

Грапенко Ольга Юрьевна

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

Специальность 1.3.8. Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Ростов-на-Дону 2026

Работа выполнена в отделе рентгеновской и электронной спектроскопии Научно-исследовательского института физики федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южный федеральный университет» (ЮФУ).

Научный руководитель: доктор физико-математических наук
Власенко Валерий Григорьевич
(Южный федеральный университет, Научно-исследовательский институт физики, отдел рентгеновской и электронной спектроскопии, главный научный сотрудник)

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор
Коротков Леонид Николаевич
(Воронежский государственный технический университет, кафедра твердотельной электроники имени В. Г. Колесникова, профессор)

доктор физико-математических наук
Лушников Сергей Германович
(Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, заведующий лабораторией физики сегнетоэлектричества и магнетизма, главный научный сотрудник)

Защита диссертации состоится **24 декабря 2026** года в **15.00** часов на заседании диссертационного совета **ЮФУ801.01.20** по физико-математическим наукам (специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния и 1.3.20. Кристаллография, физика кристаллов) при НИИ физики ЮФУ по адресу: г. Ростов-на-Дону, пр-т Стачки, 194, НИИ физики ЮФУ, ауд. 411.

С диссертацией можно ознакомиться в Зональной научной библиотеке имени Ю. А. Жданова Южного федерального университета по адресу: г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 21 Ж и на сайте <https://hub.sfedu.ru/diss/show/1357384/>.

Автореферат разослан _____ ноября 2026 года

Отзыв (с указанием ФИО (полностью), учёной степени со специальностью, звания, организации, её подразделения, должности, адреса, телефона, e-mail, дата отзыва) с заверенной подписью рецензента и печатью учреждения просим направлять в 2-х экз. учёному секретарю диссертационного совета ЮФУ801.01.20 при НИИ физики ЮФУ Рудской А. Г. по адресу: 344090, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194, НИИ физики ЮФУ, а также в формате .pdf – на e-mail: agrudskaya@sfedu.ru.

Учёный секретарь диссертационного совета ЮФУ801.01.20

при НИИ физики ЮФУ _____ Рудская Анжела Григорьевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 высокоэнтروпийных 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 $(1-x)\text{PbSc}_{1/4}M_{1/4}\text{Nb}_{1/4}\text{Ta}_{1/4}\text{O}_3 - x\text{PbTiO}_3$ ($M=\text{Fe}, \text{In}$) 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 глубокую признательность научному руководителю д.ф.-м.н. В.Г. Власенко за руководство работой и поддержку на всех этапах исследования. Автор благодарит д.ф.-м.н. Н.В. Тер-Оганесяна и д.х.н. И.В. Лисневскую за ценные рекомендации, консультации и обсуждение результатов работы. Также выражается благодарность И.Г. Шептуну, А.А. Заболотному, Е.С. Куликовой, Е.В. Храмову и А.Ю. Серегину за помощь в проведении экспериментов и научные обсуждения. Автор признателен Курчатовскому комплексу синхротронно-нейтронных исследований НИЦ «Курчатовский институт» за предоставленное пучковое время.

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, двух приложений, изложенных на 123 страницах, включая 8 таблиц и 23 рисунка. В конце диссертации приведён список публикаций автора, отмеченный литерой «А».

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** дано обоснование актуальности темы исследования, указаны цель и задачи работы, сформулированы научная новизна, теоретическая и практическая значимость результатов работы, приведены положения, выносимые на защиту, а также сведения об апробации, объеме и структуре диссертационной работы.

В **первом разделе** приведён обзор литературных данных по теме диссертации. Сделан подробный анализ современных представлений о средне-, высокоэнтропийных и многокомпонентных перовскитах, включая данные о влиянии катионного беспорядка, локальной структуры и дефектов на релаксорные, диэлектрические и энерго-накопительные свойства свинецсодержащих керамических материалов.

Во **втором разделе** представлены объекты исследования – многокомпонентные свинец-содержащие перовскитные керамики, описаны методика их твёрдофазного синтеза и экспериментальные методы исследования. В работе применялись: порошковая рентгеновская дифракция на лабораторных установках и на синхротронной станции «РСА/Белок» НИЦ «Курчатовский институт», сканирующая электронная микроскопия с энергодисперсионным анализом, рентгенфлуоресцентный анализ, диэлектрическая спектроскопия, мёссбауэровская спектроскопия и рентгеновская спектроскопия поглощения.

В **третьем разделе** представлены результаты исследования кристаллической и локальной атомной структуры среднеэнтропийного перовскита $\text{PbSc}_{1/4}\text{Fe}_{1/4}\text{Nb}_{1/4}\text{Ta}_{1/4}\text{O}_3$ (PSFNT) демонстрирующего локальное катионное упорядочение типа 1:2. Методом порошковой рентгеновской дифракции установлено (рисунок 1), что при комнатной температуре PSFNT имеет кубическую структуру (пр. гр. $Pm\bar{3}m$, $a = 4.0466(1)$ Å). На дифрактограмме обнаружены

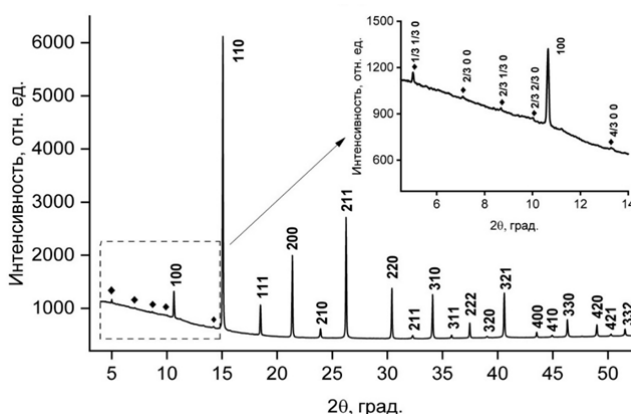


Рисунок 1 – Дифрактограмма порошка PSFNT при комнатной температуре, на вставке – область ближних углов; символом ◆ обозначены сверхструктурные рефлексы.

