

На правах рукописи

ГЛАЗУНОВА Екатерина Викторовна

**ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СЕГНЕТО- И
МАГНИТОАКТИВНЫХ СОСТОЯНИЙ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ
МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ
(Na,K)NbO₃, BiFeO₃, PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O₃ И PbFe_{2/3}W_{1/3}O₃**

Специальность

01.04.07 Физика конденсированного состояния

Автореферат

*диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук*

Ростов-на-Дону - 2022

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

Научный руководитель: доктор физико-математических наук
Вербенко Илья Александрович
(Южный федеральный университет,
НИИ физики, гл. науч. сотр. отдела интеллектуальных материалов и нанотехнологий)

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
доцент **Исаев** Владислав Андреевич
(Кубанский государственный университет,
кафедра «Теоретическая физика и
компьютерные технологии», заведующий)

доктор химических наук
Жеребцов Дмитрий Анатольевич
(Южно-Уральский государственный университет
(национальный исследовательский университет),
кафедра «Материаловедение и физико-химия
материалов», ст. науч. сотр.)

Защита диссертации состоится 04 марта 2022 года в 15.00 часов на заседании диссертационного совета ЮФУ01.07 по физико-математическим наукам (специальности 01.04.07 Физика конденсированного состояния и 01.04.18 Кристаллография, физика кристаллов) при НИИ физики ЮФУ по адресу: Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194, НИИ физики ЮФУ, ауд.411.

С диссертацией можно ознакомиться в Зональной научной библиотеке имени Ю.А. Жданова Южного федерального университета по адресу: Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 21Ж и на официальном сайте: <https://hub.sfedu.ru/diss/show/1297157/>.

Автореферат разослан

_____ января 2022 года

Отзыв на автореферат в 2 экз. (в нем укажите дату, полностью свои фамилию, имя, отчество, ученую степень со специальностью, звание, организацию, подразделение, должность, адрес, телефон, e-mail) с нумерацией страниц, с заверенный подписью рецензента и печатью учреждения, следует направлять Гегузиной Г.А., ученому секретарю диссертационного совета ЮФУ01.07 по адресу: г. Ростов-на-Дону, просп. Стачки, 194, НИИ физики ЮФУ, а также в формате .pdf – на e-mail geguzina@sfedu.ru

Ученый секретарь диссертационного совета
ЮФУ01.07 при НИИ физики ЮФУ

Гегузина Галина Александровна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Развитие науки и техники на протяжении всей истории неразрывно связано с созданием новых материалов, технологий их получения и обработки. Наиболее привлекательными в настоящее время является экологически безопасное материаловедение и физика мультиферроиков. Однако широкое применение функциональных материалов ограничено рядом трудностей и критической зависимостью их свойств от их термодинамической предыстории. При получении бессвинцовых материалов на основе ниобата натрия-калия основными трудностями являются их кристаллохимические особенности, летучесть щелочных компонентов и их гидролиз, а также узкий температурный интервал при спекании их керамики.

Получению и функционированию мультиферроиков препятствуют так же, как технологические трудности их изготовления, так и низкий уровень имеющихся магнитоэлектрических взаимодействий, обусловленный, с одной стороны, особенностями магнитной и кристаллической структур, а с другой - большой разницей между температурами антиферромагнитного (АФМ) и сегнетоэлектрического (СЭ) фазовых переходов (ФП). С этой точки зрения наиболее интересны такие мультиферроики, как $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ ($T_C \sim 380$ и $T_N \sim 150$ K) и $\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ ($T_C \sim 180$ и $T_N \sim 343-383$ K), которые в сочетании друг с другом позволяют сблизить температуры магнитного и СЭ упорядочений. Кроме того, эти соединения в настоящее время недостаточно изучены, имеются противоречия в литературных данных как по поводу кристаллической структуры этих веществ, так и по поводу их релаксорных свойств, что к тому же усугубляется критической зависимостью их фазового состава, структуры и свойств от степени композиционного упорядочения.

В связи с выше изложенным, **целью** работы явилось установление корреляционных связей в ряду «фазообразование - кристаллическая структура - микроструктура - электрофизические свойства» в системах на основе $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ и мультиферроиков - BiFeO_3 , $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$, $\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ с учетом их кристаллохимических особенностей и критической зависимости от того термодинамического пути, по которому происходит достижение заданных параметров состояния.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- 1) на основе библиографических данных определить перспективные для исследования системы твёрдых растворов (ТР), а также модифицирующих элементов;
- 2) изготовить ТР выбранных исследуемых систем с заданным концентрационным шагом Δx (в том числе с очень малым $\Delta x = 0.005$). Определить оптимальные технологические режимы изготовления керамик;
- 3) провести комплексные исследования процессов фазообразования, формирования кристаллической структуры, микроструктуры, диэлектрических и пьезоэлектрических свойств указанных систем в широком интервале внешних воздействий (температур, частот и напряжённости внешнего электрического поля);
- 4) в бинарной системе $(1-x)\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3 - x\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ на основе эффекта Мессбауэра определить концентрационные и температурные области магнитного фазового перехода;
- 5) в указанных ТР установить корреляционные связи «фазообразование – структура – микроструктура – макроскопические отклики»;
- 6) на основе полученных данных выбрать наиболее перспективные основы для создания новых полифункциональных материалов, используемых в микроэлектронной и пьезотехнике.

Объекты исследования

- 1) Квазибинарное сечение многокомпонентной системы $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - x\text{Cu}_{0.5}\text{NbO}_3$ в интервале концентраций: $0.010 \leq x \leq 0.020$ с шагом $\Delta x = 0.005$.
- 2) Квазибинарное сечение многокомпонентной системы $(1-y)\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3 - y\text{Cd}_{0.5}\text{NbO}_3$ в интервале концентраций: $0.05 \leq y \leq 0.30$ с шагом $\Delta y = 0.025$.
- 3) Многокомпонентная система $\text{K}_{0.432}\text{Na}_{0.508}\text{Li}_{0.06}\text{Nb}_{0.846}\text{Ta}_{0.094}\text{Sb}_{0.06}\text{O}_3$, модифицированная 0.5; 1.5; 2.0 мас. % ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Bi}_2\text{O}_3$) и CuNb_2O_6 .
- 4) Бинарная система $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - x\text{Pb}(\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})\text{O}_3$ в интервале концентраций: $0.0 \leq x \leq 1.0$, $\Delta x = 0.2$.
- 5) Бинарная система $(1-x)\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3 - x\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ в интервале концентраций: $0 \leq x \leq 1.0$ с шагом $\Delta x = 0.1$.
- 6) Тройная система $(1-x)\text{BiFeO}_3 - x/2\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3 - x/2\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ в интервале концентраций: $0.05 \leq x \leq 0.50$ с шагом $\Delta x = 0.05$.

