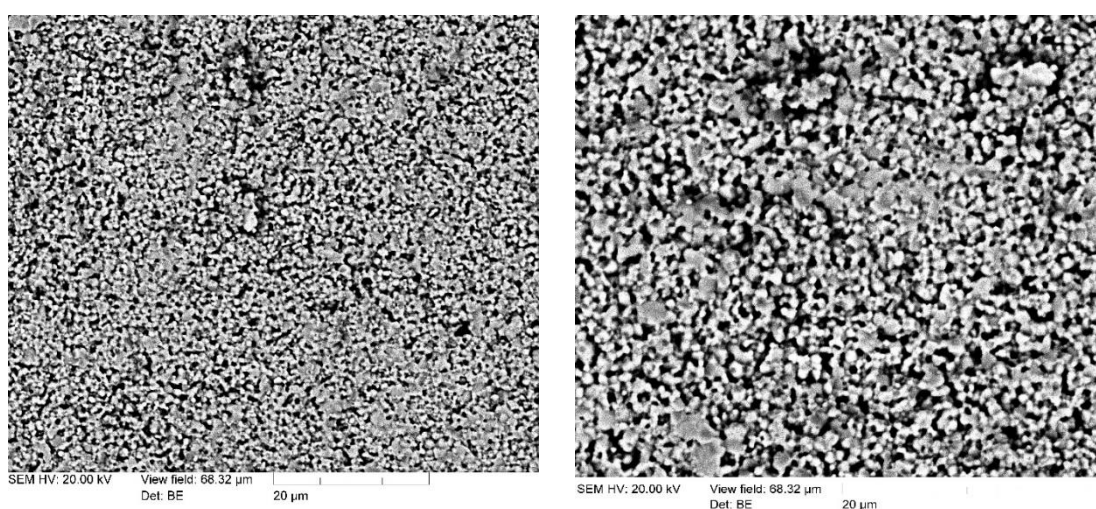


Рисунок 6.1 – Микроструктура керамики PSINTZ (слева) и PSINTTZS (справа).

6.2 Кристаллическая структура $\text{PbSc}_{1/5}\text{In}_{1/5}\text{Nb}_{1/5}\text{Ta}_{1/5}\text{Zr}_{1/5}\text{O}_3$ и $\text{PbSc}_{1/7}\text{In}_{1/7}\text{Nb}_{1/7}\text{Ta}_{1/7}\text{Ti}_{1/7}\text{Zr}_{1/7}\text{Sn}_{1/7}\text{O}_3$

С использованием описанной в главе 2.1 методики были получены два типа составов PSINTZ и PSINTTZS со структурой перовскита, отличающихся по числу катионов в *B*-подрешётке. На рисунке 6.2 показаны порошковые дифрактограммы полученных перовскитов. Видно, что на дифрактограммах присутствуют все основные рефлексы фазы кубического перовскита. Как показано ниже, оба материала демонстрируют температурный широкий гистерезис диэлектрической проницаемости, однако расщепления рефлексов, характерных для того или иного типа искажения элементарной ячейки перовскита, в данном случае не наблюдаются. Поэтому отнести полученные перовскиты к какой-либо

нецентросимметричной группе симметрии не представляется возможным, в связи с чем их структура определена как кубическая. Следует также отметить, что в *B*-подрешётке содержится много сегнетоактивных катионов (Ti^{4+} , Zr^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+}), которые наряду с сегнетоактивными ионами Pb^{2+} , занимающими *A*-позиции в структуре, обуславливают широкий и высокий максимум диэлектрической проницаемости обсуждаемых материалов.

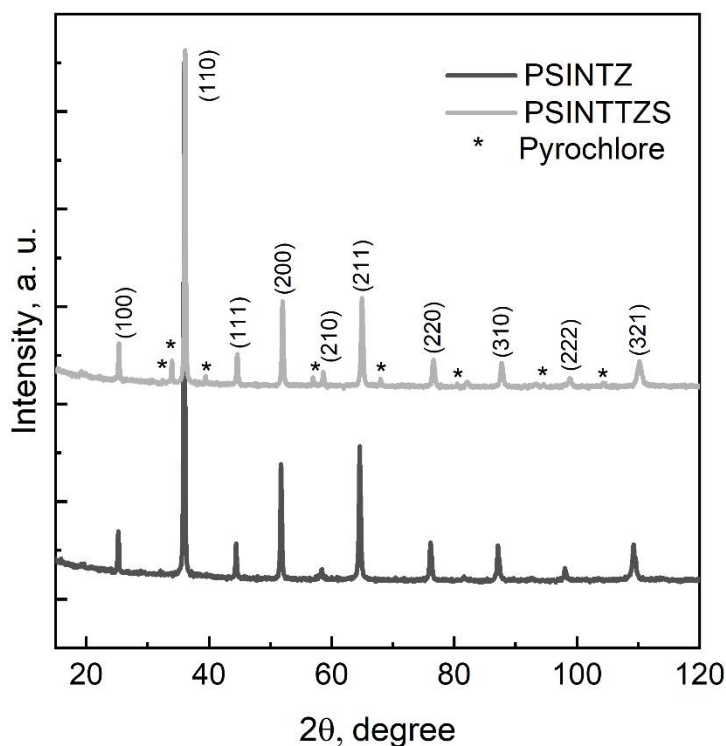


Рисунок 6.2 – Рентгеновские дифрактограммы порошков PSINTZ и PSINTTZS, символом (*) обозначена примесная фаза со структурой типа пироклор

Сравнение дифрактограмм, представленных на рисунке 6.1, показывает, что наблюдаются различия в форме пиков и их положения на шкале в зависимости от числа катионов в *B*-подрешётке. В случае PSINTZ получен однофазный образец, пространственная группа которого по вышеописанным причинам условно определена как *Pm-3m*, что сопоставимо с полученным ранее составом PSINT [107]. С другой стороны, в образце PSINTTZS помимо рефлексов основной фазы мы фиксируем дополнительные пики, которые по результатам фазового анализа были отнесены к фазе примеси со структурой типа пироклора. Несмотря на большое разнообразие катионов и существенные отличия в ионных радиусах и степенях

окисления в структуре образцов, формирования атомного упорядочения в *B*-подрешётке по типу 1:1, характерного для двойных перовскитов [125, 128, 129] или среднеэнтропийного перовскита, близкого по составу к PSINT [118], не обнаружено.

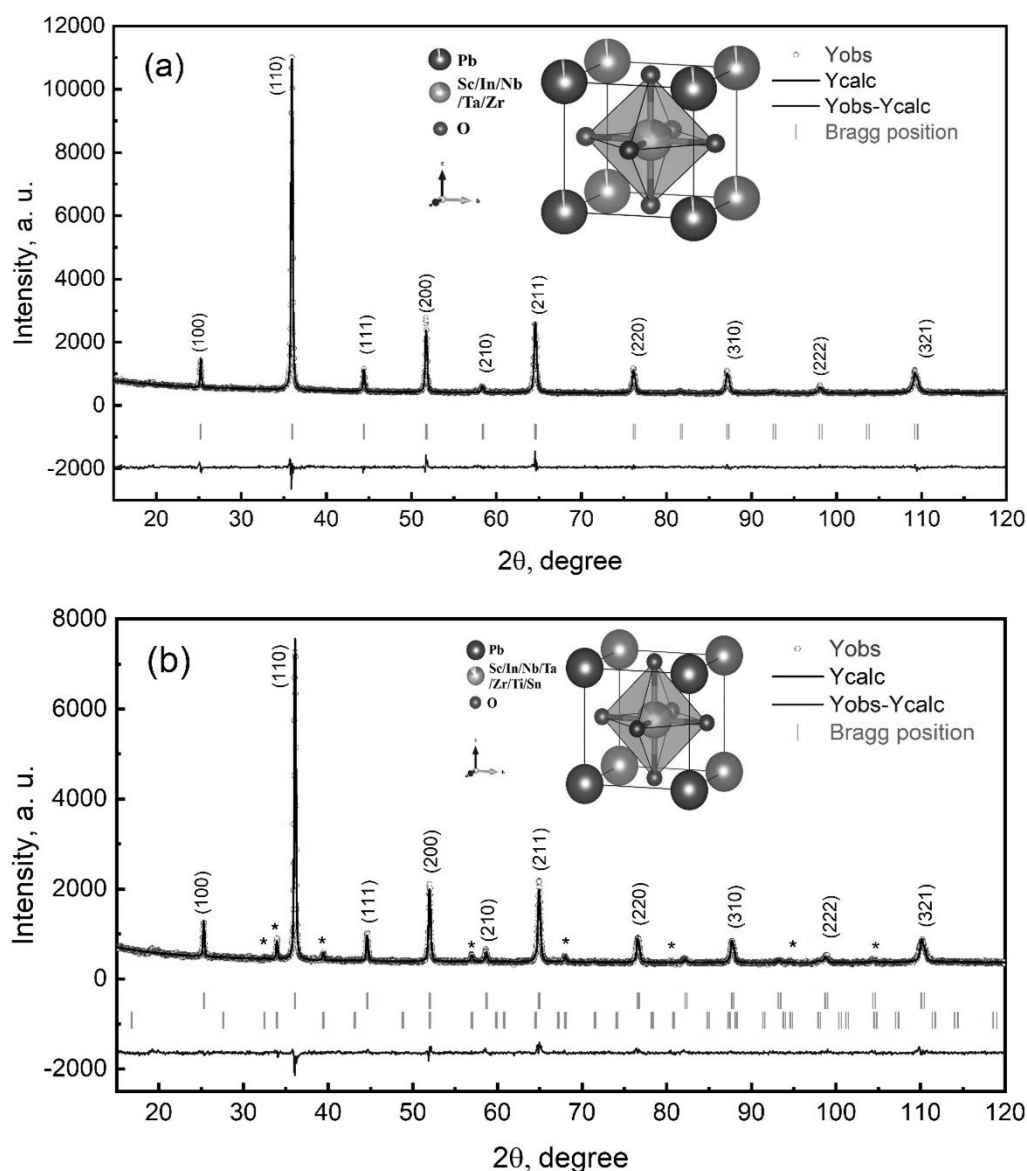


Рисунок 6.3 – Данные рентгеновской дифракции (Yobs) и рассчитанная дифракционная модель методом Ритвельда (Ycalc) для PSINTZ (a) и PSINTTZS (b). Символом (*) обозначена примесная фаза со структурой типа пироклора. На вставках схематическое изображение кристаллической структуры PSINTZ и PSINTTZS с указанием кристаллографических позиций Уайкова

Уточнение структуры полученных образцов проводили с помощью полнопрофильного анализа по методу Ритвельда. На рисунке 6.3 представлены

результаты уточнения. Параметры структуры и статистические данные представлены в таблице 6.1. Кристаллографические параметры образцов PSINTZ и PSINTTZS приведены в таблице 6.2.