слабые сверхструктурные рефлексы, свидетельствующие о наличии локальных областей с упорядочением 1:2 в *B*-подрешётке внутри статистически разупорядоченной матрицы. Результаты рентгенофлуоресцентного анализа показали близкое к эквимольному содержание *B*-катионов при заметном дефиците свинца ($\text{Pb}_{0.836}$), что указывает на наличие зарядово-компенсирующих дефектов в структуре.

Для объяснения природы локального упорядочения проведены исследования PSFNT методом ^{57}Fe Мёссбауэровской спектроскопии. Установлено наличие в спектре трёх парамагнитных дублетов (рисунок 2 и таблица 1), соответствующих двум типам локального окружения ионов Fe^{3+} : октаэдрическому FeO_6 и координационно-дефицитному FeO_5 . Среднее координационное число железа составляет 5.44, что свидетельствует о присутствии кислородных вакансий и локальной дефектной неоднородности.

Для определения деталей локальной атомной структуры и распределения катионов в PSFNT использован метод рентгеновской спектроскопии поглощения на Fe *K*-, Nb *K*-, Ta *L*₃- и Pb *L*₃-краях. Анализ XANES (рисунок 3) показал, что железо, ниобий, тантал и свинец находятся в валентных состояниях Fe^{3+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} и Pb^{2+} ,

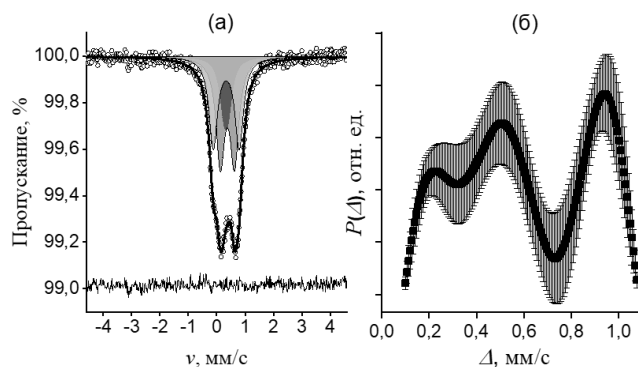


Рисунок 2 – Мёссбауэровский спектр порошка PSFNT при 298 К (а). Интерпретация спектра с помощью функции распределения квадрупольного расщепления $P(\Delta)$ (б).

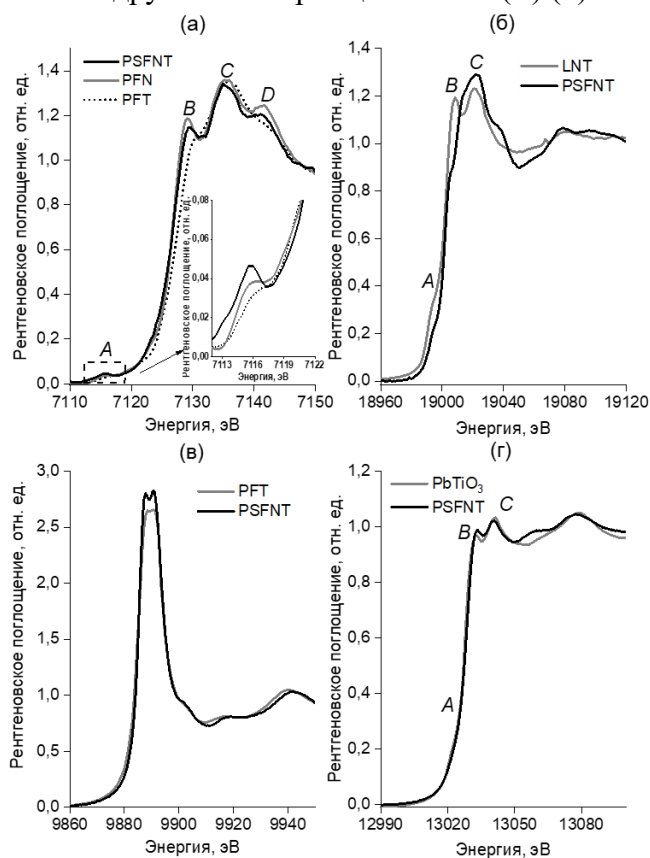


Рисунок 3 – Нормированные спектры XANES поглощения: а – *K*-края Fe PFT, PFN и PSFNT; б – *K*-края Nb $\text{LiNb}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ и PSFNT; в – *L*₃-края Ta PFT и PSFNT; г – *L*₃-края Pb PbTiO_3 и PSFNT.

соответственно. Установлено, что локальное окружение Fe^{3+} характеризуется пониженной симметрией и значительными статическими искажениями, связанными с химическим беспорядком и дефектами кислородной подрешётки. Это проявляется в увеличении интенсивности предкраевого пика и изменении формы спектра по сравнению со стандартными соединениями $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ (PFN) и $\text{PbFe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ (PFT) (рисунок 3а).