Научная новизна. В ходе выполнения работы впервые

➤ экспериментально определены оптимальные условия и технологические регламенты фазо- и структурообразования высокоплотных и беспримесных керамик бинарных и многокомпонентных систем на основе $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ и BiFeO_3 ;

➤ детально, с малым исследовательским концентрационным шагом и на разных стадиях изготовления, исследованы структура и микроструктура, причины их формирования, а также макроотклики в интервале T от -50 до 700 °С и частот f от 25 Гц до 1 МГц систем на основе $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ и BiFeO_3 на статистически полном количестве образцов каждого состава для контроля воспроизводимости свойств;

➤ выявлено влияние термодинамической предыстории, и химического состава на формирование микроструктуры, в том числе, за счет изменения характера рекристаллизационных процессов: от твердофазных к жидкофазным в керамиках на основе $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ с участием CuNb_2O_6 , CdNb_2O_6 ;

➤ показано, что реальная кристаллическая структура соединений $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ и $\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ и их ТР характеризуется высокой степенью неоднородности и включает в себя области с разным характером модуляций факторов атомного рассеяния катионов B и их смещений. Это определяется структурными мотивами исходных оксидов Nb_2O_5 и WO_3 и предполагает наличие областей частичного упорядочения катионов B и протяженных дефектных структур типа плоскостей кристаллографического сдвига;

➤ построена фазовая диаграмма (ФД) системы $(1-x)\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3 - x\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ в концентрационном интервале $0 \leq x \leq 1$, с шагом $\Delta x = 0.1$. На основе рентгеноструктурных, мессбаэровских, рентгенофотоэлектронных и диэлектрических исследований показано, что формирование структуры ТР системы $(1-x)\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3 - x\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ и характер проявления их свойств обусловлены критической зависимостью от термодинамической предыстории;

➤ в системе $(1-x)\text{BiFeO}_3 - x/2\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3 - x/2\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ выявлен следующий порядок фазовых превращений с увеличением x при комнатной температуре: $\text{Рэ} \rightarrow \text{Пск} \rightarrow \text{К}$ фазы;

➤ описано поведение релаксационных процессов в системах $(1-x)\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3 - x\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ и $(1-x)\text{BiFeO}_3 - x/2\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3 - x/2\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ вблизи комнатной температуры обусловленное прыжковой проводимостью, связанной с переменной валентностью катионов железа.

Практическая значимость. На основе установленных закономерностей фазообразования и формирования макрооткликов в исследованных в работе объектах созданы новые функциональные материалы для использования в

- высокочастотных устройствах: приёмниках УЗ - колебаний, сенсорах, актюаторах, линиях задержки, приборах медицинской диагностики и неразрушающего дефектоскопического контроля, работающих в высокочастотном диапазоне $4.0 - 7.0$ МГц, с относительной диэлектрической проницаемостью поляризованных образцов $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0 = 642$, механической добротностью $Q_M = 160$, коэффициентом электромеханической связи планарной моды колебаний $K_p = 0.35$, пьезомодулем $d_{33} = 121$ пКл/Н, пьезочувствительностью $g_{33} = 25.2$ мВ•м/Н, скоростью звука $V_1^E = 4.77$ км/с, удельной мощности $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0 \cdot K_p^2 \cdot Q_M = 12583$, пьезодобротности (показателя

качества) $K_p^2 \cdot Q_M = 19.6$ удельным весом $d_{\text{эксп.}} = 4.5 \text{ г/см}^3$. (Патент РФ на изобретение № 2751324 от 13.07.2021г.)

- в низкочастотных устройствах ультразвуковой дефектоскопии, электромеханических преобразователях, эксплуатируемых в интервале рабочих частот от 130 до 170 кГц с относительной диэлектрической проницаемостью поляризованных образцов $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0 = 1050 - 1250$, механической добротностью $Q_M = 10 - 50$, коэффициентом электромеханической связи планарной моды колебаний $K_p = 0.29 - 0.32$, пьезомодулем $d_{33} = 110 - 170$ пКл/Н, пьезочувствительностью $g_{33} = 12.3 - 15.1$ мВ•м/Н, скоростью звука $V_1^E = 4.12$ км/с, удельным весом $d_{\text{эксп.}} = 4.0 \text{ г/см}^3$. (Патент РФ на изобретение № 2751323 от 13.07.2021г.).

и способ их изготовления

- Способ получения керамических материалов на основе сложных оксидов ABO_3 составов на основе ниобата щелочных металлов $(Na_{0.85}Li_{0.15})NbO_3 + SrO$ с относительной плотностью $\rho_{\text{отн.}} = 98.5 \%$, механической прочностью $\sigma_{\text{рди}} = 60$ МПа, относительной диэлектрической проницаемостью поляризованных образцов $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0 = 90$, коэффициентом электромеханической связи планарной моды колебаний $K_p = 0.32$; на основе феррита висмута $BiFeO_3$ с относительной плотностью $\rho_{\text{отн.}} = 93.0 \%$, механической прочностью $\sigma_{\text{рди}} = 40$ МПа, при сохранении совокупности электрофизических параметров каждого материала, исключении растрескивания и саморазрушения готовых образцов (Патент РФ на изобретение № 2725358 от 00.07.2020г.)

Таблицы стандартных справочных данных, прошедшие регистрацию в Федеральном агентстве по техническому регулированию и метрологии:

- Пьезоэлектрическим керамическим материалам на основе $(1-x-y)NaNbO_3 - xKNbO_3 - yCd_{0.5}NbO_3$: диэлектрические, пьезоэлектрические и упругие характеристики в диапазоне температур от 300 до 600 К (№ ГСССД 361-2019 от 18 ноября 2019г. приказ № 2723).

- Диэлектрические и пьезоэлектрические свойства высокотемпературных мультиферроиков на основе феррита висмута при температурах от 273 К до 800 К (№ ГСССД 384-2021 от 17 марта 2021г. приказ № 371).

Основные научные положения выносимые на защиту

1. В изученных системах на основе ниобатов натрия-калия с неизоструктурными компонентами составов $(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3 - CuNb_2O_6$ и $(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3 - CdNb_2O_6$ вследствие проявления ограниченного изоморфизма имеют место следующие эффекты:

- изменение характера рекристаллизационного спекания от твердофазного для $(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$ к жидкофазному при добавлении $CuNb_2O_6$ или $CdNb_2O_6$ за счет возникновения низкоплавких эвтектик и химического взаимодействия с основным веществом в условиях расплава;

•увеличение механической добротности твердых растворов за счет формирования композитоподобного состояния до $Q_M=300$ в интервале концентраций CuNb_2O_6 от 0.0 до 0.5 мол.%; до $Q_M=200$ в интервале концентраций CdNb_2O_6 от 0.0 до 5.0 мол.%;

2. Увеличение количества ферровольфрамата свинца в твердых растворах системы $(1-x)\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3 - x\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ стимулирует процессы локального упорядочения;

3. Замещения катионов в структуре феррита висмута в А-положении на Pb^{2+} и в В-положении на $\text{Nb}^{5+}/\text{W}^{6+}$ приводят к

•возникновению при комнатной температуре морфотропного фазового перехода из ромбоэдрической в кубическую фазу через область их сосуществования;

•изменению механизма рекристаллизационных процессов от твердофазного к жидкофазному при спекании твердых растворов;

•возникновению дополнительных аномалий на температурных зависимостях диэлектрических параметров в области температур от 340 до 400 К за счет прыжковой проводимости.

4. Разработанные методы и подходы к изготовлению керамических композиций на основе ниобатов натрия-калия и феррита висмута позволяют создавать высокопрочные функциональные материалы с целевыми эксплуатационными электрофизическими параметрами, защищенные тремя патентами на изобретения.

Надежность и достоверность полученных в работе результатов обусловлены использованием комплекса взаимодополняющих экспериментальных методов и теоретических расчетов; согласием результатов, полученных различными методами; апробированными экспериментальными методиками и метрологически аттестованной прецизионной технологической и измерительной аппаратуры; проведением экспериментов на большом числе экспериментальных образцов для каждого состава, показавших хорошую воспроизводимость свойств. Беспримесность изготовленной керамики твердых растворов всех исследуемых систем, высокая относительная плотность их образцов, близость параметров их кристаллической структуры к литературным данным, их высокие относительные плотности, однородность их поверхностей и сколов, равномерная зернистость, экстремальность электрофизических характеристик при выбранных режимах изготовления керамики,

воспроизводимость структурных, диэлектрических, пьезоэлектрических и упругих параметров от образца к образцу внутри одного состава ТР, соответствие физических свойств ТР логике их изменения в каждой конкретной системе позволяют считать полученные результаты достоверными и надежными, а сформулированные положения и выводы - обоснованными.