Таблица 6.1 – Параметры расчета структуры и статистические данные для порошков PSINTZ и PSINTTZS.

Параметр	PSINTZ	PSINTTZS
Пр. группа	<i>Pm-3m</i> №221	<i>Pm-3m</i> №221
a , Å	4,10711(9)	4,08191(10)
V , Å ³	69,280(3)	68,013(3)
ρ_{calc} , g*cm ⁻¹	8,63(2)	8,63(3)
$R(\text{Pb} - \text{O})$, Å	2,904(2)	2,886(4)
$R(\text{B} - \text{O})$, Å	2,053(5)	2,040(1)
R_p , %	3,11	3,33
R_{wp} , %	4,23	4,39
R_{exp} , %	4,42	4,65
χ^2	0,96	0,94
R_{Bragg} , %	6,29	6,83
Примесь	–	пирохлор (4,64%)
Пр. группа	–	<i>Fd-3m</i> №227
a , Å	–	10,6071(7)

По результатам уточнения для PSINTZ мы фиксируем небольшой недостаток свинца в количестве 2-3%. Дефицит свинца, образующийся в процессе синтеза и связанный с частичной возгонкой оксида свинца, характерен для подобных соединений и может приводить к дополнительным особенностям кристаллической структуры. Для PSINTTZS расчет структуры был выполнен в двухфазной модели. Дефицит свинца находится в пределах погрешности. Количество примесной пирохлорной фазы составляет 4,64 %.

Образцы PSINTZ и PSINTTZS кристаллизуются в кубической сингонии с пространственной группой *Pm-3m* с параметром элементарной ячейки $a = 4,10711(9)$ Å и $a = 4,08191(10)$ Å соответственно. Видно, что с увеличением числа катионов наблюдается уменьшение параметра элементарной ячейки, что

коррелирует с усредненными радиусами катионов в *B*-подрешётке обсуждаемых материалов: при координационном числе 6 их величины, рассчитанные по данным [115], составляют в случае PSINTZ и PSINTTZS соответственно 0,849 и 0,831 Å.

Таблица 6.2. – Атомные координаты и значения изотропных тепловых сдвигов ($\text{\AA}^2$) для порошков PSINTZ и PSINTTZS.

PSINTZ						
атом	Позиция Вайкофа	x/a	y/b	z/c	U_{iso}	Заселенность (g)
Pb	1a	0	0	0	1,74(6)	0,974(5)
Sc	1b	0,5	0,5	0,5	1,05(9)	1
In	1b	0,5	0,5	0,5	1,05(9)	1
Nb	1b	0,5	0,5	0,5	1,05(9)	1
Ta	1b	0,5	0,5	0,5	1,05(9)	1
Zr	1b	0,5	0,5	0,5	1,05(9)	1
O	3a	0	0,5	0,5	3,69(3)	1
PSINTTZS						
атом	Позиция Вайкофа	x/a	y/b	z/c	U_{iso}	Заселенность (g)
Pb	1a	0	0	0	1,65(2)	0,998(1)
Sc	1b	0,5	0,5	0,5	1,59(1)	1
In	1b	0,5	0,5	0,5	1,59(1)	1
Nb	1b	0,5	0,5	0,5	1,59(1)	1
Ta	1b	0,5	0,5	0,5	1,59(1)	1
Ti	1b	0,5	0,5	0,5	1,59(1)	1
Zr	1b	0,5	0,5	0,5	1,59(1)	1
Sn	1b	0,5	0,5	0,5	1,59(1)	1
O	3a	0	0,5	0,5	3,68(7)	1

Следует также отметить, что значения изотропных тепловых параметров атомов свинца и кислорода для PSINTZ и PSINTTZS практически не отличаются. Изотропные тепловые параметры катионов в *B*-подрешётке в обоих образцах были приравнены к танталу как элементу, обладающему наибольшей атомной массой. Видно, что в случае PSINTTZS ионы обладают большей подвижностью $B_{iso} = 1,59(1) \text{\AA}^2$ по сравнению с PSINTZ $B_{iso} = 1,05(9) \text{\AA}^2$. Вероятно, это связано с большей дисперсией, т. е. разбросом величин ионных радиусов относительно их

усредненного значения, которая в случае PSINTTZS составляет $s^2 = 4,03 \cdot 10^{-3}$, тогда как для PSINTZ этот параметр меньше и равен $s^2 = 3,84 \cdot 10^{-3}$.

Фактор толерантности структуры (фактор Гольдшмидта) рассчитан по формуле 6.1:

$$\begin{aligned} \tau_{\text{PSINTZ}} &= \frac{\sqrt{2}(r^B + r^O)}{2\left(\frac{1}{5}\sum_n r_n^A + r^O\right)} = 0,868 \\ \tau_{\text{PSINTTZS}} &= \frac{\sqrt{2}(r^B + r^O)}{2\left(\frac{1}{7}\sum_n r_n^A + r^O\right)} = 0,876 \end{aligned} \quad (6.1)$$

Полученные значения τ находятся в оптимальном диапазоне 0,85–1,07, характерном для двойных перовскитов [130].

Зная катионный состав PSINTZ и PSINTTZS, можно рассчитать конфигурационную энтропию образцов [131], используя уравнение 6.2:

$$\begin{aligned} S_{\text{conf.}} &= -R \sum_i p_i \ln p_i \\ S_{\text{conf.}}^{\text{PSINTZ}} &= 1,609R \\ S_{\text{conf.}}^{\text{PSINTTZS}} &= 1,946R \end{aligned} \quad (6.2)$$

где p_i представляет собой молярную долю элемента i , присутствующего в B -подрешётке, R – универсальная газовая постоянная. Поскольку анионная подрешётка и A -подрешётка полностью занята ионами кислорода и свинца, соответственно, их вклад в конфигурационную энтропию отсутствует.

Полученное значение $S_{\text{conf.}}$ для обоих образцов выше порогового значения $S_{\text{conf.}} \geq 1,5R$, следовательно их можно отнести к классу высокоэнтропийных [113]. Высокие значения конфигурационной энтропии благоприятно сказываются на структурной стабильности образцов и могут способствовать улучшению функциональных свойств.

С помощью метода Вильямсона–Холла были определены характеристики кристаллической микроструктуры PSINTZ и PSINTTZS [132]. Для этого воспользовались встроенным алгоритмом в программе Jana2006 при описании

рефлексов функцией Лоренца. В этом случае уравнение прямой описывается уравнением 6.3:

$$\beta \cos \theta = \frac{K\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin \theta, \quad (6.3)$$

где β – ширина рефлекса на полувывсоте (в радианах), K – безразмерный коэффициент формы частиц ($K = 0,94$), λ – длина волны рентгеновского излучения, θ – угол дифракции (брегговский угол), D – средний размер областей когерентного рассеяния рентгеновского излучения, ε – относительное искажение кристаллической решётки. Полученная зависимость в координатах $\beta \cos \theta(4 \sin \theta)$ представлена на рисунке 6.4.

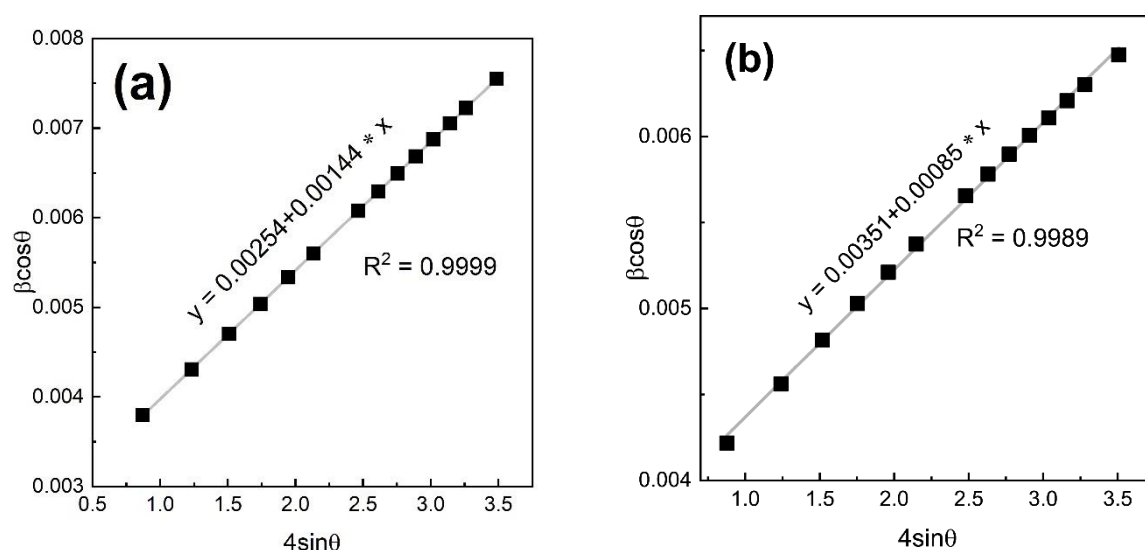


Рисунок 6.4 – График Вильямсона–Холла для порошка PSINTZ(a) и PSINTTGS(b)

По результатам аппроксимации линейной зависимости было установлено, что средний размер областей когерентности для образца PSINTZ составляет $D \approx 66$ нм, относительное искажение кристаллической решётки приблизительно равно $\varepsilon \approx 0,0014$. Для образца PSINTTGS $D \approx 48$ нм, $\varepsilon \approx 0,0009$. Порошок PSINTTGS по сравнению с PSINTZ обладает более мелкозернистой, но при этом структурно более совершенной кристаллической решёткой с меньшими внутренними напряжениями. Это различие, вероятно, является следствием его более сложного и энтропийно-стабилизированного химического состава, который влияет на

процессы зарождения и роста кристаллитов во время синтеза. Данные структурные особенности напрямую влияют на функциональные свойства этих материалов, например, диэлектрическую проницаемость, температуру фазового перехода и релаксационные характеристики.

6.3 Диэлектрические свойства $\text{PbSc}_{1/5}\text{In}_{1/5}\text{Nb}_{1/5}\text{Ta}_{1/5}\text{Zr}_{1/5}\text{O}_3$ и $\text{PbSc}_{1/7}\text{In}_{1/7}\text{Nb}_{1/7}\text{Ta}_{1/7}\text{Ti}_{1/7}\text{Zr}_{1/7}\text{Sn}_{1/7}\text{O}_3$

Зависимости действительной части диэлектрической проницаемости ε' и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ исследованных керамических материалов PSINTZ и PSINTTZS демонстрируют релаксорную природу образцов (рисунок 6.5). Об этом свидетельствуют широкие зависящие от частоты максимумы при 355 К для PSINTZ и 400 К для PSINTTZS на частоте 1 МГц.