Таблица 1 – Параметры мёссбауэровского спектра на ядрах ^{57}Fe порошка PSFNT при комнатной температуре, где δ – изомерный сдвиг, Δ – квадрупольное расщепление парамагнитных компонент, Γ – ширина линии, A – площадь компоненты.

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

В отличие от железа, ионы Nb^{5+} и Ta^{5+} занимают сравнительно слабо искажённые октаэдрические позиции, что подтверждается формой XANES и низкой интенсивностью предкраевых особенностей (рисунок 3б,в). Анализ Pb L_3 -края показал (рисунок 3г), что ионы Pb^{2+} сохраняют положение, близкое к centrosymmetric в A -подрешётке, без выраженных сегнетоэлектрических смещений. Полученные результаты свидетельствуют о локально-неоднородной структуре PSFNT, в которой значительные искажения локализованы преимущественно в окружении Fe^{3+} , тогда как октаэдры NbO_6 и TaO_6 остаются практически не искажёнными.

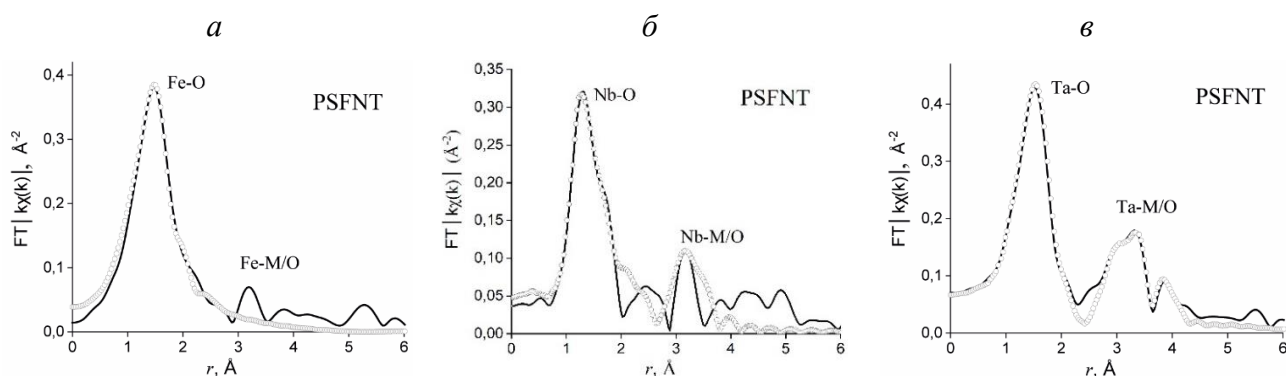


Рисунок 4 – МФП EXAFS-спектров K -края Fe (а), K -края Nb (б), L_3 -края Ta (в) PSFNT: сплошная линия – эксперимент, пустые кружки – теория.

Количественные характеристики локального атомного окружения катионов в PSFNT определены из анализа EXAFS исследованных краев поглощения (рисунок

4, таблица 2). Анализ EXAFS Fe K -края показал уменьшение эффективного координационного числа железа до ~ 5.5 по сравнению с октаэдрическим окружением в эталонном соединении PFN (рисунок 4а), что свидетельствует о наличии кислородных вакансий и сильного локального структурного беспорядка. WT-анализ EXAFS выявил изменение состава второй координационной сферы в PSFNT по сравнению с PFN, связанное с присутствием более лёгких катионов Sc^{3+} . Полученные результаты хорошо согласуются с данными мёссбауэровской спектроскопии, подтверждающими существование FeO_5 -полиэдров.

Анализ EXAFS-спектров Nb K - и Ta L_3 -краёв (рисунок 4б,в и таблица 2) показал, что ионы Nb^{5+} и Ta^{5+} занимают сравнительно слабо искажённые октаэдрические позиции, тогда как локальная неоднородность преимущественно связана с окружением Fe^{3+} .

Таблица 2 – Параметры локального атомного окружения Fe, Nb, Ta, полученные из моделирования спектров EXAFS для PSFNT и соединений-стандартов PFN, LNT, PFT, где 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.

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

Совокупность экспериментальных данных позволяет интерпретировать локальное катионное упорядочение типа 1:2 в B -подрешётке PSFNT как следствие формирования наноразмерных областей, обогащённых либо B^{3+} - либо B^{5+} -катионами наноразмерных областях, зарядовая компенсация которых обеспечивается образованием вакансий свинца либо кислорода. Таким образом, установлено, что

среднеэнтропийный перовскит PSFNT представляет собой локально неоднородную кристаллическую структуру с наномасштабным катионным упорядочением типа 1:2. Зарядовая компенсация областей, обогащённых трёх- и пятивалентными катионами, осуществляется за счёт вакансий свинца и кислорода, что согласуется с проявлением релаксорных свойств в данном составе.

В четвёртом разделе показаны результаты исследования структура и диэлектрические свойства среднеэнтропийного PFINT и высокоэнтропийного PFINTT перовскитов. СЭМ-анализ показал формирование плотной поликристаллической микроструктуры с размером зёрен порядка 1 мкм для обеих керамик, при этом введение Ti^{4+} в PFINT приводит к уменьшению среднего размера зёрен и повышению степени уплотнения для PFINTT.