Основные результаты диссертации апробировались на следующих форумах и мероприятиях: Междунар. науч. конф. студ., асп. и молодых учёных «Ломоносов-2016» и «Ломоносов-2021» Москва; IV-IX Междунар. молодеж. симп. «Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов. (Анализ современного состояния и перспективы развития)» Туапсе. 2015 - 2018; Ростов-на-Дону 2019 - 2021; Междунар. научно-практ. конф. «Открытые физические чтения». Луганск, 2016 - 2021; III Междунар. конкурсе студ., маг., асп "University knowledge - 2018". Москва.; IX Междунар. школе «Физическое материаловедение» и XI Междунар. конф. «Актуальные проблемы прочности». Тольятти, 2019; XI Междунар. научно-иннов. Молодеж. конф. «Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент», Тамбов. 2019; 54-й Школе ПИЯФ по физике конденсированного состояния, Санкт-Петербург, 2020; XXVI Междунар. конф. «Оптика и спектроскопия конденсированных сред», Краснодар. 2020; Междунар. онлайн-конф. «Исследование сегнетоэлектрических материалов российскими учеными. Столетие открытия сегнетоэлектричества». Екатеринбург. 2020; Междунар. научно-практ. конф. "Материаловедение, формообразующие технологии и оборудование 2021". Ялта. XXII Всерос. науч. конф. студентов-физиков и молодых ученых. Таганрог. 2016; Всерос. сем. с междунар. участием «Радиационная и промышленная экология», Таганрог. 2016.; Конкурсе научно-исследовательских проектов мол. ученых в рамках Первого форума молодых ученых Юга России «Лидеры перемен», Волгоград. 2018; Неделях науки химического факультета ЮФУ, Ростов-на-Дону. 2015-2017. XII-XVII Ежегодных науч. конф. студ. и асп. баз. кафедр ЮНЦ РАН, Ростов-на-Дону. 2015 - 2021; Молодеж. инновац. конвенте ЮФО, Ростов-на-Дону, 2018.

Публикации. Всего автором по теме диссертации опубликовано **87** работ, в том числе 2 монографии, индексируемые в БД РИНЦ; 2 главы в зарубежных монографиях, индексируемых в БД Scopus; 9 статей в рецензируемых журналах, индексируемых в БД Web of Science и Scopus; 60 статей, индексируемых в БД РИНЦ; 3 патента на изобретения и 2 таблицы ССД; остальные 9 публикаций - в сборниках материалов, трудов и тезисов конференций различного уровня. В конце автореферата представлены основные публикации автора, снабженные литературой А.

Личный вклад автора в разработку проблемы в том, что ею лично разработаны и оптимизированы технологические регламенты изготовления керамики, получены керамические образцы всех составов исследованных систем, проведены измерения их диэлектрических и магнито-диэлектрических свойств всех составов в широком интервале внешних воздействий и сегнетопьезоэлектрических и упругих свойств при комнатной температуре. Осуществлено компьютерное оформление всего графического и текстового материала диссертации и публикаций. Совместно с научным руководителем осуществлен выбор направления исследований, сформулирована цель работы и определены задачи, проведено обсуждение и обобщение полученных в диссертации данных, а также осуществлена интерпретация некоторых полученных экспериментальных результатов.

Сотрудниками НИИ физики ЮФУ, в коллективе которых автор работает с 2016 года по настоящее время, осуществлены следующие работы: Шилкина Л.А. провела рентгенографические исследования; Дудкина С.И., Андрушин К.П., Павелко А.А. Павленко А.В. дали полезные консультации по измерениям диэлектрических, пьезоэлектрических и поляризационных характеристик, Кубрин С.П. исследовал

мёссбауэровский эффект, Козаков А.Т. исследовал образцы методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Объем и структура работы

Работа состоит из введения, пяти разделов, заключения и списка публикаций автора, изложенных на 214 страницах. В работе 47 рисунков, 21 таблица, список цитируемой литературы состоит из 321 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обсуждается актуальность выбранной темы исследования, сформулированы его цель и решаемые задачи, представлены объекты исследования, показана научная новизна и практическая значимость, представлены основные научные положения, выносимые на защиту, информация об основных публикациях автора.

В **первом** разделе дан литературный обзор библиографических сведений об исследуемых объектах. Описаны перспективы использования исследуемых материалов в современной технике. Приведены литературные данные по современному состоянию исследований бессвинцовых ТР на основе $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ и возможных областей их применения. Представлены сведения о мультиферроиках $BiFeO_3$, $PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ (PFN), $PbFe_{2/3}W_{1/3}O_3$ (PFW), особенностях их получения, кристаллохимического строения, а также проявления в них диэлектрических и магнитных свойств. Проведен анализ публикационной активности по указанным областям с использованием платформы Scival.

Во **втором** разделе подробно описываются методы получения и исследования экспериментальных образцов. *Методы получения:* метод двухстадийного твердофазного синтеза и спекания по обычной керамической технологии с подбором на серии экспериментальных образцов оптимальных режимов изготовления с рентгеновским контролем фазового состава и определением относительной плотности $\rho_{отн.}$. Измерительные образцы изготавливали в виде дисков размерами 10 x 1 мм или 10 x 0.5 мм. Обработку поверхностей производили алмазным инструментом по 6 классу точности. Металлические электроды наносили путем двукратного вжигания серебросодержащей пасты при температуре 750 °С в течение 30 мин. Поляризовали образцы методом горячей поляризации в полиэтиленсилоксановой жидкости (ПЭС-5).

Методы исследования: метод рентгеновской порошковой дифракции измельченных керамических спеков с использованием дифрактометра ДРОН-3 на отфильтрованном $\text{CoK}\alpha$ -излучении с фокусировкой по Брэггу - Брентано; стандартные методики расчёта структурных параметров (линейных - a , b , c , угловых - α , β , объёма - V ячейки перовскита), причем точность определения параметров перовскитной ячейки: линейных $\Delta a = \Delta c = \Delta b = \pm 0.003 \text{ \AA}$; угловых $\Delta \alpha = \Delta \beta = \pm 0.05^\circ$; объёма $\Delta V = \pm 0.05 \text{ \AA}^3$; метод гидростатического взвешивания в n -октане для определения экспериментальной плотности ($\rho_{\text{эксп.}}$); рентгеновскую плотность $\rho_{\text{рентг.}}$ рассчитывали по формуле: $\rho_{\text{рентг.}} = 1.66 \cdot M/V$, где M - вес формульной единицы в граммах, V – объём перовскитной ячейки в $\text{\AA}$. Относительную плотность $\rho_{\text{отн.}}$ рассчитывали по формуле $\rho_{\text{отн.}} = \rho_{\text{эксп.}} / \rho_{\text{рентг.}} \cdot 100\%$.

Мессбауэровское исследование керамических образцов ТР проводили при температурах от 12 до 320 К на мессбауэровском экспресс-спектрометре MS1104Em. В качестве источника гамма-квантов использовали ^{57}Co в матрице Rh. Модельную расшифровку спектров проводили с использованием программы SpectRelax. Рентгеновские фотоэлектронные спектры измеряли с помощью системы анализа поверхности ESCALAB-250. Микроструктуру исследовали на сколе керамических образцов с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-6390L. Комплексную относительную диэлектрическую проницаемость измеряли на изготовленном в НИИ физики ЮФУ Лабораторном стенде "Kalipso" с использованием измерителей импеданса "Agilent E 4980A", Wayne Kerr 6500B и Hioki 3522-50 в интервале температур от 300 до 900 К и в частотном интервале от 25 до 10^6 Гц.