Высокотемпературная часть диэлектрического отклика может быть аппроксимирована законом Кюри-Вейсса (формула 2.1). Для исследуемых составов $T_C = 428$ К (PSINTZ) и $T_C = 469$ К (PSINTTZS). Отклонение обратной диэлектрической проницаемости от линейного поведения соответствует температуре Бернса T_B равной 478 К и 531 К для PSINTZ и PSINTTZS, соответственно, ниже которой в релаксорах возникают полярные нанодомены.

Диффузность диэлектрического отклика можно количественно оценить с помощью эмпирической формулы 2.2. Для обоих образцов температура Кюри-Вейсса выше, чем температура максимума диэлектрической проницаемости, что характерно для релаксоров. Кроме того, $\gamma=1,7$ и $\gamma=1,81$ для PSINTZ и PSINTTZS, соответственно. Значения γ близкие к 2 указывают на релаксорное поведение.

Температуры диэлектрических максимумов на разных частотах хорошо описываются соотношением Фогеля-Фулчера (формула 6.3). Получены следующие значения для PSINTZ: $f_0 = 2,9 \cdot 10^{12}$ Гц, $T_{VF} = 307$ К и $E_a = 0,063$ эВ, и PSINTTZS: $f_0 = 4,7 \cdot 10^{12}$ Гц, $T_{VF} = 379$ К и $E_a = 0,028$ эВ. Необходимо отметить, что полученные энергии активации имеют более низкие значения, чем у традиционных релаксоров типа $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$. Для PSINTTZS E_a более чем в два

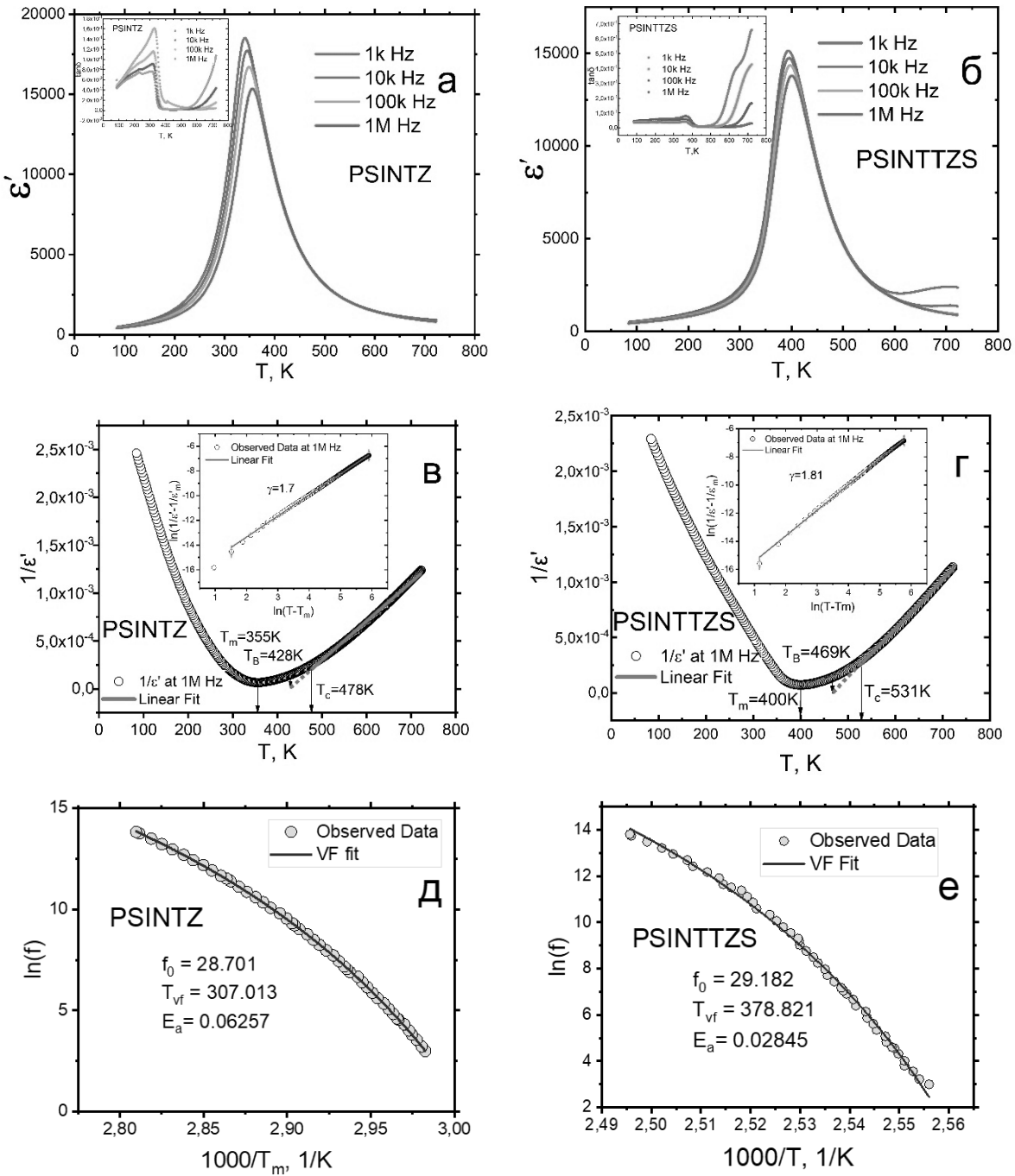


Рисунок 6.5 – Действительная часть диэлектрической проницаемости $\epsilon'(T)$ для PSINTZ (а) и PSINTTZS (б). На вставках к (а) и (б) приведены зависимости $\tan \delta(T)$. Обратная диэлектрическая проницаемость $1/\epsilon'(T)$ на частоте 1 МГц для PSINTZ (в) и PSINTTZS (г). На вставках к (в) и (г) приведены аппроксимация по модифицированному закону Кюри–Вейсса. Подгонка по закону Фогеля-Фульчера для керамики PSINTZ (д) и PSINTTZS (е).

раза меньше, чем для PSINTZ, что говорит о более легкой переориентации полярных нанодоменов в релаксоре с более высокой конфигурационной энтропией.

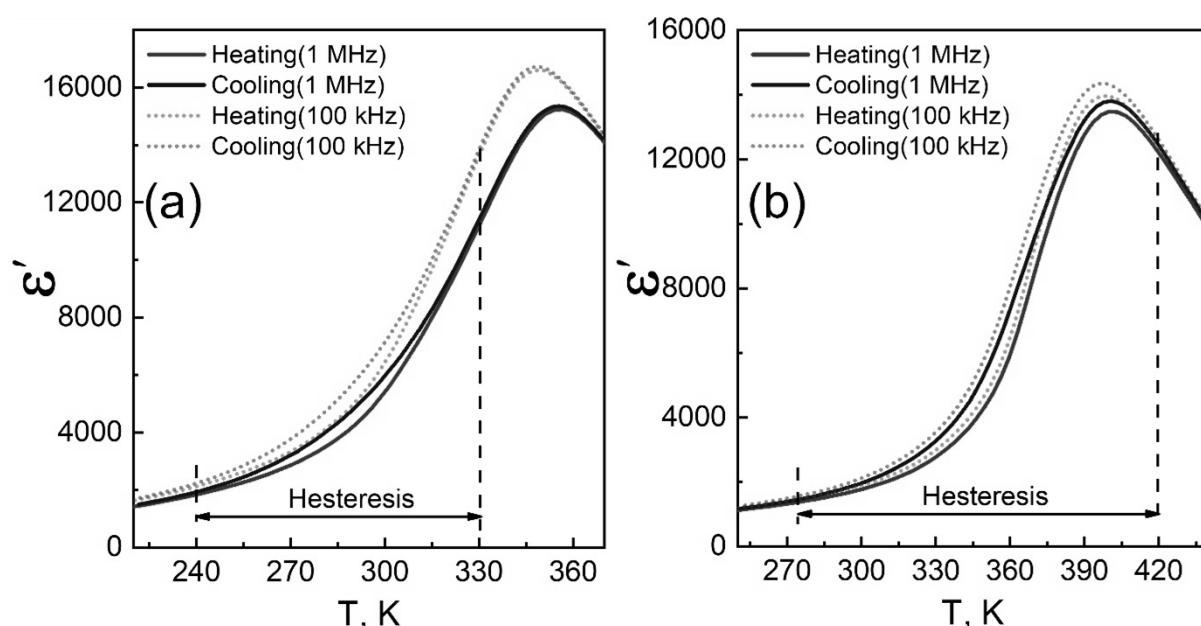


Рисунок 6.6 – Температурная зависимость диэлектрической проницаемости керамики PSINTZ (a) и PSINTTZS (b) при охлаждении и нагреве на частотах 100 кГц и 1 МГц.

Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ' (рисунок 6.6, а, б) показывают слабый температурный гистерезис между кривыми охлаждения и нагрева в диапазоне температур 240-330 К для PSINTZ и 280-420 К для PSINTTZS, что свидетельствует о наличии термической необратимости, характерной для релаксорных систем с распределением локальных температур перехода. Сравнение температурных диапазонов теплового гистерезиса для PSINTZ, PSINTT [A3] и PSINTTZS показывает их систематическое расширение при усложнении катионного состава В-подрешётки. Для PSINTZ диапазон гистерезиса составляет 240–330 К, для PSINTT – 250–370 К [A3], а для PSINTTZS – 280–420 К. Наблюдаемое расширение температурного интервала гистерезиса может свидетельствовать о более широком распределении времён релаксации и локальных температур фазового перехода, характерном для релаксорных систем с повышенным катионным беспорядком. При этом различие параметров гистерезиса для PSINTZ и PSINTT при одинаковой конфигурационной энтропии ($S_{\text{conf}}=1,609R$)

указывает на то, что наряду с энтропийным фактором существенную роль играет химическая природа *B*-катионов и степень локальных структурных искажений.

Выводы

В данной главе исследованы новые высокоэнтропийные керамические материалы со структурой перовскита $\text{PbSc}_{1/5}\text{In}_{1/5}\text{Nb}_{1/5}\text{Ta}_{1/5}\text{Zr}_{1/5}\text{O}_3$ и $\text{PbSc}_{1/7}\text{In}_{1/7}\text{Nb}_{1/7}\text{Ta}_{1/7}\text{Ti}_{1/7}\text{Zr}_{1/7}\text{Sn}_{1/7}\text{O}_3$ и изучены их диэлектрические свойства. Синтезированные твердофазным методом высокоэнтропийные перовскиты имеют кубическую структуру (пр. гр. *Pm-3m*), однако наличие температурного гистерезиса диэлектрической проницаемости в PSINTZ и PSINTTZS требует проведения дополнительных прецизионных структурных исследований. Наличие небольшого количества примесной пироклорной фазы в PSINTTZS указывает на высокую конкуренцию фаз при синтезе столь сложных многокомпонентных систем, однако даже в этих условиях структура перовскита демонстрирует высокую стабильность. Рентгеноструктурный анализ не выявил признаков дальнего катионного упорядочения в *B*-подрешётке. Диэлектрические измерения выявили релаксационный характер отклика в обоих материалах. Показано, что повышение конфигурационной энтропии приводит к увеличению температуры максимума ϵ' (с 355 до 400 К), росту параметра диффузности γ (с 1.7 до 1.81) и снижению энергии активации динамики полярных нанобластей более чем в два раза (с 0.063 до 0.028 эВ).