Рентгеноструктурный анализ показал (рисунок 5), что при комнатной температуре среднеэнтропийный PFINT кристаллизуется в кубической перовскитной структуре $Pm\bar{3}m$ с примесной пирохлорной фазой (~16%), сохраняющейся и после дополнительной термообработки, тогда как высокоэнтропийный PFINTT представляет собой однофазный тетрагонально-искажённый перовскит $P4mm$ с параметрами $a = 4.0289 \text{ \AA}$, $c = 4.0567 \text{ \AA}$ и $c/a = 1.0069$. Установлено, что введение Ti^{4+} и рост конфигурационной энтропии (от $S_{conf} = 1.38R$ для PFINT до $1.61R$ для PFINTT) способствуют стабилизации однофазной перовскитной структуры и понижению её симметрии.

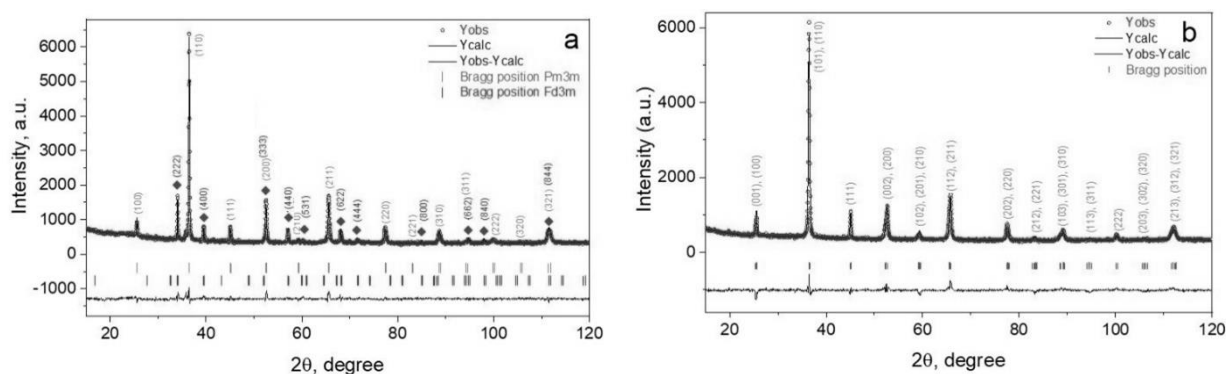


Рисунок 5 – Рентгенограммы порошков (Y_{obs}) PFINT (a) и PFINTT (b) и уточнение по методу Ритвельда (Y_{calc}). Линия ($Y_{obs}-Y_{calc}$) показывает разницу между наблюдаемой и модельной интенсивностями. Вертикальные линии – брэгговские отражения. Символом (◆) обозначена примесная фаза.

Из результатов диэлектрических измерений установлено, что PFINT обладает релаксорным откликом с частотно-зависимым максимумом диэлектрической

проницаемости при $T_m \approx 325\text{--}339\text{ K}$, температурой Бёрнса $T_B \approx 459\text{ K}$ и параметром диффузности $\gamma \approx 1.88$ (определёнными, соответственно, по отклонению от закона Кюри–Вейсса и из модифицированной формы закона Кюри–Вейсса), тогда как для PFINTT максимум ε' смещается в область более высоких температур ($T_m \approx 440\text{--}455\text{ K}$), сопровождается выраженным температурным гистерезисом в интервале $250\text{--}450\text{ K}$ и более высокой степенью диффузности ($\gamma \approx 1.92$) (рисунок 6). Таким образом, введение Ti^{4+} в PFINT приводит к увеличению T_m , T_B (до $\sim 598\text{ K}$) и T_{cw} (до $\sim 504\text{ K}$), и увеличению параметра диффузности γ с 1.88 до 1.92.

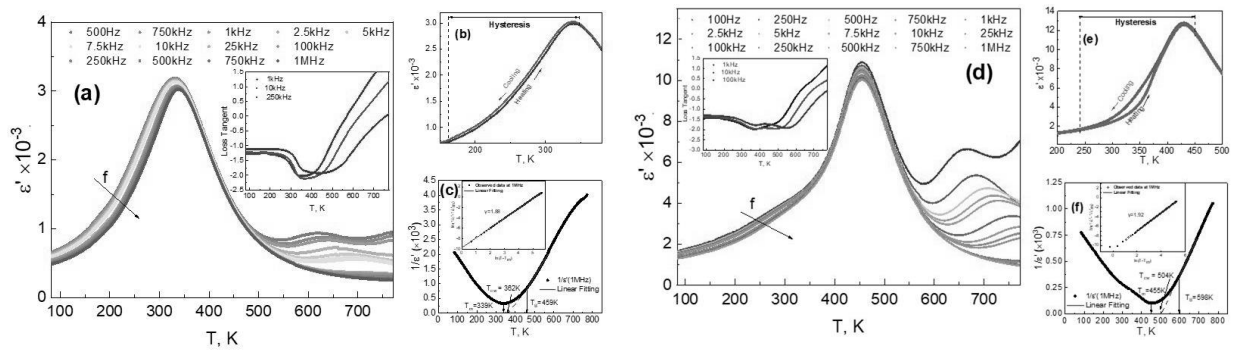


Рисунок 6 Действительная часть диэлектрической проницаемости $\varepsilon'(T)$ PFINT (a) и PFINTT (d). На вставках к (a) и (d) приведены $\text{tg}\delta(T)$. $\varepsilon'(T)$ при нагреве и охлаждении на частоте 1 МГц для PFINT (b) и PFINTT (e). Обратная диэлектрическая проницаемость $1/\varepsilon'(T)$ на частоте 1 МГц для PFINT (c) и PFINTT (f). На вставках к (c) и (f) приведена аппроксимация модифицированным законом Кюри–Вейсса.