Диэлектрические измерения проводили в температурном диапазоне от 120 до 300 К в интервале частот от 10 до 10^6 Гц с помощью универсального измерительного моста Novocontrol ALPHA High - Resolution Dielectric Analyzer. Магнитодиэлектрические измерения проводили на сконструированном Андриюшиным К.П. автоматическом стенде с использованием LCR-метра Agilent E4980A, а также специально разработанном программном комплексе «Kalipso v.2.0.0.27» при напряженности электрического поля $E_3 = 1 \text{ В/мм}$ в диапазоне частот от 20 до 10^6 Гц и температур от 300 до 700 К. Диэлектрические, сегнетопьезоэлектрические и упругие свойства измеряли

при комнатной температуре методом резонанса-антирезонанса в соответствии с ОСТ 11 0444-87.

В **третьем** разделе представлены результаты исследования нескольких систем на основе $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$. Выбор исследуемых систем обусловлен возможностью повышения в них механической добротности за счет акцепторного допирования и жидкофазного спекания.

Рентгенографический анализ показал, что профили дифракционных линий ТР системы $(1-x)\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3-x\text{Cu}_{0.5}\text{NbO}_3$ соответствуют моноклинному (М) искажению ячейки. ТР являются беспримесными за исключением ТР с $x = 0.020$, который включает очень малое количество примесной фазы, состав которой определить не удалось из-за маленькой интенсивности её линии. С ростом x объем М ячейки при $x=0.010$ немного увеличивается, что может быть связано с встраиванием катионов Cu^{2+} в А-подрешетку и увеличиваются полуширины линий 200/020 (рис. 1), что связано с ростом неоднородности ТР. Это позволяет утверждать, что, несмотря на полное несоответствие условиям изоморфизма, в ТР данной системы имеет место микроизоморфизм [A1, A2].

Изложенные выше результаты коррелируют с микроструктурой (рис. 2), а именно, наиболее однородный ТР с $x = 0.010$ отличается более плотной структурой; в керамике ТР с $x = 0.015$ появляются области рыхлой структуры, где зерна практически не соприкасаются друг с другом, а погружены в аморфизованную фазу, оставаясь изолированными и не формируя единый зеренный ландшафт и сетку межзеренных границ; при $x = 0.020$ количество рыхлых областей в керамике увеличивается, что и приводит к уменьшению её плотности.

Тот факт, что во всех случаях образуются зерна практически правильной формы свидетельствует о том, что их рост при рекристаллизационном спекании происходит в присутствии жидкой фазы (ЖФ) [1, 2]. Но с обогащением ТР ниобатом меди ($x > 0.015$) возможно образование ЖФ, менее вязкой, чем в композициях с большим количеством ниобатов щелочных металлов (НЩМ). Снижение вязкости ЖФ происходит вследствие исчезновения из неё твердого тугоплавкого компонента Nb_2O_5 , образующегося в ТР из-за гидролиза и летучести щелочных компонентов.

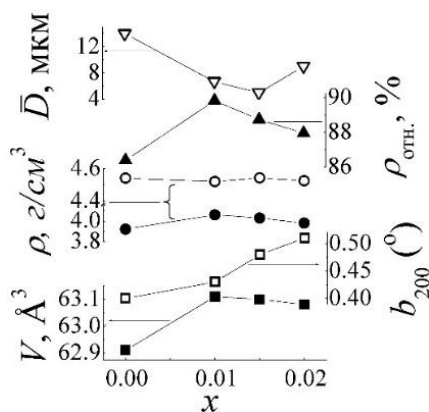


Рисунок 1 – Зависимости объема V моноклинной ячейки, полуширины линии (200) b_{200} , среднего размера зерна, $\bar{D}$, и плотностей: экспериментальной, $\rho_{\text{эксп}}$ (1), рентгеновской, $\rho_{\text{хт}}$ (2) и относительной, $\rho_{\text{отн}}$; - от концентрации компонента x .

Электрофизическое свойство ТР исследуемой системы изменяются немонотонно (рис. 3). Только при $x \leq 0.01$ увеличивается Q_M и K_p . При дальнейшем

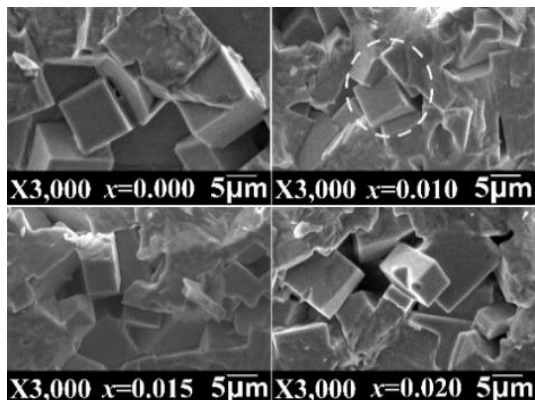


Рисунок 2 – Фрагменты микроструктур ТР исследуемой системы

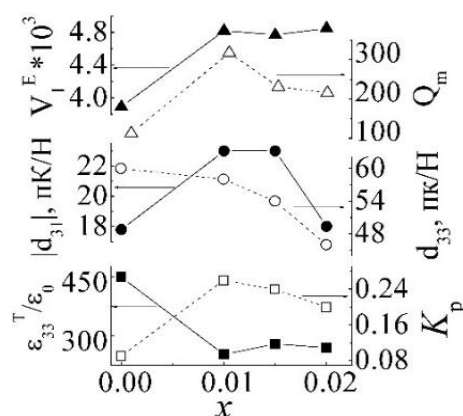


Рисунок 3 – Зависимости электрофизических параметров ТР: $\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$ (1), K_p (2), $|d_{31}|$ (3) и d_{33} (4), V_1^E (5), Q_M (6) от концентрации x

увеличении x все параметры снижаются. Наблюдаемые изменения величин могут быть связаны как с описанными выше явлениями, определяющими микроскопическое строение поликристаллического тела (формирование композитоподобного состояния керамики за счет ЖФ) и уплотнение керамики, так и с изменением концентрации кислородных вакансий в структуре (которые образуются за счет гетеровалентного допирования), вследствие чего при $x > 0.01$ снижается Q_M и повышается $\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$.

Рентгенографический анализ ТР системы $(1-y)\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3 - y\text{Cd}_{0.5}\text{NbO}_3$ показал, на всех рентгенограммах присутствует сильное диффузное рассеяние, которое искажает профили рентгеновских линий, а беспримесные ТР образуются только до $y = 0.20$. При $y \geq 0.20$ в ТР формируется примесная фаза CdNb_2O_6 , количество которой возрастает с увеличением концентрации y . Этот факт свидетельствует о пределе его растворимости в $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$, вследствие ограниченного изоморфизма исходных компонентов. При $y = 0.20$ формируется вторая моноклинная фаза, что приводит к аномальному поведению объема и углового параметра, а также к

снижению плотности керамики (рис. 4). При $y = 0.10$ наблюдается небольшое увеличение объема ячейки, что может быть связано с встраиванием катионов Cd^{2+} в A -подрешетку. Во всех случаях отмечается неоднородная зеренная структура керамики с формой кристаллитов, близкой к кубической (рис. 5).

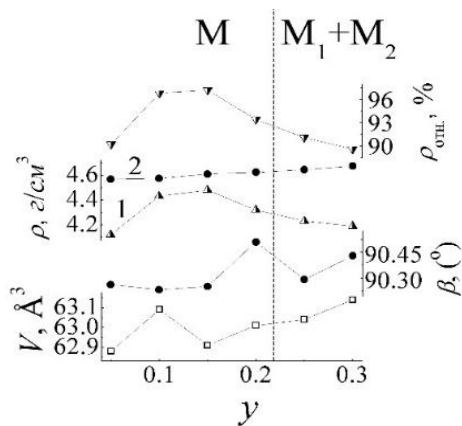


Рисунок 4 – Зависимости объема V , углового параметра β моноклинной ячейки и плотностей: экспериментальной (1), рентгеновской (2), и относительной от концентрации y

Это свидетельствует о наличии ЖФ при спекании [3] в которую погружены зерна и которая формируется за счет возникновения низкоплавких эвтектик с участием CdNb_2O_6 .