Заключение

Основные результаты и выводы по комплексному экспериментальному исследованию кристаллической структуры, локального катионного упорядочения, дефектного состояния и диэлектрических свойств многокатионных перовскитов состава $\text{Pb}(\text{Sc}, \text{In}, \text{Fe}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Sn})\text{O}_3$ с различной конфигурационной энтропией.

1. Показано, что увеличение конфигурационной энтропии в сочетании с изменением катионного состава *B*-подрешётки способствует формированию однофазной перовскитной структуры и снижению доли вторичных фаз. Так, в среднеэнтропийном составе $\text{PbFe}_{1/4}\text{In}_{1/4}\text{Nb}_{1/4}\text{Ta}_{1/4}\text{O}_3$ (PFINT) обнаружено 16 % примесной пироклорной фазы, сохраняющейся даже после дополнительной термообработки. При введении титана и переходе к высокоэнтропийному составу $\text{PbFe}_{1/5}\text{In}_{1/5}\text{Nb}_{1/5}\text{Ta}_{1/5}\text{Ti}_{1/5}\text{O}_3$ (PFINTT) формируется однофазный перовскит с тетрагональным искажением при $c/a = 1.0069$. Близкий эффект наблюдается и для семикомпонентного состава $\text{PbSc}_{1/7}\text{In}_{1/7}\text{Nb}_{1/7}\text{Ta}_{1/7}\text{Ti}_{1/7}\text{Zr}_{1/7}\text{Sn}_{1/7}\text{O}_3$ (PSINTTZS), в котором содержание пироклорной фазы существенно ниже, чем в PFINT, что свидетельствует о положительном влиянии увеличения конфигурационной энтропии в сочетании с изменением катионного состава *B*-подрешётки на стабилизацию перовскитной структуры и снижение содержания вторичных фаз.

2. С использованием синхротронной рентгеновской дифракции для составов $\text{PbSc}_{1/4}\text{Fe}_{1/4}\text{Nb}_{1/4}\text{Ta}_{1/4}\text{O}_3$ (PSFNT), $\text{PbSc}_{1/5}\text{Fe}_{1/5}\text{Nb}_{1/5}\text{Ta}_{1/5}\text{Ti}_{1/5}\text{O}_3$ (PSFNNTT) и $\text{PbSc}_{1/5}\text{In}_{1/5}\text{Nb}_{1/5}\text{Ta}_{1/5}\text{Ti}_{1/5}\text{O}_3$ (PSINTT) обнаружены сверхструктурные отражения, соответствующие утроению элементарной ячейки, причиной которого являются различия зарядов и химической природы *B*-катионов, в частности, электроотрицательность и электронное строение внешних оболочек, что указывает на сохранение ближнего катионного упорядочения.

3. Для составов $\text{PbSc}_{1/5}\text{In}_{1/5}\text{Nb}_{1/5}\text{Ta}_{1/5}\text{Zr}_{1/5}\text{O}_3$ (PSINTZ) и PSINTTZS признаки дальнего упорядочения не выявлены, что свидетельствует о доминировании статистического распределения катионов. Наличие признаков упорядочения в PSINTT и их отсутствие в родственном составе PSINTZ

предположительно связано с увеличением параметров элементарной ячейки при замене титана на цирконий, что, вероятно, способствует большей подвижности *B*-катионов и их статистическому распределению. Отсутствие признаков упорядочения в PSINTTZS, как можно предположить, является следствием его многокатионности.

4. Природа ближнего катионного упорядочения в *B*-подрешётке впервые детально приведена для перовскита $\text{PbSc}_{1/4}\text{Fe}_{1/4}\text{Nb}_{1/4}\text{Ta}_{1/4}\text{O}_3$ (PSFNT) и установлено, что 1:2-упорядочение проявляется в виде локальных областей с различным соотношением трёх- и пентавалентных катионов: области, обогащённые пентавалентными катионами, компенсируются вакансиями свинца, тогда как области с повышенным содержанием трёхвалентных катионов — кислородными вакансиями. Зафиксированные значения дефицита свинца $\text{Pb}_{0.836}$ и координационного числа железа 5.44 согласуются с предложенной моделью зарядовой компенсации и указывают, что даже при значительном химическом беспорядке возможно существование локально коррелированных состояний, оказывающих заметное влияние на свойства материала. Аналогичный тип упорядочения проявляется в PSFNTT и PSINTT.

5. Синхротронные рентгенодифракционные исследований в диапазоне температур 100–350 К показали, что составы PSFNTT и PSINTT сохраняют ромбоэдрическую структуру с пространственной группой $R3m$ во всём диапазоне температур. При повышении температуры наблюдается уменьшение степени ромбоэдрического искажения структуры, сопровождающееся уменьшением смещений атомов свинца из centrosymmetricheskikh положений и приближением ромбоэдрического угла α к 90° . Температурная эволюция ромбоэдрического искажения хорошо описывается в рамках феноменологической модели фазового перехода первого рода. Для состава PFINTT при комнатной температуре наблюдается тетрагональное искажение $c/a = 1.0069$, что указывает на его близость к морфотропной фазовой границе в системе $(1-x)\text{PFINT}-x\text{PT}$ при $x = 0.2$.

6. Диэлектрические измерения во всех семи исследованных соединениях показали, что они обладают диффузными максимумами диэлектрической

проницаемости с выраженной частотной зависимостью, что характерно для релаксорного отклика и установлено, что их формирование определяется сочетанием катионного беспорядка, локального упорядочения и дефектной структуры, а наличие локально упорядоченных областей и структурных флуктуаций приводит к возникновению полярных нанообластей и обуславливает диффузный характер фазовых переходов.

7. Для высокоэнтропийных систем выявлена связь между конфигурационной энтропией и диэлектрическими характеристиками: с её ростом увеличиваются температуры максимума диэлектрической проницаемости и температура Бёрнса, тогда как энергия активации релаксационных процессов уменьшается более чем в два раза, а параметр диффузности γ возрастает, приближаясь к значениям, характерным для классических релаксоров, что указывает на повышение подвижности полярных нанообластей при увеличении числа компонентов.

8. В совокупности полученные результаты позволили установить взаимосвязь между структурой, локальным катионным упорядочением, дефектным состоянием и диэлектрическими свойствами исследованных перовскитов. Показано, что увеличение конфигурационной энтропии способствует стабилизации однофазного состояния, при этом ближний порядок может сохраняться даже в условиях сильного химического беспорядка, а параметры релаксорного отклика оказываются чувствительными к числу компонентов системы. Наличие сегнетоэлектрических искажений в ряде составов связано с присутствием сегнетоактивных катионов (Ti^{4+} , Zr^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+}).

9. Полученные результаты, на примере изученных составов, расширяют представления о поведении многокомпонентных оксидных систем и вносят вклад в развитие физики неупорядоченных твёрдых систем, и показано, что высокоэнтропийные перовскиты образуют особый класс материалов со сложной структурной организацией, в которой сочетаются химический беспорядок, локальное катионное упорядочение и сегнетоэлектрические искажения. Установленные закономерности могут быть использованы при разработке

диэлектрических материалов с заданными характеристиками за счёт управления конфигурационной энтропией, составом и близостью к морфотропной фазовой границе.

10. Таким образом, установлены взаимосвязи между структурой и диэлектрическими свойствами многокатионных перовскитов $\text{Pb}(\text{Sc}, \text{In}, \text{Fe}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Sn})\text{O}_3$ с различной конфигурационной энтропией, что соответствует современным направлениям исследований в физике конденсированного состояния.

Список используемых источников

1. Zubairi H., Lu Z., Zhu Y., Reaney I. M., Wang G. Current development, optimisation strategies and future perspectives for lead-free dielectric ceramics in high field and high energy density capacitors // *Chemical Society Reviews*. 2024. Vol. 53, no. 21. P. 10761–10790.
2. Wang G., Lu Z., Li Y., Li L., Ji H., Feteira A., Zhou D., Wang D., Zhang S., Reaney I. M. Electroceramics for high-energy density capacitors: current status and future perspectives // *Chemical Reviews*. 2021. Vol. 121, no. 10. P. 6124–6172.
3. Xu L.-Y., Ouyang J., Cheng Z.-X., Huan Y. A review on the dielectric ceramics for high energy-storage application // *Advanced Ceramics*. 2025. Vol. 46, no. 3–4. P. 195–246.
4. Yeh, J. W., Chen S. K., Lin S. J., Gan J. Y., Chin T. S., Shun T. T., Tsau C. H., Chang S. Y. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes // *Advanced Engineering Materials*. 2004. Vol. 6. P. 299–303.
5. Cantor, B., Chang I. T. H., Knight P., Vincent A. J. B. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys // *Materials Science and Engineering A*. 2004. Vol. 375. P. 213–218.
6. Zhang, W., Liaw P. K., Zhang Y. Science and technology in high-entropy alloys // *Science China Materials*. 2018. Vol. 61. P. 2–22.
7. Li Z., Pradeep K. G., Deng Y., Raabe D., Tasan C. C. Metastable high-entropy dual-phase alloys overcome the strength-ductility trade-off // *Nature*. 2016. Vol. 534. P. 227–230.
8. Rost C.M., Sachet E., Borman T., Moballeggh A., Dickey E. C., Hou D., Jones J. L., Curtarolo S., Maria J.-P. Entropy-stabilized oxides // *Nature Communications*. 2015. Vol. 6. P. 8485.
9. Amiri A., Shahbazian-Yassar R. Correction: Recent progress of high-entropy materials for energy storage and conversion // *Journal of Materials Chemistry A*. 2023. Vol. 11, no. 3. P. 1512–1512.