Одновременно в соединении PFINTT возникает тетрагональное искажение, связанное с близостью к морфотропной фазовой границе псевдо-двойной системы PFINT-PT. Наблюдаемое понижение симметрии при комнатной температуре свидетельствует о стабилизации сегнетоэлектрического состояния в высокоэнтропийном составе PFINTT.

Таким образом, увеличение конфигурационной энтропии и введение Ti^{4+} в PFINT способствуют стабилизации однофазной тетрагонально-искажённой перовскитной структуры, изменению диэлектрического отклика и формированию состояния, близкого к морфотропной фазовой границе. Поскольку PFINTT может быть представлен как псевдобинарный твёрдый раствор $(1-x)\text{PFINT}-x\text{PbTiO}_3$ при $x = 0.2$, наблюдаемое тетрагональное искажение $c/a = 1.0069$ указывает на существование морфотропной фазовой границы между кубической и тетрагональной фазами вблизи $x < 0.2$.

В пятой разделе исследованы высокоэнтропийные перовскиты PSINTT и PSFNTT. Из СЭМ- и ЭДС-анализа обнаружено, что керамики PSINTT и PSFNTT обладают плотной мелкозернистой однородной микроструктурой и близким к эквивалентному распределению В-катионов при умеренном дефиците свинца, что подтверждает формирование высокоэнтропийной перовскитной структуры.

По данным синхротронных рентген-дифракционных исследований при комнатной температуре установлено, что керамики PSINTT и PSFNTT кристаллизуются в однофазной перовскитной структуре без примесных фаз и относятся к высокоэнтропийным системам ($S_{\text{conf}} = 1.609 R$), при этом в области малых углов обнаружены слабые сверхструктурные отражения, соответствующие утроению элементарной ячейки ($a_s = 3a = 12.201 \text{ \AA}$ для PSINTT и $a_s = 3a = 12.083 \text{ \AA}$ для PSFNTT), что указывает на сохранение локального катионного упорядочения в В-подрешётке (рисунок 7).

Рентгендифракционные исследования, выполненные в диапазоне температур 100–350 К, показали, что сверхструктурные отражения в PSINTT и

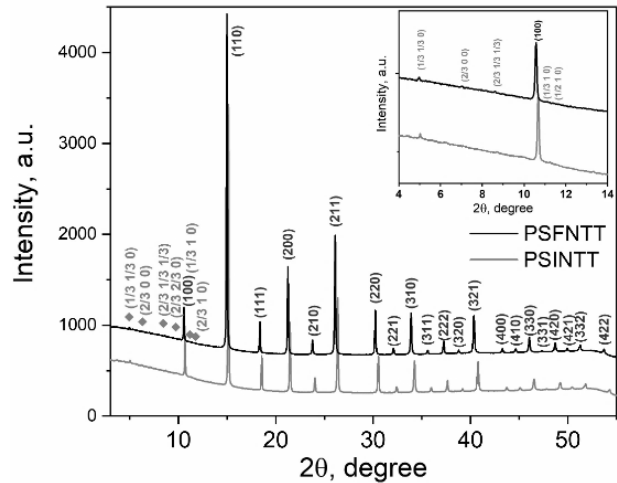


Рисунок 7 – Порошковые профили синхротронной дифракции керамик PSINTT (черный) и PSFNTT (серый), полученные при комнатной температуре. Индексы Миллера приведены относительно отражений простой кубической перовскитной структуры типа ABO_3 . Символом (◆) обозначены сверхструктурные отражения.

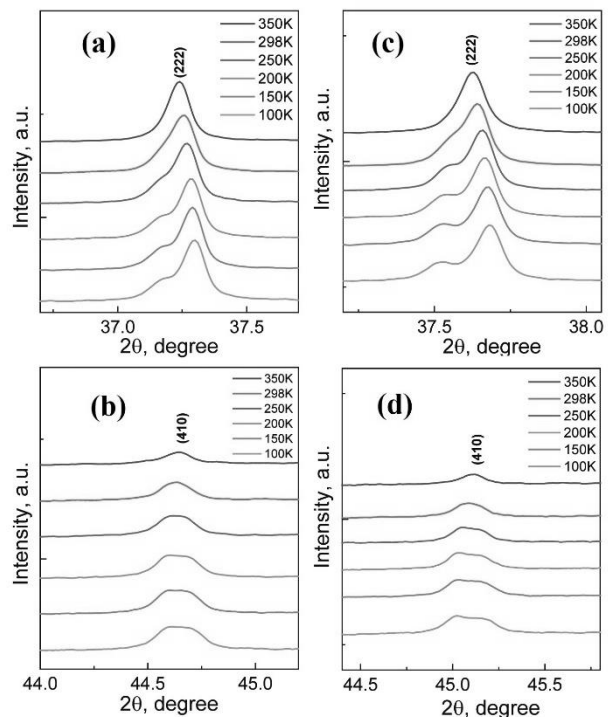


Рисунок 8 – Профили дифракционных пиков в температурном диапазоне 100–350 К, соответствующих отражениям (222) (а, с) и (410) (b, d) при различных температурах для PSINTT (а, b) и PSFNTT (с, d).