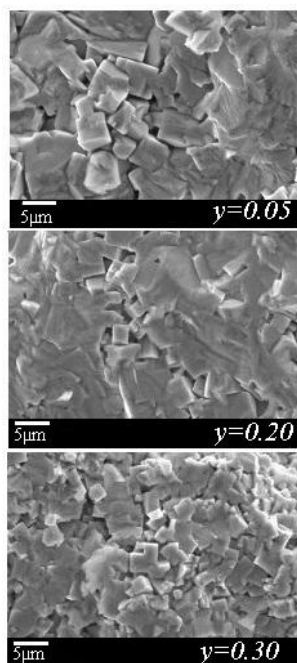


Рисунок 5 – Фрагменты микроструктур керамик ТР исследуемой системы $(1-y)\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3 - y\text{Cd}_{0.5}\text{NbO}_3$

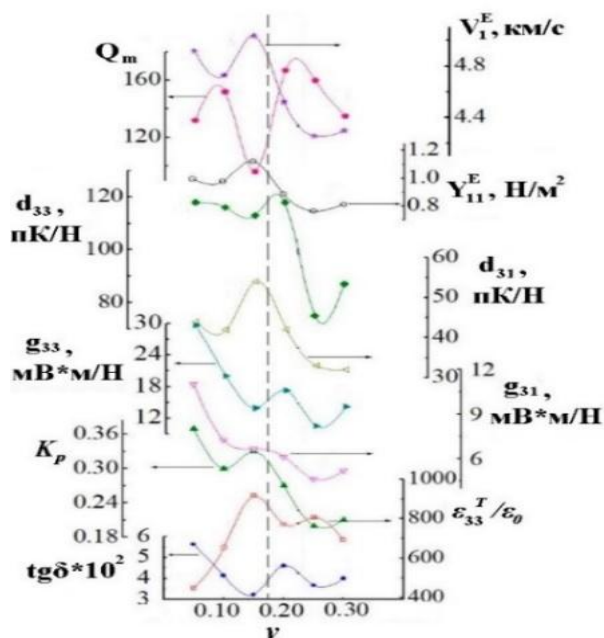


Рисунок 6 – Зависимости диэлектрической проницаемости, $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$, тангенса угла диэлектрических потерь, $\text{tg}\delta$, коэффициента электромеханической связи, K_p , пьезокоэффициентов $|d_{31}|$ и d_{33} , модуля Юнга, Y_{11}^E , пьезоанизотропии, g_{33} и g_{31} , скорости звука в материале, V_1^E , добротности, Q_m в ТР исследуемой системы

На зависимостях основных электрофизических параметров (рис. 6) видно, что аномалии пьезосвойств и упругих характеристик также наблюдаются в окрестности морфотропной области ($0.1 < y \leq 0.2$). На зависимостях основных электрофизических параметров (рис. 6) видно, что аномалии пьезосвойств и упругих характеристик также наблюдаются в окрестности морфотропной области. Оптимальными свойствами обладают

ТР системы при $y = 0.15$. При $y \geq 0.20$ все пьезопараметры снижаются, что обусловлено как влиянием примесной фазы, так и снижением плотности керамики.

В четвертом разделе исследуются ТР системы $(1-x)\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ - $x\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$. Рассматривается влияние условий получения на кристаллическую структуру, микроструктуру, диэлектрические и магнитные свойства. С помощью рентгеноструктурных исследований показано, что структура PFN и PFW неоднородна, характеризуются систематическими нарушениями дальнего порядка (возникновение локального порядка в В-подрешетке), модулированной структурой и определяются структурными мотивами исходных оксидов Nb_2O_5 и WO_3 .

Мессбауэровские исследования показали, что спектр PFN состоит из двух парамагнитных дублетов, что также указывает на неоднородность распределения катионов в В-подрешетке. Определена величина сверхтонкого магнитного поля (СТП), $P(H)$, секстета образцов с $x = 0.7 - 1.0$ (рис. 7), измеренных при комнатной температуре, исходя из которого определено, что Fe^{3+} имеет различное число немагнитных ионов в ближайшем окружении.

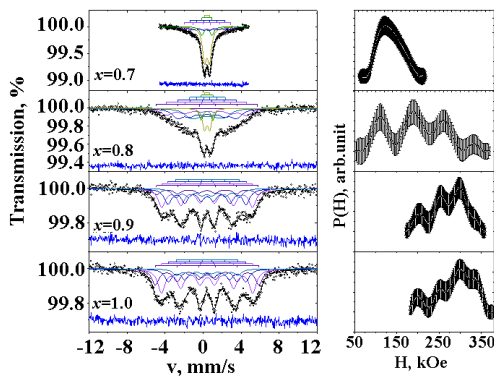


Рисунок 7 – Мессбауэровские спектры образцов ТР системы $(1-x)\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ - $x\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ с $x = 0.7, 0.8, 0.9$ и 1, измеренные при комнатной температуре.

Значение T_N в ТР системы $(1-x)$ PFN - x PFW линейно возрастает от 165 К для $x = 0$ до 345 К для $x = 1.0$. Согласно литературным данным, значение T_N для PFN составляет примерно

150 К, а для PFW по разным данным имеет значения в диапазоне от 343 до 383 К. Отличие значений T_N от литературных данных, связано с распределением катионов В-подрешетки, то есть повышение T_N в образце PFN, вероятно, обусловлено более высокой степенью катионного беспорядка.

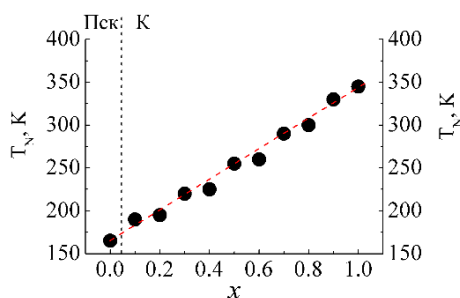


Рисунок 8 – Концентрационная зависимость температуры Нееля для образцов ТР $(1-x)\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ - $x\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ с $x = 0, 0.1, \dots, 1$

Если при $x = 0$ В-катионы разупорядочены, то с ростом x наблюдается близкое к линейному возрастание T_N до величин, соответствующих частично упорядоченному состоянию. Таким образом, увеличение концентрации PFW в системе $(1-x)\text{PFN}-x\text{PFW}$ стимулирует процессы локального катионного упорядочения.

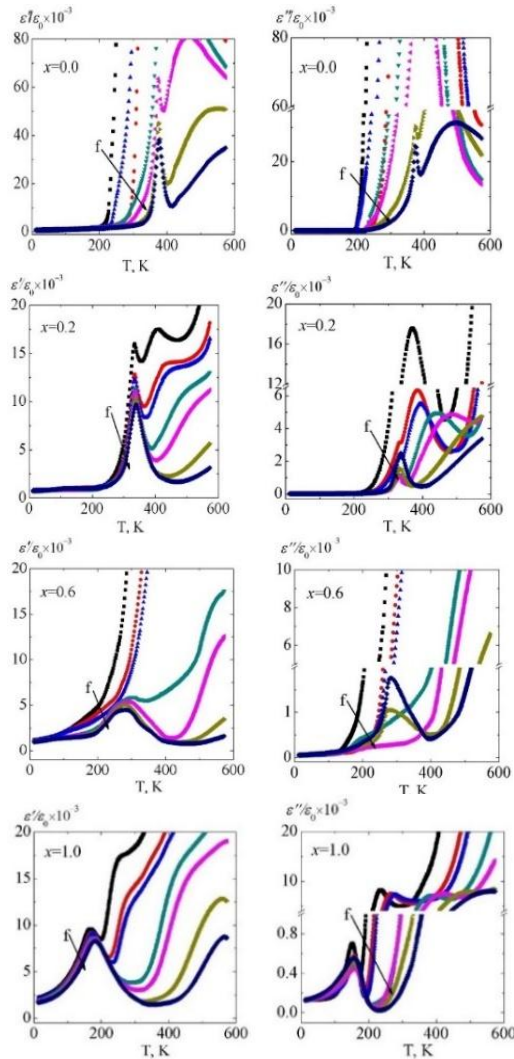


Рисунок 9 – Зависимости действительной ϵ'/ϵ_0 и мнимой ϵ''/ϵ_0 частей диэлектрической проницаемости от температуры в ТР системы $(1-x)\text{PFN}-x\text{PFW}$

связано со стабилизацией структуры и микроструктуры ТР после перехода в полярную фазу [A15].