10. Wang Y., Liu J., Song Y., Yu J., Tian Y., Robson M. J., Wang J., Zhang Z., Lin X., Zhou G., Wang Z., Shen L., Zhao H., Grasso S., Ciucci F. High-Entropy Perovskites for Energy Conversion and Storage: Design, Synthesis, and Potential Applications // *Small Methods*. 2023. Vol. 7. P. 2201138.
11. Yang, B., Liu Y., Lan S., Dou L., Nan C.-W., Lin Y.-H. High-entropy design for dielectric materials: Status, challenges, and beyond // *Journal of Applied Physics*. 2023. Vol. 133. P. 110904.
12. Akrami, S., Edalati P., Fuji M., Edalati K. High-entropy ceramics: Review of principles, production and applications // *Materials Science and Engineering R: Reports*. 2021. Vol. 146. P. 100644.
13. Meng X., Xu J., Zhu J., Zhang P., Rydosz A., Reece M. J., Gao F. Pyrochlore-fluorite dual-phase high-entropy ceramic foams with extremely low thermal conductivity from particle-stabilized suspension // *Scripta Materialia*. 2021. Vol. 194. P. 113714.
14. Chen, Y., Qi J., Zhang M., Luo Z., Lin Y.-H. Pyrochlore-based high-entropy ceramics for capacitive energy storage // *Journal of Advanced Ceramics*. 2022. Vol. 11. P. 1179–1185.
15. Mihailova B., Bismayer U., Güttler B., Gospodinov M., Konstantinov L. Local structure and dynamics in relaxor-ferroelectric $\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ and $\text{PbSc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ single crystals // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2002. Vol. 14, no. 5. P. 1091–1105.
16. Bokov A. A., Ye Z. G. Dielectric relaxation in relaxor ferroelectrics // *Journal of Advanced Dielectrics*. 2012. Vol. 2, no. 2. P. 1241010.
17. Zhang T. F., Tang X. G., Liu Q. X., Jiang Y. P., Huang X. X., Zhou Q. F. Energy-storage properties and high-temperature dielectric relaxation behaviors of relaxor ferroelectric $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{--PbTiO}_3$ ceramics // *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2016. Vol. 49, no. 9. P. 095302.
18. Cross L. E. Relaxor ferroelectrics // *Ferroelectrics*. 1987. Vol. 76, no. 1. P. 241–267.

19. Jiang S., Hu T., Gild J., Zhou N., Nie J., Qin M., Harrington T., Vecchio K., Luo J. A new class of high-entropy perovskite oxides // *Scripta Materialia*. 2018. Vol. 142. P. 116–120.
20. Zhang Y., Zhou Y. J., Lin J. P., Chen G. L., Liaw P. K. Solid-solution phase formation rules for multi-component alloys // *Advanced Engineering Materials*. 2008. Vol. 10, no. 6. P. 534–538.
21. Das R., Pal S., Bhattacharya S., Chowdhury S., K. K. S., Vasundhara M., Gayen A., Seikh M. M. Comprehensive analysis on the effect of ionic size and size disorder parameter in high entropy stabilized ferromagnetic manganite perovskite // *Physical Review Materials*. 2023. Vol. 7, no. 2. P. 024411.
22. Bartel C. J., Sutton C., Goldsmith B. R., Ouyang R., Musgrave C. B., Ghiringhelli L. M., Scheffler M. New tolerance factor to predict the stability of perovskite oxides and halides // *Science Advances*. 2019. Vol. 5, no. 2. P. eaav0693.
23. Goldschmidt V. M. Die Gesetze der Krystallochemie // *Die Naturwissenschaften*. 1926. Vol. 14. P. 477–485.
24. Chen K., Pei X., Tang L., Cheng H., Li Z., Li C., Zhang X., An L. A five-component entropy-stabilized fluorite oxide // *Journal of the European Ceramic Society*. 2018. Vol. 38, no. 11. P. 4161–4164.
25. Ning Y., Pu Y., Wu C., Chen Z., Zhang X., Zhang L., Wang B. Design strategy of high-entropy perovskite energy-storage ceramics: A review // *Journal of the European Ceramic Society*. 2024. Vol. 44, no. 8. P. 4831–4843.
26. Biesuz M., Fu S., Dong J., Jiang A., Ke D., Xu Q., Zhu D., Bortolotti M., Reece M. J., Hu C., Grasso S. High entropy $\text{Sr}((\text{Zr}_{0.94}\text{Y}_{0.06})_{0.2}\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})\text{O}_{3-x}$ perovskite synthesis by reactive spark plasma sintering // *Journal of Asian Ceramic Societies*. 2019. Vol. 7. P. 127–132.
27. Wang K., Ma B., Li T., Xie C., Sun Z., Liu D., Liu J., An L. Fabrication of high-entropy perovskite oxide by reactive flash sintering // *Ceramics International*. 2020. Vol. 46. P. 18358–18361.
28. Waser R., Aono M. Nanoionics-based resistive switching memories // *Nature Materials*. 2007. Vol. 6, no. 11. P. 833–840.

29. Tyunina M. Oxygen vacancies in perovskite oxide piezoelectrics // *Materials*. 2020. Vol. 13, no. 24. P. 5596.
30. Sinclair D. C., Adams T. B., Morrison F. D., West A. R. $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: One-step internal barrier layer capacitor // *Applied Physics Letters*. 2002. Vol. 80, no. 12. P. 2153–2155.
31. Wu L., Zhu Y., Park S., Shapiro S., Shirane G., Taftø J. Defect structure of the high-dielectric-constant perovskite $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ // *Physical Review B*. 2004. Vol. 71, no. 1. P. 014118.
32. Ren Z., Yan S. Polysiloxanes for optoelectronic applications // *Progress in Materials Science*. 2016. Vol. 83. P. 383–416.
33. Sarkar A., Djenadic R., Wang D., Hein C., Kautenburger R., Clemens O., Hahn H. Rare earth and transition metal based entropy stabilised perovskite type oxides // *Journal of the European Ceramic Society*. 2018. Vol. 38. P. 2318–2327.
34. Shi Y., Ni N., Ding Q., Zhao X. Tailoring high-temperature stability and electrical conductivity of high entropy lanthanum manganite for solid oxide fuel cell cathodes // *Journal of Materials Chemistry A*. 2022. Vol. 10. P. 2256–2270.
35. Shen L., Du Z., Zhang Y., Dong X., Zhao H. Medium-Entropy perovskites $\text{Sr}(\text{Fe}_\alpha\text{Ti}_\beta\text{Co}_\gamma\text{M}_\zeta)\text{O}_{3-\delta}$ as promising cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cell // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2021. Vol. 295. P. 1–10.
36. Zhang, P., Lou Z., Qin M., Xu J., Zhu J., Shi Z., Chen Q., Reece M. J., Yan H., Gao F. High-entropy $(\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{0.25}\text{Ba}_{0.25}\text{RE}_{0.25})\text{TiO}_3$ perovskite ceramics with A site short-range disorder for thermoelectric applications // *Journal of Materials Science & Technology*. 2022. Vol. 97. P. 182–189.
37. Zhang P., Gong L., Lou Z., Xu J., Cao S., Zhu J., Yan H., Gao F. Reduced lattice thermal conductivity of perovskite-type high-entropy $(\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{0.25}\text{Ba}_{0.25}\text{RE}_{0.25})\text{TiO}_3$ ceramics by phonon engineering for thermoelectric applications // *Journal of Alloys and Compounds*. 2022. Vol. 898. P. 162858.
38. Pu Y., Zhang Q., Li R., Chen M., Du X., Zhou S. 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 // *Applied Physics Letters*. 2019. Vol. 115. P. 223901.

39. Li Y., Sun N., Li X., Du J., Chen L., Gao H., Hao X., Cao M. Multiple electrical response and enhanced energy storage induced by unusual coexistent-phase structure in relaxor ferroelectric ceramics // *Acta Materialia*. 2018. Vol. 146. P. 202–210.
40. Yuan J., Wang D.-W., Lin H.-B., Zhao Q.-L., Zhang D.-Q., Cao M.-S. Effect of ZnO Whisker Content on Sinterability and Fracture Behaviour of PZT Piezoelectric Composites // *Journal of Alloys and Compounds*. 2010. Vol. 504. P. 123–128.
41. Wang D., Cao M., Zhang S. Piezoelectric Ceramics in the PbSnO_3 - $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 Ternary System // *Journal of the American Ceramic Society*. 2011. Vol. 94. P. 3690–3693.
42. Zhao Q. L., Cao M. S., Yuan J., Lu R., Wang D. W., Zhang D. Q. Thickness Effect on Electrical Properties of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ Thick Films Embedded with ZnO Nanowhiskers Prepared by a Hybrid Sol-Gel Route // *Materials Letters*. 2010. Vol. 64. P. 632–635.
43. Stenger C. G. F., Scholten F. L., Burggraaf A. J. Ordering and diffuse phase transitions in $\text{Pb}(\text{Sc}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$ ceramics // *Solid State Communications*. 1979. Vol. 32, no. 11. P. 989–992.
44. Waesermann N., Mihailova B., Gospodinov M., Bismayer U. In situ high-temperature high-pressure Raman spectroscopy on single-crystal relaxor ferroelectrics $\text{PbSc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ and $\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2013. Vol. 25, no. 15. P. 155902.
45. Marquardt H., Waesermann N., Wehber M., Angel R. J., Gospodinov M., Mihailova B. High-pressure Brillouin scattering of the single-crystal $\text{PbSc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ relaxor ferroelectric // *Physical Review B*. 2013. Vol. 87, no. 18. P. 184113.
46. Stock C., Dunsiger S. R., Mole R. A., Li X., Luo H. Coupled short-range ferroelectric and magnetic order in $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ // *Physical Review B*. 2013. Vol. 88. P. 094105.
47. Gridnev S. A., Kamynin A. A. Specific features of the polarization in the $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ ferroelectric // *Physics of the Solid State*. 2012. Vol. 54, no. 5. P. 1018–1020.

48. Bochenek D., Guzdek P. Ferroelectric and magnetic properties of ferromagnetic $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ type ceramics // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2011. Vol. 323, no. 3–4. P. 369–374.
49. Raevskii I. P., Eremkin V. V., Smotrakov V. G., Malitskaya M. A., Bogatina S. A., Shilkina L. A. Growth and Study of $\text{PbFe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ Single Crystals // *Crystallography Reports*. 2002. Vol. 47, no. 6. P. 1007–1011.
50. Martínez V. R., Kumar A., Sanchez D. A., Palai R., Katiyar R. S. Fabrication and characterization of relaxor ferroelectric $\text{PbFe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ thin film: a comparison with ceramics // *Journal of Applied Physics*. 2010. Vol. 108, no. 8. P. 084105.
51. Yasuda N., Imamura S. Diffuse phase transition in a new perovskite $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ // *Applied Physics Letters*. 1991. Vol. 59, no. 26. P. 3493–3495.
52. Nomura K., Shingai T., Yasuda N., Ohwa H., Terauchi H. Phase transition in a relaxor, $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ // *Ferroelectrics*. 1998. Vol. 218, no. 1. P. 69–78.
53. Ahart M., Somayazulu M., Kojima S., Yasuda N., Prosandeev S., Hemley R. J. Structural transitions in $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ under pressure // *Journal of Advanced Dielectrics*. 2015. Vol. 5, no. 4. P. 1550033.
54. Tsukada S., Ohwada K., Ohwa H., Mori S., Kojima S., Yasuda N., Terauchi H., Akishige Y. Relation between fractal inhomogeneity and In/Nb-arrangement in $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ // *Scientific Reports*. 2017. Vol. 7, no. 1. P. 17508.
55. Noheda B., Cox D. E., Shirane G. Phase Diagram of the Ferroelectric Relaxor $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ // *Physical Review B*. 2001. Vol. 63. P. 014103.
56. Jaffe H. Piezoelectric ceramics // *Journal of the American Ceramic Society*. 1958. Vol. 41, no. 11. P. 494–498.
57. Park S.-E., Shrout T. R. Ultrahigh Strain and Piezoelectric Behavior in Relaxor Based Ferroelectric Single Crystals // *Journal of Applied Physics*. 1997. Vol. 82. P. 1804–1811.
58. Perumal R. N., Athikesavan V. Investigations on Electrical and Energy Storage Behaviour of PZN-PT, PMN-PT, PZN-PMN-PT Piezoelectric Solid Solutions // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2019. Vol. 30. P. 902–913.