и PSFNTT (с, d).

PSFNTT сохраняются во всём исследованном интервале температур, тогда как расщепление рефлексов типа (222) и (410) при охлаждении свидетельствует о ромбоэдрическом искажении структуры и реализации фазового перехода с формированием ромбоэдрической фазы $R3m$ (рисунок 8). Для обоих образцов PSINTT и PSFNTT установлено, что уменьшение температуры сопровождается увеличением смещений атомов Pb и усилением ромбоэдрического искажения, тогда как сверхструктурные отражения связаны с локальным катионным упорядочением и не определяют понижение симметрии. Таким образом, локальное катионное упорядочение и ромбоэдрическое искажение в PSINTT и PSFNTT имеют различную физическую природу.

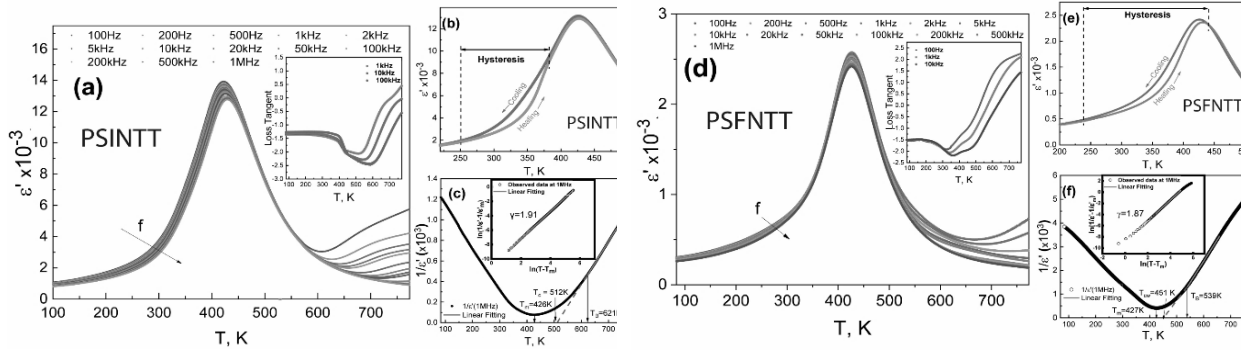


Рисунок 9 – Действительная часть диэлектрической проницаемости $\epsilon'(T)$ PSINTT (a) и PSFNTT (d). На вставках к (a) и (d) приведены зависимости $\tan\delta(T)$. $\epsilon'(T)$ при нагреве и охлаждении на частоте 1 МГц PSINTT (b) и PSFNTT (e). Обратная диэлектрическая проницаемость $1/\epsilon'(T)$ на частоте 1 МГц PSINTT (c) и PSFNTT (f). На вставках к (c) и (f) приведена аппроксимация модифицированным законом Кюри–Вейсса

Результаты диэлектрических измерений показали, что PSINTT проявляет релаксорные свойства, о чём свидетельствует частотная зависимость температуры размытого максимума диэлектрической проницаемости, тогда как PSFNTT характеризуется размытым максимумом диэлектрической проницаемости, температура которого практически не зависит от частоты (рисунок 9). Для обоих составов наблюдаются слабый температурный гистерезис диэлектрической проницаемости, отклонение обратной диэлектрической проницаемости от закона Кюри–Вейсса и высокие значения параметра диффузности γ , определённые при аппроксимации модифицированным законом Кюри–Вейсса ($\gamma = 1.91$ для PSINTT и $\gamma = 1.87$ для PSFNTT), близкие к значениям, характерным для классических релаксорных систем ($\gamma = 2$). Температуры Бёрнса составили $T_B \approx 621$ K для PSINTT и $T_B \approx 539$ K для PSFNTT. Установлено, что понижение температуры

сопровождается увеличением смещений атомов Pb и усилением ромбоэдрического искажения структуры, а температурная эволюция ромбоэдрического угла α хорошо описывается однокомпонентной феноменологической моделью фазового перехода первого рода, в которой электрическая поляризация $P_x = P_y = P_z = P$, пропорциональная $P \sim z$ полярному смещению z атомов Pb вдоль ромбоэдрической оси, является собственным параметром порядка, а сдвиговые компоненты тензора деформаций $U_{xy} = U_{yz} = U_{xz} = U \sim 90^\circ - \alpha$, описывающие ромбоэдрические искажения, индуцируются как несобственные. Разложение термодинамического потенциала до шестой степени по степеням z записывается в виде:

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

где $A = a(T - T_C)$, $a > 0$, b , κ и q – феноменологические коэффициенты, а T_C – температура, при которой коэффициент A меняет знак. Тогда

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

и результаты аппроксимации α при параметрах 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 $q = 10^{-12}$ показаны на рисунке 10.