Максимум ϵ''/ϵ_0 уменьшается с увеличением частоты, особенно сильно это проявляется для составов близких к PFN. Это связано с тем, что движение полярных нанобластей и/или дипольных кластеров больше не может полностью следовать за быстро меняющимся переменным электрическим

Анализ микроструктуры ТР исследуемой системы показал, что процесс рекристаллизационного спекания можно описать двумя механизмами, зависящими от содержания PFW и определяющими размер зерен, который до $x=0.4$ увеличивается, при $x \geq 0.4$ уменьшается [A9]. Это связано с влиянием на процесс рекристаллизационного спекания ЖФ, а также со сменой блочной структуры ТР на одномерно модулированную при увеличении количества PFW.

На зависимостях ϵ'/ϵ_0 и ϵ''/ϵ_0 от температуры ТР системы $(1-x)\text{PFN}-x\text{PFW}$ для некоторых значений x (рис. 9) видно, что ТР близкие к PFN характеризуются сильной частотной дисперсией как до сегнето-параэлектрического ФП, так и в его окрестности, и после него. По мере увеличения концентрации PFW наблюдается ослабление дисперсии ϵ'/ϵ_0 до ФП и в области ФП, что может быть

полем на высоких частотах. Наиболее широкий максимум формируется в ТР с $x=0.6$, что может быть связано с наибольшим разупорядочением в нем, что также подтверждается рентгенографическими исследованиями и изменением температуры Нееля. Для ряда ТР ($x = 0.1 - 0.2$ и с $x = 0.7 - 0.9$) в области температур выше температуры сегнето-параэлектрического ФП наблюдаются размытые максимумы выраженного релаксационного характера.

Проведена аппроксимация (рис. 10) полученных данных к уравнению Фогеля-Фулчера (VF): $f=f_0 \exp\left(-\frac{E_a}{(T_m-T_f)k_B}\right)$, где f - частота измерения, f_0 - частота преодоления потенциального барьера, E_a - энергия активации процесса и T_f - температура «замораживания», которые являются подгоночными параметрами, а k_B - постоянная Больцмана.

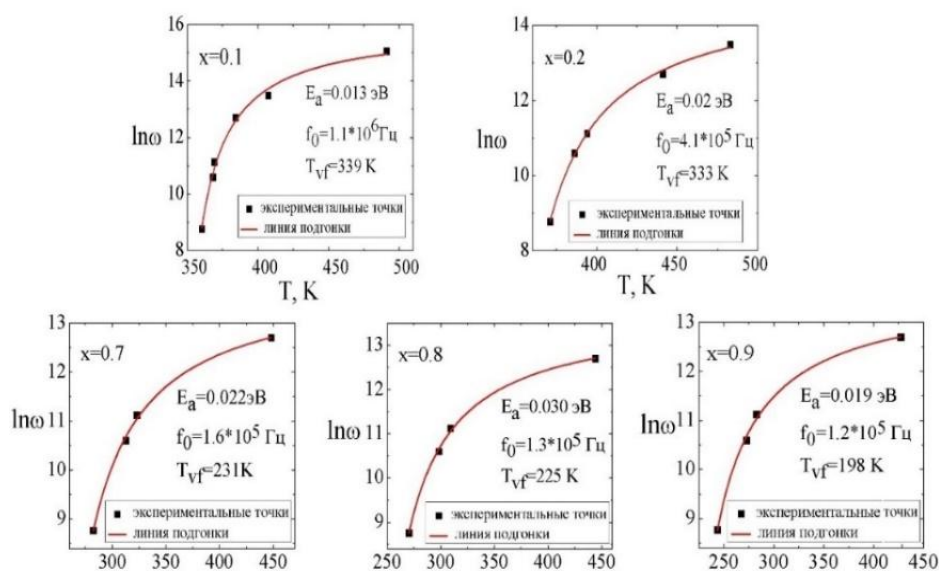


Рисунок 10 – Связь между температурой максимальной диэлектрической проницаемости T_m на зависимостях $\varepsilon''/\varepsilon_0$ и частотой от 1 до 100 кГц, согласно закону Фогеля - Фулчера

Хорошее совпадение эксперимента с результатами подгонки позволяет говорить о релаксорной природе $\varepsilon''/\varepsilon_0$ (T) в ТР системы $(1-x)$ PFN - x PFW и свидетельствует о возникновении механизма прыжковой проводимости [4, 5], которая связана с «перескоками» электронов, локализованных в пространстве, из одного состояния в другое, что обусловлено переменной валентностью атома железа: $Fe^{3+} + e' \leftrightarrow Fe^{2+}$.

В пятом разделе обсуждаются результаты исследования тройной системы $(1-x)BiFeO_3 - x/2 PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3 - x/2 PbFe_{2/3}W_{1/3}O_3$. Показано, что ТР системы $(1-x)BFO-x/2PFN-x/2PFW$ имеют структуру типа перовскита, являются беспримесными, за исключением ТР с $x=0.05$, который содержит примесные фазы ($Bi_{36}Fe_2O_{57}$ и $Bi_2Fe_4O_9$), интенсивность сильных линий

которых не превышает 5 - 7 % от интенсивности основной линии перовскитной фазы.

На зависимости параметра ячейки, полуширины рентгеновской линии 200, b_{200} , и плотностей керамики от x (рис. 11) выявлено, что в системе $(1-x)\text{BFO}-x/2\text{PFN}-x/2\text{PFW}$ при комнатной температуре происходит переход из ромбоэдрической Рэ фазы в кубическую К через область их сосуществования. в интервале $0.25 < x < 0.35$. ТР с $x = 0.20$ является смесью двух Рэ фаз с разными параметрами ячейки, что, по-видимому, и приводит к заметному снижению плотности керамики.

Для микроструктур всех ТР системы $(1-x)\text{BFO}-x/2\text{PFN}-x/2\text{PFW}$ (рис. 12) характерна неоднородная картина с хаотической упаковкой кристаллитов. Габитус зерен – неправильные многогранники. По мере увеличения количества PFW в ТР встречаются зерна в виде параллелепипедов, свидетельствует о том, что спекание происходит в присутствии ЖФ, количество которой увеличивается по мере насыщения системы компонентами, дающими легкоплавкие эвтектики (PbO , WO_3) [6].

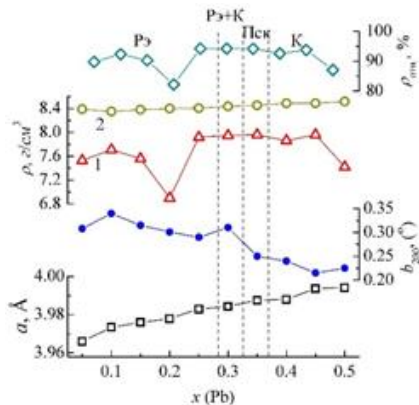


Рисунок 11 – Зависимости параметра a ячейки, полуширины дифракционной линии 200, b_{200} , экспериментальной (1), рентгеновской (2) и относительной плотностей керамики ТР $(1-x)\text{BiFeO}_3 - x/2 \text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3 - x/2 \text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ от концентрации x .