59. Chao M., Liu J., Zeng M., Wang D., Yu H., Yuan Y., Zhang S. High Discharge Efficiency of (Sr,Pb,Bi)TiO₃ Relaxor Ceramics for Energy-Storage Application // *Applied Physics Letters*. 2018. Vol. 112. P. 203903.
60. Uršič H., Santo Zarnik M., Kosec M. Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃–PbTiO₃ (PMN-PT) Material for Actuator Applications // *Smart Materials Research*. 2011. Vol. 2011, no. 1. P. 452901.
61. Li C., Xu B., Lin D., Zhang S., Bellaiche L., Shrout T. R., Li F. Atomic-scale origin of ultrahigh piezoelectricity in samarium-doped PMN-PT ceramics // *Physical Review B*. 2020. Vol. 101, no. 14. P. 140102.
62. Zhao C., Li F., Zhang S., Li S., Jones J. L. Mechanisms underpinning the ultrahigh piezoelectricity in Sm-doped 0.705Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.295PbTiO₃: Temperature-induced metastable local structure and field-induced polarization rotation // *Journal of Applied Physics*. 2019. Vol. 126, no. 7. P. 075101.
63. Liu Z., Lu T., Ye J., Wang G., Dong X., Withers R., Liu Y. Antiferroelectrics for Energy Storage Applications: A Review // *Advanced Materials Technologies*. 2018. Vol. 3. P. 1800111.
64. Zheng F., Tian X., Fang Z., Lin J., Lu Y., Gao W., Xin R., Fu D., Qi Y., Ma Z., Ye W., Qin Y., Wang X., Zhang Y. Sm-Doped PIN-PMN-PT Transparent Ceramics with High Curie Temperature, Good Piezoelectricity, and Excellent Electro-Optical Properties // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2023. Vol. 15, no. 5. P. 7053–7062.
65. Nomura S., Uchino K. Electrostrictive effect in Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-type materials // *Ferroelectrics*. 1982. Vol. 41, no. 1. P. 117–132.
66. Jo H. R., Lynch C. S. A High Energy Density Relaxor Antiferroelectric Pulsed Capacitor Dielectric // *Journal of Applied Physics*. 2016. Vol. 119. P. 024104.
67. Gao J., Liu Y., Wang Y., Wang D., Zhong L., Ren X. High Temperature-Stability of (Pb_{0.9}La_{0.1})(Zr_{0.65}Ti_{0.35})O₃ Ceramic for Energy-Storage Applications at Finite Electric Field Strength // *Scripta Materialia*. 2017. Vol. 137. P. 114–118.

68. Li B., Liu Q., Tang X., Zhang T., Jiang Y., Li W., Luo J. High Energy Storage Density and Impedance Response of PLZT2/95/5 Antiferroelectric Ceramics // *Materials*. 2017. Vol. 10. P. 143.
69. Qiao P., Zhang Y., Chen X., Zhou M., Yan S., Dong X., Wang G. Enhanced Energy Storage Properties and Stability in $(\text{Pb}_{0.895}\text{La}_{0.07})(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ Antiferroelectric Ceramics // *Ceramics International*. 2019. Vol. 45. P. 15898–15905.
70. Chen S., Wang X., Yang T., Wang J. Composition-Dependent Dielectric Properties and Energy Storage Performance of $(\text{Pb},\text{La})(\text{Zr},\text{Sn},\text{Ti})\text{O}_3$ Antiferroelectric Ceramics // *Journal of Electroceramics*. 2014. Vol. 32. P. 307–310.
71. Dan, Y., Xu H., Zhang Y., Zou K., Zhang Q., Lu Y., Chang G., Zhang Q., He Y. High-Energy Density of $\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02}(\text{Zr}_{0.50}\text{Sn}_{0.45}\text{Ti}_{0.05})\text{O}_3$ Antiferroelectric Ceramics Prepared by Sol-Gel Method with Low-Cost Dibutyltin Oxide // *Journal of the American Ceramic Society*. 2019. Vol. 102. P. 1776–1783.
72. Liu X., Li Y., Hao X. Ultra-High Energy-Storage Density and Fast Discharge Speed of $(\text{Pb}_{0.98-x}\text{La}_{0.02}\text{Sr}_x)(\text{Zr}_{0.9}\text{Sn}_{0.1})_{0.995}\text{O}_3$ Antiferroelectric Ceramics Prepared Via the Tape-Casting Method // *Journal of Materials Chemistry A*. 2019. Vol. 7. P. 11858–11866.
73. Wang H., Liu Y., Yang T., Zhang S. Ultrahigh Energy-Storage Density in Antiferroelectric Ceramics with Field-Induced Multiphase Transitions // *Advanced Functional Materials*. 2019. Vol. 29. P. 1807321.
74. Reaney I. M., Glazounov A., Chu F., Bell A., Setter N. Tem of Antiferroelectric-Ferroelectric Phase Boundary in $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ Solid Solution // *British Ceramic Transactions*. 1997. Vol. 96. P. 217–224.
75. MacLaren I., Villaurrutia R., Peláiz-Barranco A. Domain Structures and Nanostructures in Incommensurate Antiferroelectric $\text{Pb}_x\text{La}_{1-x}(\text{Zr}_{0.9}\text{Ti}_{0.1})\text{O}_3$ // *Journal of Applied Physics*. 2010. Vol. 108. P. 034109.
76. Villaurrutia R., MacLaren I., Peláiz-Barranco A. Study of Incommensurate Phases in Lanthanum-Doped Zirconium-Rich Lead Zirconate Titanate Ceramics // *Journal of Physics: Conference Series*. 2010. Vol. 241. P. 012038.

77. Wang X., Shen J., Yang T., Dong Y., Liu Y. High Energy-Storage Performance and Dielectric Properties of Antiferroelectric $(\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02})(\text{Zr}_{0.5}\text{Sn}_{0.5-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ Ceramic // Journal of Alloys and Compounds. 2016. Vol. 655. P. 309–313.
78. Wei J., Yang T., Wang H. Excellent Energy Storage and Charge-Discharge Performances in PbHfO_3 Antiferroelectric Ceramics // Journal of the European Ceramic Society. 2019. Vol. 39. P. 624–630.
79. Yang X., Zhuo F., Wang C., Liu Y., Wang Z., Tailor H., He C., Long X. High Energy Storage Density and Ultrafast Discharge in Lead Lutetium Niobate Based Ceramics // Journal of Materials Chemistry A. 2019. Vol. 7. P. 8414–8422.
80. Xu, L., He C., Yang X., Wang Z., Li X., Tailor H. N., Long X. Composition Dependent Structure, Dielectric and Energy Storage Properties of $\text{Pb}(\text{Tm}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ Antiferroelectric Ceramics // Journal of the European Ceramic Society. 2017. Vol. 37. P. 3329–3334.
81. Nayak A., Patri S. K., Behera B., Sahoo S. C., Anwar S. Rare earth doping driven multifunctional properties of PbTiO_3 derivatives // Materials Chemistry and Physics. 2024. Vol. 322. P. 129573.
82. Xin H., Pang Q., Gao D., Li L., Chen W., Zhang A. Effect of Mn doping defect on 180° domain wall in ferroelectric PbTiO_3 // Physics Letters A. 2020. Vol. 384, no. 14. P. 126279.
83. Meštrić, H., Eichel R. A., Kloss T., Dinse K. P., Laubach S., Laubach S. et al. Iron-oxygen vacancy defect centers in PbTiO_3 : Newman superposition model analysis and density functional calculations // Physical Review B. 2005. Vol. 71, no. 13. P. 134109.
84. Svetogorov R. D., Dorovatovskii P. V., Lazarenko V. I. Crystal growth of complex oxides by flux method // Crystal Research and Technology. 2020. Vol. 55, no. 5. P. 1900184.
85. Светогоров Р. Д. Dionis – Diffraction Open Integration Software. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2018660965. – Роспатент. 2018.

86. Petříček V., Dušek M., Palatinus L. Crystallographic computing system JANA2006: general features // *Zeitschrift für Kristallographie*. 2014. Vol. 229, no. 5. P. 345–352.
87. Gražulis S., Chateigner D., Downs R. T. Crystallography Open Database – an open-access collection of crystal structures // *Journal of Applied Crystallography*. 2009. Vol. 42. P. 726–729.
88. Uchino K., Nomura S. Critical exponents of the dielectric constants in diffused-phase-transition crystals // *Ferroelectrics*. 1982. Vol. 44. P. 55–61.
89. Bokov A., Bing Y. H., Chen W., Ye Z. G., Bogatina A., Raevski P., Raevskaya S. I., Sahkar E. V. Empirical scaling of the dielectric permittivity peak in relaxor ferroelectrics // *Physical Review B*. 2003. Vol. 68. P. 052102.
90. Tagantsev A. K. Vogel-Fulcher relationship for the dielectric permittivity of relaxor ferroelectrics // *Physical Review Letters*. 1994. Vol. 72. P. 1100–1103.
91. Matsnev M. E., Rusakov V. S. SpectrRelax: An application for Mössbauer spectra modeling and fitting // *AIP Conference Proceedings*. 2012. Vol. 1489, no. 1. P. 178–185.
92. Chernyshov A. A., Veligzhanin A. A., Zubavichus Ya. V. Structural Materials Science end-station at the Kurchatov Synchrotron Radiation Source: Recent instrumentation upgrades and experimental results // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*. 2009. Vol. 603. P. 95–98.
93. Funke H., Scheinost A. C., Chukalina M. Wavelet analysis of extended x-ray absorption fine structure data // *Physical Review B*. 2005. Vol. 71. P. 094110.
94. Munoz M., Argoul P., Farges F. Continuous Cauchy wavelet transform analyses of EXAFS spectra: A qualitative approach // *American Mineralogist*. 2003. Vol. 88. P. 694–700.
95. Timoshenko J., Kuzmin A. Wavelet data analysis of EXAFS spectra // *Comput. Phys. Commun.* 2009. Vol. 180. P. 920–925
96. Yoshiasa A., Nakatani T., Nakatsuka A., Okube M., Sugiyama K., Mashimo T. High-temperature single-crystal X-ray diffraction study of tetragonal and cubic