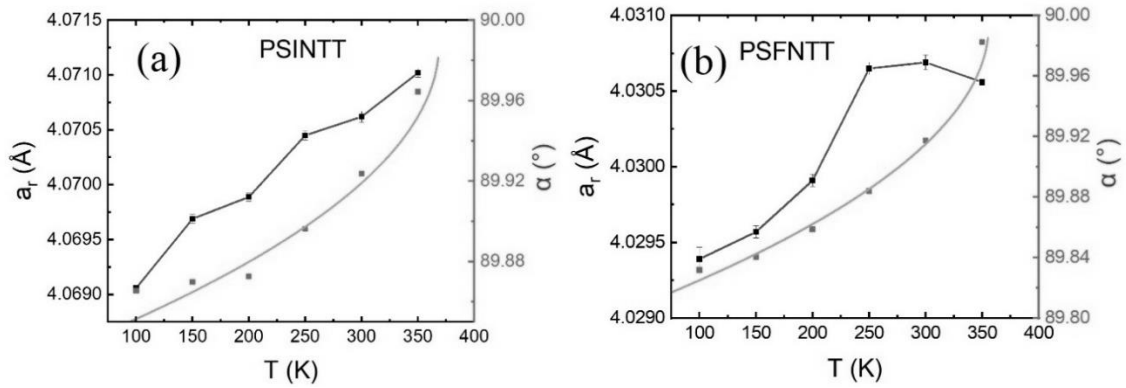


Рисунок 10 – Температурная зависимость ромбоэдрического параметра решётки и ромбоэдрического угла для PSINTT – (а) и PSFNTT – (б). Сплошная линия – аппроксимация ромбоэдрического угла при помощи феноменологической модели.

Обе высокоэнтропийные керамические соединения PSINTT и PSFNTT характеризуются размытыми максимумами диэлектрической проницаемости и слабым температурным гистерезисом диэлектрической проницаемости, что в совокупности с результатами структурных исследований и феноменологического анализа свидетельствует о реализации фазового перехода первого рода. Различия в

диэлектрическом отклике в этих соединениях обусловлены различной степенью локального структурного разупорядочения и величиной Pb-смещений. Более крупные катионы In^{3+} в составе PSINTT усиливают локальные искажения *B*-подрешётки и способствуют повышению неоднородности локальных смещений ионов Pb^{2+} , что согласуется с проявлением релаксорных свойств. Замещение In^{3+} на Fe^{3+} в PSFNTT уменьшает степень локального структурного разупорядочения, что согласуется с отсутствием выраженной частотной зависимости температуры максимума диэлектрической проницаемости.

Показано, что несмотря на высокую конфигурационную энтропию, обусловленную сильным химическим беспорядком, в PSINTT и PSFNTT сохраняются признаки локального катионного упорядочения, которые наряду с локальным структурным разупорядочением определяют особенности их диэлектрического поведения. Более выраженные смещения ионов Pb^{2+} и более высокая температура Бёрнса в PSINTT указывают на формирование динамических полярных нанобластей при более высоких температурах по сравнению с PSFNTT. Полученные результаты позволяют рассматривать системы $(1-x)\text{PSINT}-x\text{PbTiO}_3$ и $(1-x)\text{PSFNT}-x\text{PbTiO}_3$ как перспективные высокоэнтропийные аналоги классических морфотропных систем, в которых при $x > 0.2$ возможно формирование ромбоэдрически–тетрагональной морфотропной фазовой границы.

В **шестой разделе** представлены результаты исследования структуры и диэлектрических свойств новых высокоэнтропийных пяти- (PSINTZ) и семи-катионных (PSINTTZS) перовскитов. Согласно данным СЭМ, керамические соединения PSINTZ и PSINTTZS обладают мелкозернистой пористой микроструктурой. По сравнению с PSINTZ, керамика PSINTTZS характеризуется более выраженной морфологической неоднородностью и укрупнением зёрен, что согласуется с более сложным катионным составом *B*-подрешётки.

По данным рентген-дифракционных исследований (рисунок 11) при комнатной температуре установлено, что оба состава кристаллизуются в кубической структуре типа перовскита с пространственной группой $Pm\bar{3}m$, при этом PSINTZ является однофазным, тогда как PSINTTZS содержит небольшое количество примесной пироклорной фазы $\sim 4.6\%$. Признаков дальнего катионного упорядочения в *B*-подрешётке не обнаружено. Установлено, что увеличение числа

B -катионов приводит к уменьшению параметра элементарной ячейки от 4.107 до 4.082 Å и росту конфигурационной энтропии системы (от $S_{\text{conf}} = 1.609 R$ для PSINTZ до $S_{\text{conf}} = 1.946 R$ для PSINTTZS).

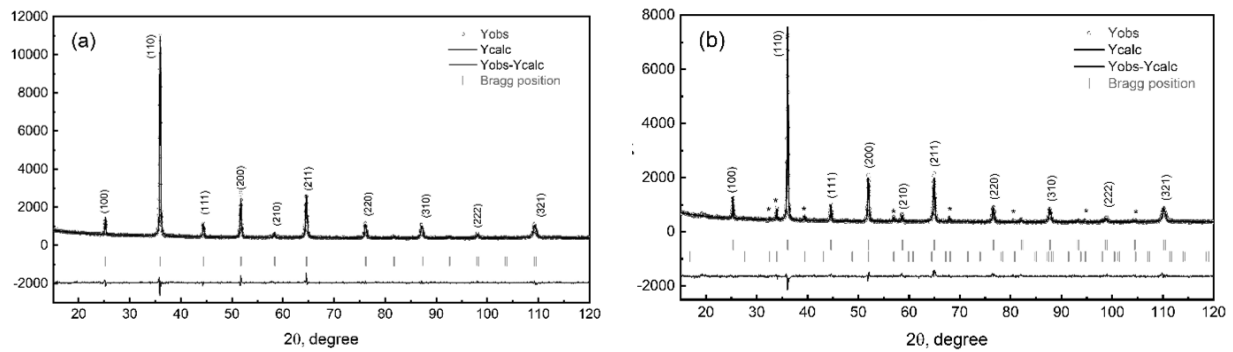


Рисунок 11 – Рентгенограммы порошков при комнатной температуре (Y_{obs}) PSINTZ (a) и PSINTTZS (b) и уточнение по методу Ритвельда (Y_{calc}). Линия ($Y_{\text{obs}} - Y_{\text{calc}}$) показывает разницу между наблюдаемой и модельной интенсивностями. Вертикальные линии – брэгговские отражения. Символом (*) обозначена примесная фаза со структурой типа пирохлора.