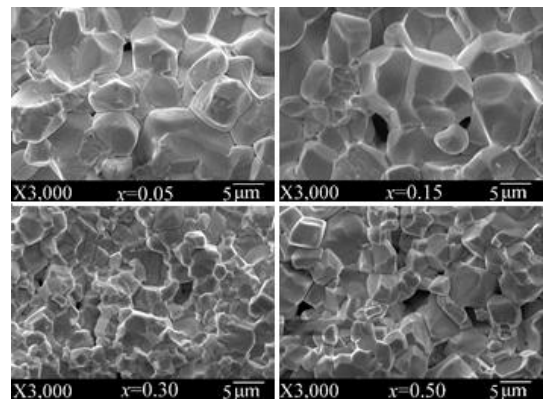


Рисунок 12 – Фрагменты микроструктур ТР системы $(1-x)\text{BFO}-x/2\text{PFN}-x/2\text{PFW}$.

Из зависимостей действительной, ϵ'/ϵ_0 , и мнимой, ϵ''/ϵ_0 , частей относительной диэлектрической проницаемости от температуры в ТР многокомпонентной системы вида $(1-x)\text{BFO}-x/2\text{PFN}-x/2\text{PFW}$ (рис. 13) видно, что для изученных ТР характерны зависимости действительной части диэлектрической проницаемости от температуры имеющие широкий размытый по частоте максимум в области температуры фазового перехода T

= 370 - 550 K, а также стремительное увеличение её значений при достижении $T = 500 - 600$ K.

Анализ поведения мнимой части диэлектрической проницаемости позволяет утверждать, что последнее является следствием резкого роста сквозной электропроводности при указанных температурах. К особенностям термочастотного поведения диэлектрических свойств ТР данной системы можно отнести следующее.

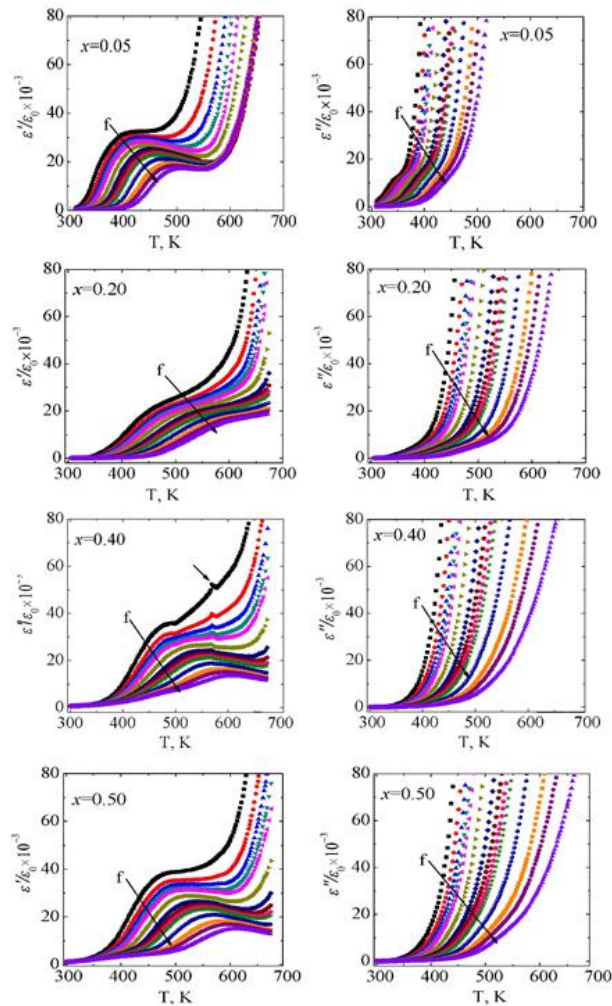


Рисунок 13 – Зависимости действительной ϵ'/ϵ_0 и мнимой ϵ''/ϵ_0 частей диэлектрической проницаемости от температуры в ТР многокомпонентной системы $(1-x)\text{BiFeO}_3$ $x/2 \text{ PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ - $x/2 \text{ PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$.

Для всех ТР системы из интервала концентраций $0.05 \leq x \leq 0.50$ характерна классическая картина диэлектрической релаксации с постепенно снижающимися и смещающимися в область более высоких температур максимумами ϵ'/ϵ_0 при увеличении частоты. Зависимости максимума ϵ'/ϵ_0 от состава на частоте 1кГц ведут себя немонотонно: сначала увеличиваются при $x=0.10$, затем уменьшаются до $x=0.25$, при этом в ТР с $x = 0.2$ наблюдается

наименьшее значение максимума $\varepsilon''/\varepsilon_0$, что может быть связано с указанными выше особенностями структуры и микроструктуры данного ТР. Далее при $x \geq 0.30$ величина максимума $\varepsilon''/\varepsilon_0$ снова растет и остается практически неизменной вплоть до $x=0.50$.

Для ряда ТР с $x = 0.05-0.10$ в области температур от 340 до 400 К на зависимостях $\varepsilon''/\varepsilon_0 (T)$ наблюдаются размытые максимумы выраженного релаксационного характера, как и в бинарной системе $(1-x)$ PFN - x PFW.

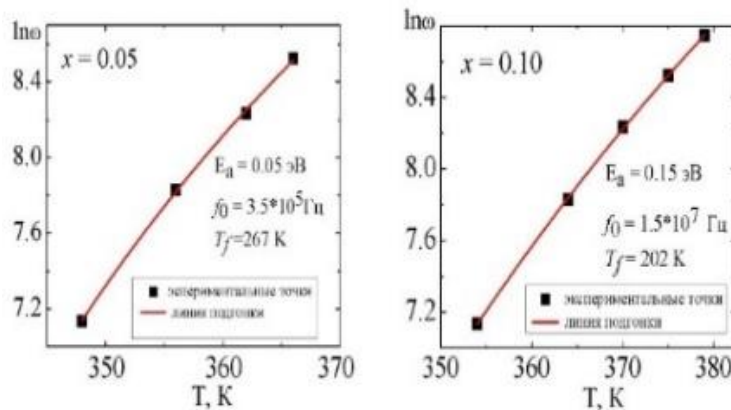


Рисунок 14 - Связь между температурой максимальной диэлектрической проницаемости T_m на зависимостях $\varepsilon''/\varepsilon_0$ и частотой от 200 Гц до 1 кГц, согласно закону Фогеля - Фуллера

Аппроксимация полученных значений максимумов к уравнению VF (рис. 14) показала высокую точность совпадения экспериментальных точек и аппроксимирующих зависимостей, что позволяет говорить о релаксорном характере поведения диэлектрических свойств, указанных ТР. Эти факты согласуется с данными полученными для ТР $(1-x)$ PFN - x PFW и свидетельствует о возникновении в них одних и тех же процессов поляризации, связанных с механизмом прыжковой проводимости.

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

1. Произведена постадийная оптимизация условий фазообразования ТР на основе ниобатов натрия-калия, ниобата меди, ниобата кадмия и цирконата-титаната свинца, а также феррита висмута, феррониобата и ферровольфрамата свинца в рамках твердофазного синтеза и спекания по обычной керамической технологии путем подбора исходных реагентов (монооксиды, гидрокарбонаты, прекурсоры), варьирования термо-временных режимов на всех стадиях изготовления, применения механоактивации на разных стадиях (на стадии формирования шихты, на стадии пресс-порошка) в зависимости от состава, варьирования времени механоактивации (от 5 до 20

мин). На основе рентгенофазового анализа и относительной плотности исследуемых объектов оптимизированы условия получения беспримесных (в некоторых случаях с наименьшим количеством примеси), высокоплотных, высококачественных керамик исследуемых систем.