- perovskite-type PbTiO_3 phases // *Acta Crystallographica B*. 2016. Vol. 72. P. 381–388.
97. Lufaso M. W. Crystal structures, modeling, and dielectric property relationships of 2:1 ordered $\text{Ba}_3\text{MM}'_2\text{O}_9$ ($\text{M} = \text{Mg, Ni, Zn}$; $\text{M}' = \text{Nb, Ta}$) perovskites // *Chemistry of Materials*. 2004. Vol. 16. P. 2148–2156.
 98. Hui W., Davies P. K. Non-stoichiometric 1:2 ordered perovskites in the $\text{Ba}(\text{Li}_{1/4}\text{Nb}_{3/4})\text{O}_3$ - $\text{Ba}(\text{Li}_{2/5}\text{W}_{3/5})\text{O}_3$ system // *Journal of Solid State Chemistry*. 2004. Vol. 177. P. 3469–3478.
 99. Menil F. Systematic trends of the ^{57}Fe Mössbauer isomer shifts in (FeO_n) and (FeF_n) polyhedra. Evidence of a new correlation between the isomer shift and the inductive effect of the competing bond $\text{T}-\text{X}$ ($\text{X} = \text{O}$ or F) // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1985. Vol. 46, no. 7. P. 763–789.
 100. Shuvaeva V. A., Kubrin S. P., Raevski I. P., Zubavichus Y. V., Vlasenko V. G., Sheptun I. G., Pushkarev A. V., Olekhovich N. M., Raevskaya S. I., Radyush Yu. V. Mössbauer and XAFS studies of the effect of compositional disorder on the local structure of $\text{Pb}_2\text{FeSbO}_6$ // *Physica B*. 2024. Vol. 678. P. 415726.
 101. Westre T. E., Kennepohl P., DeWitt J. G. et al. Multiplet analysis of Fe K -edge $1s \rightarrow 3d$ pre-edge features of iron complexes // *Journal of the American Chemical Society*. 1997. Vol. 119. P. 6297–6314.
 102. Ryu K. H., Sakaue K., Terauchi H. XANES study of the structural conformation of Fe ions // *Bulletin of the Korean Chemical Society*. 1997. Vol. 18. P. 1047–1050.
 103. Bollaert Q., Chassé M., Morin G. et al. Atomic-scale environment of niobium in ore minerals as revealed by XANES and EXAFS at the Nb K -edge // *European Journal of Mineralogy*. 2024. Vol. 36. P. 55–72.
 104. Paek S.-M., Kim Y.-I. Ta L_3 -edge XANES study of perovskite oxynitrides ATaO_2N ($\text{A} = \text{Ca, Sr, Ba}$) // *Journal of Alloys and Compounds*. 2014. Vol. 587. P. 251–254.
 105. Chen K., Mijiti Y., Agrestini S., Liao S.-C. et al. Valence State of Pb in Transition Metal Perovskites $\text{PbT}_\text{M}\text{O}_3$ ($\text{T}_\text{M} = \text{Ti, Ni}$) Determined From X-Ray Absorption Near-Edge Spectroscopy // *Physica Status Solidi B*. 2018. Vol. 255. P. 1800014.

106. Huband S., Keeble D. S., Zhang N., Glazer A. M., Bartasyte A., Thomas P. A. Crystallographic and optical study of $\text{LiNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ // *Acta Crystallographica B*. 2017. Vol. 73. P. 498–505.
107. Sheptun I.G., Smotrakov V.G., Yadav A., Chebyshev K.A., Kuprina Yu.A., Shevtsova S.I., Nagaenko A.V., Glazkov V.P., Dyuzheva-Maltseva E.V., Ter-Oganessian N.V. Solid state synthesis and dielectric properties of medium-entropy $\text{PbSc}_{1/4}\text{In}_{1/4}\text{Nb}_{1/4}\text{Ta}_{1/4}\text{O}_3$ ceramics and assessment of the possibility of atomic ordering // *Mater. Sci. Eng. B*. 2023. V. 292. P. 116454.
108. Sheptun I.G., Lisnevskaya I.V., Reshetnikova E.A., Grapenko O.Yu., Kulikova E.S., Seregin A.Yu., Shuvaeva V.A., Ter-Oganessian N.V. Problems of Synthesis and Ordering of the Medium-Entropy Perovskite $\text{PbSc}_{1/4}\text{In}_{1/4}\text{Nb}_{1/4}\text{Ta}_{1/4}\text{O}_3$ // *Journal of Solid State Chemistry*. 2026. Vol. 355. P. 125767.
109. Bokov A. A., Ye Z. Phenomenological description of dielectric permittivity peak in relaxor ferroelectrics // *Solid State Communications*. 2000. Vol. 116. P. 105–108.
110. Chu F., Setter N., Tagantsev A. K. The spontaneous relaxor-ferroelectric transition of $\text{Pb}(\text{Sc}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$ // *Journal of Applied Physics*. 1993. Vol. 74. P. 5129–5134.
111. Perrin C., Menguy N., Bidault O., Zahra C. Y., Zahra A.-M., Caranoni C., Hilczer B., Stepanov A. Influence of B-site chemical ordering on the dielectric response of the $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ relaxor // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2001. Vol. 13. P. 10231–10242.
112. Uma S., Kodialam S., Yokochi A., Khosrovani N., Subramanian M. A., Sleight A. W. Structure and properties of $\text{Ti}_2\text{Nb}_2\text{O}_{6+x}$ phases with the pyrochlore structure // *Journal of Solid State Chemistry*. 2000. Vol. 155, no. 1. P. 225–228.
113. Aamlid S. S., Oudah M., Rottler J., Hallas A. M. Understanding the role of entropy in high entropy oxides // *Journal of the American Chemical Society*. 2023. Vol. 145. P. 5991–6006.
114. Cowley R. A., Gvasaliya S. N., Lushnikov S. G., Roessli B., Rotaru G. M. Relaxing with relaxors: a review of relaxor ferroelectrics // *Advances in Physics*. 2011. Vol. 60. P. 229–327.

115. Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Crystallographica A*. 1976. Vol. 32. P. 751–767.
116. Santos I. A., Eiras J. A. Phenomenological description of the diffuse phase transition in ferroelectrics // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2001. Vol. 13. P. 11733–11740.
117. Sakhnenko V. P., Ter-Oganessian N. V. Atomic ordering and ferroelectricity // *Ferroelectrics*. 2005. Vol. 314. P. 1–6.
118. Sheptun I. G., Smotrakov V. G., Lisnevskaya I. V., Grapenko O. Y., Zabolotnyi A. A., Kulikova E. S., Shuvaeva V. A., Ter-Oganessian N. V. Targeting a medium-entropy perovskite: single-crystal growth and phase competition in the $\text{PbSc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ – $\text{PbIn}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ – $\text{PbIn}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ – $\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ system // *Journal of Solid State Chemistry*. 2025. Vol. 351. P. 125565.
119. Chu F., Reaney I. M., Setter N. Spontaneous (zero-field) relaxor-to-ferroelectric phase transition in disordered $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ // *Journal of Applied Physics*. 1995. Vol. 77. P. 1671–1676.
120. Perrin C., Menguy N., Suard E., Muller C., Caranoni C., Stepanov A. Neutron diffraction study of the relaxor-ferroelectric phase transition in disordered $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2000. Vol. 12. P. 7523–7537.
121. Groves P. Low-temperature studies of ferroelectric lead scandium tantalate // *Journal of Physics C: Solid State Physics*. 1985. Vol. 18. P. L1073–L1078.
122. Ohwada K., Tomita Y. 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 // *Journal of the Physical Society of Japan*. 2010. Vol. 79. P. 011012.
123. Bokov A. A., Rayevsky I. P. Compositional ordering in ferroelectrics with diffuse phase transition // *Ferroelectrics*. 1989. Vol. 90. P. 125–133.
124. Waqar M., Wu H., Chen J., Yao K., Wang J. Evolution from lead-based to lead-free piezoelectrics: engineering of lattices, domains, boundaries, and defects leading to giant response // *Advanced Materials*. 2022. Vol. 34. P. e2106845.

125. Motseyko A. V., Ter Oganessian N. V. On the atomic ordering in the B sublattice of high entropy perovskites // *Journal of Alloys and Compounds*. 2024. Vol. 976. P. 172945.
126. Ohwada K., Hirota K., Terauchi H., Fukuda T., Tsutsui S., Baron A. Q. R., Mizuki J., Ohwa H., Yasuda N. 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 // *Physical Review B*. 2008. Vol. 77. P. 094136.
127. Sakhnenko V. P., Ter Oganessian N. V. Ferroelectric and ferroelastic phase states of crystals caused by atomic ordering // *Crystallography Reports*. 2003. Vol. 48. P. 443–447.
128. King G., Woodward P. M. Cation ordering in perovskites // *Journal of Materials Chemistry*. 2010. Vol. 20, no. 28. P. 5785–5796.
129. Isupov V. A. Ferroelectric and antiferroelectric perovskites $\text{PbB}'_{0.5}\text{B}''_{0.5}\text{O}_3$ // *Ferroelectrics*. 2003. Vol. 289, no. 1. P. 131–195.
130. Vasala S., Karppinen M. $\text{A}_2\text{B}'\text{B}''\text{O}_6$ perovskites: a review // *Progress in Solid State Chemistry*. 2015. Vol. 43. P. 1–36.
131. Dippo O. F., Vecchio K. S. A universal configurational entropy metric for high entropy materials // *Scripta Materialia*. 2021. Vol. 201. P. 113974.
132. Williamson G. K., Hall W. H. X ray line broadening from fcc aluminium and wolfram // *Acta Metallurgica*. 1953. Vol. 1. P. 22–31.

Приложение А. Список публикаций автора по теме диссертации

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

A1. New medium-entropy perovskite $\text{PbSc}_{1/4}\text{Fe}_{1/4}\text{Nb}_{1/4}\text{Ta}_{1/4}\text{O}_3$ with unusual cation ordering / I. G. Sheptun, O. Yu. Grapenko, F. I. Muntсыгова [et al.] // *Ceramics International*. – 2025. – Vol. 51, № 29(C). – P. 61692-61700. – DOI 10.1016/j.ceramint.2025.10.366. – EDN NUXQNE. K1.