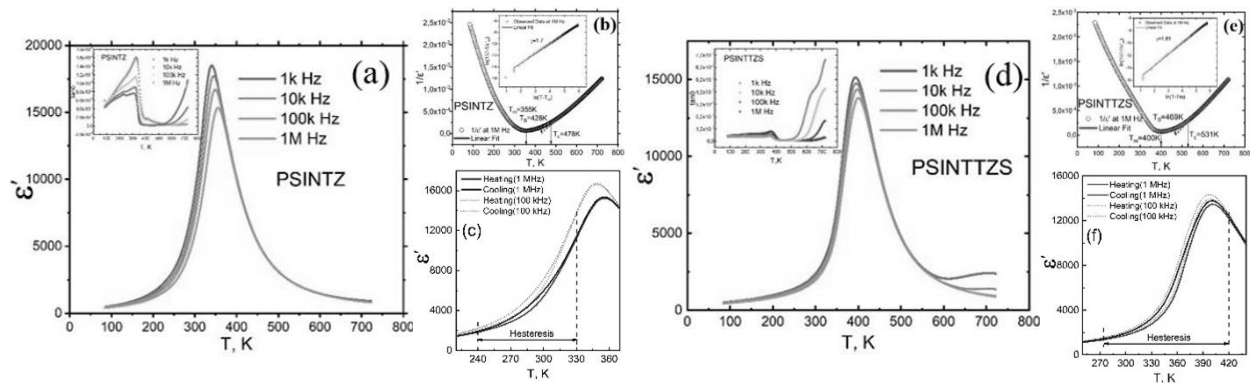


Рисунок 12 – Действительная часть диэлектрической проницаемости $\varepsilon'(T)$ PSINTZ (a) и PSINTTZS (d). На вставках к (a) и (d) приведены зависимости $\text{tg}\delta(T)$. Обратная диэлектрическая проницаемость $1/\varepsilon'(T)$ на частоте 1 МГц для PSINTZ (b) и PSINTTZS (e). На вставках к (b) и (e) приведены аппроксимация по модифицированному закону Кюри–Вейсса. $\varepsilon'(T)$ при нагреве и охлаждении на частоте 1 МГц для PSINTZ (c) и PSINTTZS (f).

Диэлектрические измерения показали, что керамические соединения PSINTZ и PSINTTZS обладают релаксорным откликом с широкими частотно-зависимыми максимумами диэлектрической проницаемости при $T_m \approx 355$ К для PSINTZ и $T_m \approx 400$ К для PSINTTZS на частоте 1 МГц (рисунок 12). Для обоих составов наблюдаются отклонение обратной диэлектрической проницаемости от закона Кюри–Вейсса ниже температуры Бёрнса ($T_B \approx 478$ К для PSINTZ и $T_B \approx 531$ К для PSINTTZS), высокие значения параметра диффузности γ , определённые при аппроксимации модифицированным законом Кюри–Вейсса ($\gamma = 1.70$ для PSINTZ и $\gamma = 1.81$ для PSINTTZS), а также слабый температурный гистерезис диэлектрической

проницаемости в интервалах 240–330 К для PSINTZ и 280–420 К для PSINTTZS. Установлено, что усложнение катионного состава *B*-подрешётки сопровождается повышением температуры максимума диэлектрической проницаемости, температуры Бёрнса, параметра диффузности и расширением температурного интервала гистерезиса диэлектрической проницаемости.

Таким образом, увеличение конфигурационной энтропии в высокоэнтропийных перовскитах PSINTZ и PSINTTZS способствует стабилизации кубической перовскитной структуры и усилению проявлений релаксорного поведения, что выражается в смещении температуры максимума диэлектрической проницаемости в область более высоких температур и увеличении параметра диффузности γ .

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

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 пирохлорной 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 пирохлорной 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), $\text{PbSc}_{1/5}\text{Fe}_{1/5}\text{Nb}_{1/5}\text{Ta}_{1/5}\text{Ti}_{1/5}\text{O}_3$ (PSFNTT) 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 centrosymmetричных 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 релаксационного 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 ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

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

1. 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.

2. 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.*

3. 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

4. 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)*

5. 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).

6. 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).

7. 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 INPDUM.

8. Шептун, И. Г. От средне- к высокоэнтропийным 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

9. 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.

10. 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.

Подписано в печать __.__.2026 г.
Бумага офсетная. Формат 60×84/16. Тираж 100 экз.
Усл. печ. лист 1,0. Уч.-изд. 1,0. Заказ № _____.

Отпечатано в отделе полиграфической, корпоративной и сувенирной продукции
Издательско-полиграфического комплекса КИБИ МЕДИА ЦЕНТРА ЮФУ.
344090, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 200/1, тел. (863) 243-41-66