A2. Investigation of the Local Atomic Structure of Ordered Medium-entropy Perovskite $\text{PbSc}_{1/4}\text{Fe}_{1/4}\text{Nb}_{1/4}\text{Ta}_{1/4}\text{O}_3$ by Mössbauer and XAFS Spectroscopy / O. Y. Grapenko, I. G. Sheptun, A. A. Zabolotnyi [et al.] // *Crystallography Reports*. – 2026. – Vol. 71, No. 3. – P. 409-419. – DOI 10.1134/S1063774526600110. – EDN СТВРТQ. [Русскоязычная версия: Исследование локальной атомной структуры упорядоченного среднеэнтропийного перовскита $\text{PbSc}_{1/4}\text{Fe}_{1/4}\text{Nb}_{1/4}\text{Ta}_{1/4}\text{O}_3$ методами мессбауэровской и XAFS-спектроскопии / О. Ю. Грапенко, И. Г. Шептун, А. А. Заболотный [и др.] // *Кристаллография*. – 2026. – Т. 71, № 3. – С. 555-568. – DOI 10.7868/S3034551026030082. – EDN BLGPNW – URL: <https://journals.rcsi.science/0023-4761/article/view/439242> (дата обращения 01.10.2026)]. K2.

A3. High-entropy $\text{PbSc}_{1/5}\text{M}_{1/5}\text{Nb}_{1/5}\text{Ta}_{1/5}\text{Ti}_{1/5}\text{O}_3$ ($M = \text{In}, \text{Fe}$) perovskites: Tripled superstructure and an $R3m$ transition / O. Yu. Grapenko, I. G. Sheptun, F. I. Muntсыгова [et al.] // *Materials Science and Engineering: B*. – 2026. – Vol. 330. – P. 119517. – DOI 10.1016/j.mseb.2026.119517. – EDN PIQROY. K1.

Публикации в сборниках трудов конференций

A4. Структура и диэлектрические свойства энтропийно-стабилизированного сложного оксида $\text{PbSc}_{1/4}\text{Fe}_{1/4}\text{Nb}_{1/4}\text{Ta}_{1/4}\text{O}_3$ / И. Г. Шептун, Ф. И. Мунцыгова, О. Ю. Грапенко [и др.] // *Наука юга России: достижения и перспективы : XXI Всероссийская ежегодная молодежная научная конференция с международным участием, г. Ростов-на-Дону, 14–25 апреля 2025 г. : тезисы докладов* / Федеральный исследовательский центр, Южный научный центр Российской академии наук : редколлегия: академик РАН Г. Г. Матишов (гл. ред.)

[и др.]. – Ростов-на-Дону: ЮНЦ РАН, 2025. – С. 256. – Режим доступа: [XXI Молодежная конференция 2025 Сборник.pdf](#) (дата обращения 15.08.2026)

А5. Исследование локальной атомной структуры многокомпонентного перовскита $\text{PbSc}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}\text{Nb}_{0.25}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_3$ методами Мессбауэровской и XAFS спектроскопии / И. Г. Шептун, А. А. Заболотный, О. Ю. Грапенко [и др.] // 11(16) Международный семинар по физике сегнетоэластиков : материалы 11(16) международного семинара (г. Воронеж, 15-19 сентября 2025 г.) / Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный технический университет». – Воронеж: ВГТУ, 2025. – С. 60-61. – Режим доступа: [ISFP-11\(16\).pdf](#) (дата обращения 15.08.2026).

А6. Шептун, И. Г. Новый среднеэнтропийный перовскит $\text{PbSc}_{1/4}\text{Fe}_{1/4}\text{Nb}_{1/4}\text{Ta}_{1/4}\text{O}_3$ с необычным упорядочением катионов / И. Г. Шептун, О. Ю. Грапенко, Ф. И. Мунцыгова [и др.] // XXIV Всероссийская школа-конференция молодых учёных «Актуальные проблемы неорганической химии: 150 лет неорганической химии в Московском университете», проводится при спонсорской поддержке О.В. Мельникова, ООО «С-Инновации», ООО «БАСФ», ООО ТД «ХИММЕД», ООО «Рустор», ООО «СервисЛаб», АО «Спектроскопические системы» при технической поддержке компании MESOL, Красновидово, 14-16 ноября 2025 г. : сборник трудов / Химический факультет МГУ имени М. В. Ломоносова, Факультет наук о материалах МГУ имени М. В. Ломоносова, Научный совет по неорганической химии РАН. – [Москва], 2025. – С. 187-188. – Режим доступа: [APINCH-2025](#) (дата обращения 15.08.2026).

А7. Грапенко, О. Ю. Высокоэнтропийные перовскиты PSMNTT ($M = \text{In}, \text{Fe}$): тройная сверхструктура и переход $R3m$ / О. Ю. Грапенко, И. Г. Шептун, Н. В. Тер-Оганесян // X Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых “Химические проблемы современности”, г. Донецк, 19-21 мая 2026 г. : сборник материалов конференции : электронное издание / Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

«Донецкий государственный университет» ; редакционная коллегия: С. Г. Бахтин (ответственный редактор) [и др.]. – Донецк: ФГБОУ ВО«ДонГУ», 2026. – С. 91-94. – Режим доступа: <https://elibrary.ru/ihpdum> (дата обращения: 01.10.2026) – Для авторизованных пользователей. – EDN IHPDUM.

А8. Шептун, И. Г. От средне- к высокоэнтروпийным свинцовым перовскитам PFINT и PFINTT: структура и диэлектрические свойства / И. Г. Шептун, О. Ю. Грапенко, Н. В. Тер-Оганесян // X Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Химические проблемы современности", г. Донецк, 19-21 мая 2026 г. : сборник материалов конференции : электронное издание / Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Донецкий государственный университет» ; редакционная коллегия: С. Г. Бахтин (ответственный редактор) [и др.]. – Донецк : ФГБОУ ВО«ДонГУ», 2026. – С. 123-12. – Режим доступа <https://elibrary.ru/doeznr> (дата обращения: 01.10.2026) – Для авторизованных пользователей. – EDN DOEZNR.

Иные публикации

А9. Синтез, структура и диэлектрические свойства новых высокоэнтропийных перовскитов $\text{PbSc}_{1/5}\text{In}_{1/5}\text{Nb}_{1/5}\text{Ta}_{1/5}\text{Zr}_{1/5}\text{O}_3$ и $\text{PbSc}_{1/7}\text{In}_{1/7}\text{Nb}_{1/7}\text{Ta}_{1/7}\text{Ti}_{1/7}\text{Zr}_{1/7}\text{Sn}_{1/7}\text{O}_3$ / Н. Б. Дармаева, И. Г. Шептун, О. Ю. Грапенко [и др.] // Неорганические материалы. – 2026. – Т. 62, № 3-4. – С. 376-384. – DOI 10.7868/S3034558826030084. – EDN WFCPCP. – URL: <https://journals.rcsi.science/0002-337X/article/view/428300> (дата обращения 01.10.2026). K1.

А10. Влияние конфигурационной энтропии на релаксационное поведение многокомпонентных перовскитов $\text{PbSc}_{1/5}\text{In}_{1/5}\text{Nb}_{1/5}\text{Ta}_{1/5}\text{Zr}_{1/5}\text{O}_3$ и $\text{PbSc}_{1/7}\text{In}_{1/7}\text{Nb}_{1/7}\text{Ta}_{1/7}\text{Ti}_{1/7}\text{Zr}_{1/7}\text{Sn}_{1/7}\text{O}_3$ / О. Ю. Грапенко, И. Г. Шептун, А. А. Заболотный [и др.] // Журнал структурной химии. – 2026. – Т. 67, № 9. – С. 171362. – DOI 10.26902/JSC_id171362. – EDN NMTQVW. [Переводная версия: Effect of the Configurational Entropy on the Relaxation Behavior of Multicomponent Perovskites:

$\text{PbSc}_{1/5}\text{In}_{1/5}\text{Nb}_{1/5}\text{Ta}_{1/5}\text{Zr}_{1/5}\text{O}_3$ and $\text{PbSc}_{1/7}\text{In}_{1/7}\text{Nb}_{1/7}\text{Ta}_{1/7}\text{Ti}_{1/7}\text{Zr}_{1/7}\text{Sn}_{1/7}\text{O}_3$ / Grapenko O. Y., Sheptun I. G., Zabolotnyi A. A. [et al.] // Journal of Structural Chemistry. – 2026. – Vol. 67, No 9. – P. 1966-1977. – DOI 10.1134/S0022476626090088. – URL: <https://doi.org/10.1134/S0022476626090088> (data accessed 01.10.2026)]. K1.

Приложение Б. Список сокращений и условных обозначений

PSFNT – $\text{PbSc}_{1/4}\text{Fe}_{1/4}\text{Nb}_{1/4}\text{Ta}_{1/4}\text{O}_3$,

PFINT – $\text{PbFe}_{1/4}\text{In}_{1/4}\text{Nb}_{1/4}\text{Ta}_{1/4}\text{O}_3$,

PFINTT – $\text{PbFe}_{1/5}\text{In}_{1/5}\text{Nb}_{1/5}\text{Ta}_{1/5}\text{Ti}_{1/5}\text{O}_3$,

PSFNTT – $\text{PbSc}_{1/5}\text{Fe}_{1/5}\text{Nb}_{1/5}\text{Ta}_{1/5}\text{Ti}_{1/5}\text{O}_3$,

PSINTT – $\text{PbSc}_{1/5}\text{In}_{1/5}\text{Nb}_{1/5}\text{Ta}_{1/5}\text{Ti}_{1/5}\text{O}_3$,

PSINTZ – $\text{PbSc}_{1/5}\text{In}_{1/5}\text{Nb}_{1/5}\text{Ta}_{1/5}\text{Zr}_{1/5}\text{O}_3$,

PSINTTZS – $\text{PbSc}_{1/7}\text{In}_{1/7}\text{Nb}_{1/7}\text{Ta}_{1/7}\text{Ti}_{1/7}\text{Zr}_{1/7}\text{Sn}_{1/7}\text{O}_3$

LEP – низкоэнтропийный материал,

MEP – среднеэнтропийный материал,

HEP – высокоэнтропийный материал,

PST – $\text{PbSc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$,

СЭ – сегнетоэлектрическое состояние,

ПЭ – параэлектрическое состояние,

PSN – $\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$,

PFN – $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$,

PFT – $\text{PbFe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$,

PIT – $\text{PbIn}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$,

PIN – $\text{PbIn}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$,

АСЭ – антисегнетоэлектрическое состояние,

PT – PbTiO_3 ,

PZT – $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$,

PMN–PT – $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{--PbTiO}_3$,

PZN–PT – $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{--PbTiO}_3$,

MPB – морфотропная фазовая граница,

PZ – PbZrO_3 ,

PLZS – $(\text{Pb},\text{La})(\text{Zr},\text{Sn})\text{O}_3$,

PLZST – $(\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02})(\text{Zr},\text{Sn},\text{Ti})\text{O}_3$

СТ – сегнетоэлектрические тетрагональная фаза,

СР – сегнетоэлектрические ромбоэдрическая фаза,

АТ – антисегнетоэлектрические тетрагональная фаза,

АО – антисегнетоэлектрические орторомбическая фаза,

РФЛА – рентгенофлуоресцентный анализ,

WT – инфракрасно-преобразования

КЧ – координационное число,

LNT – $\text{LiNb}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$,

МФП – модули фурье-преобразований