2. Для всех исследуемых систем получены структурные, микроструктурные, диэлектрические, сегнетоэлектрические, пьезоэлектрические параметры в широком диапазоне внешних воздействий (температуры, частоты переменного электрического поля). Для систем на основе мультиферроиков также получены параметры магнитной структуры. Описаны возможные механизмы формирования макрооткликов (диэлектрических, пьезоэлектрических, магнитных).

3. Добавление только малого количества CuNb_2O_6 (≤ 0.5 мол.%) и CdNb_2O_6 (≤ 5.0 мол.%) приводит к образованию ТР с достаточной однородностью, к увеличению кислородных вакансий, и формированию микроструктуры, содержащей межкристаллитные прослойки, что способствует торможению доменных переориентаций и как следствие росту Q_m .

4. В ТР исследуемых систем наблюдаются явления микроизоморфизма и ограниченного микроизоморфизма, по-видимому, связанные с формированием условий жидкофазного спекания, определяющих уникальные электрофизические свойства ТР на основе ниобата натрия-калия с участием CuNb_2O_6 , CdNb_2O_6 , $(\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$ и PZT.

5. Построена ФД системы $(1-x)\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3 - x\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$. Установлено, что реальная структура $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ и $\text{PbFe}_{0.67}\text{W}_{0.33}\text{O}_3$ является дефектной и неоднородной, характеризуются систематическими нарушениями дальнего порядка и модулированной структурой. Показано, что структурный принцип формирования твердых растворов системы $(1-x)\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3 - x\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ критически зависит от структурных мотивов распределения в исходных оксидах Nb_2O_5 и WO_3 . При концентрации $x \geq 0.6$ блочная структура изменяется на не блочную, а одномерно модулированную в направлении осевых векторов плоскостями кристаллографического сдвига.

6. Показано, что изменение микроструктуры, магнитной подсистемы и макрооткликов критически зависит от реальной (дефектной) структуры ТР системы $(1-x)\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3 - x\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$. Закономерности изменения T_C и магнитного перехода соответствуют логике перехода от

$\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ к $\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ с некоторыми отклонениями обусловленными возникновением локального химическим порядка/беспорядка.

7. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии исследования $\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ выявлено наличие нестехиометрии по кислороду и свинцу в приповерхностном слое, что свидетельствует о критической роли ПКС при формировании микроструктуры и макрооткликов в системе $(1-x)\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ - $x\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$, а также о существенной неоднородности приповерхностного слоя, что говорит неравновесном характере процессов, происходящих при высокотемпературной обработке.

8. Найдены параметры Максвелл - Вагнеровской релаксации максимумов на зависимостях $\varepsilon''/\varepsilon_0$ (Т) ТР системы $(1-x)\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ - $x\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ в области температур выше ФП, обусловленной развитием М-В поляризации, вызванной формированием поляризованных областей в результате эффектов прыжковой проводимости.

9. В тройной системе $(1-x)\text{BiFeO}_3$ - $x/2\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ - $x/2\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ показано, что увеличение концентрации компонентов $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ и $\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ приводит к

- образованию дополнительных кислородных вакансий и изменению их подвижности, что способствует возникновению ПКС, и отклонению структурных характеристик от модели стехиометрического замещения.

- росту разнообразия катионов и увеличению количества ЖФ в системе, что способствует интенсификацией усадки и позволяет получить керамику с высокой плотностью и малой остаточной пористостью.

- возникновению Максвелл - Вагнеровской релаксации, из-за отклика зарядов, накопленных в неоднородных диэлектриках на границе раздела фаз, а также возникновением прыжковой Максвелл - Вагнеровской проводимости вызванной переменной валентностью катионов железа.

- показано, что в ТР системы $(1-x)\text{BiFeO}_3$ - $x/2\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ - $x/2\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ при масштабировании технологии наблюдается трансформация реальной структуры керамики, сопровождающаяся изменениями симметрии усредненной элементарной ячейки, что важно учитывать при внедрении материалов на его основе в производство.

10. Показана возможность практического использования некоторых из исследованных ТР для различных применений в области пьезотехники и микроэлектроники.

Цитированная литература

1. Кингери У.Д. Введение в керамику. Издание второе. Пер.с англ. М.: Изд-во литературы по строительству. — 1967. — 499 с.
2. Резниченко Л.А., Разумовская О.Н., Шилкина Л.А., Алешин В.А. Жидкая фаза в ниобатах щелочных металлов // Сб-к материалов 7-го Международного семинара по физике сегнетоэлектриков-полупроводников. Ростов-на-Дону. Изд-во Мп «Книга». — 1996. — С.149-151.
3. Zhao F., Ge T., Gao J., Chen L., Liu X. Transient liquid phase diffusion process for porous mullite ceramics with excellent mechanical properties // *Ceram. Int.* – 2018. – 44. – PP.19123–19130.
4. P. Tirupathi, S. K. Mandal, A. Chandra Effect of Oxygen Annealing on the Multiferroic Properties of Ca^{2+} Doped BiFeO_3 Nanoceramics // *J. Appl. Phys.* — 2014. — 116.
5. M. Schrade, N Masó, A. Perejón Defect chemistry and electrical properties of BiFeO_3 // *J. Mater. Chem.* — 2017. — 10077.
6. Ф.Н. Галахов Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов // Ин-т химии силикатов им. И.В. Гребенщикова. — Л.: Наука. —1988. — Вып.5. — Ч.4. — 348 с.

Основные результаты работы представлены
в следующих публикациях автора

1.Монографии

- A1. Экологически чистые интеллектуальные материалы с особыми электрическими и магнитными свойствами. Пути поиска: модифицирование : [в 2 т.]. Т. 1. / И. А. Вербенко, **Е. В. Глазунова**, С. И. Дудкина, Л. А. Резниченко. – Ростов-на-Дону : Фонд науки и образования, 2020. – 328 с.
- A2. Экологически чистые интеллектуальные материалы с особыми электрическими и магнитными свойствами. Пути поиска: модифицирование : [в 2 т.]. Т. 2. / И. А. Вербенко, **Е. В. Глазунова**, С. И. Дудкина, Л. А. Резниченко. – Ростов-на-Дону : Фонд науки и образования, 2020. – 322 с.

2. Главы в зарубежных совместных монографиях

- A3. Structure, grains structure and dielectric responses of the ternary system solid solutions $(\text{Bi}_{1-x-y}\text{Pb}_{x+y})(\text{Fe}_{1-x/2-y}\text{Ti}_y\text{Nb}_{x/2})\text{O}_3$ / **E.V. Glazunova**, N. A. Boldyrev, L. A. Shilkina, L. A. Reznichenko, A. V. Nagaenko, I. N. Andryushina // Springer Proceedings in Physics, Surabaya, 19-12 июля 2016 года. – Surabaya: Springer Link, 2017. – Vol. 193. – Ch. 16. – P. 179-189. – DOI: [10.1007/978-3-319-56062-5_16](https://doi.org/10.1007/978-3-319-56062-5_16)
- A4. Features of obtaining solid solutions of the quasi-binary system $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-x\text{Pb}(\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})\text{O}_3$ / K. Andryushin, **E. Glazunova**, L. Shilkina, I. Andryushina, S. Dudkina, I. Verbenko, L. Reznichenko // Springer Proceedings in Physics : Advanced Materials - Proceedings of the International Conference on “Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications”, PHENMA 2018, Busan, 09–

11 августа 2018 года. – Busan: Springer Science and Business Media, LLC, 2019. – Vol. 224. – Ch. 5. – P. 61-68. – DOI: [10.1007/978-3-030-19894-7_5](https://doi.org/10.1007/978-3-030-19894-7_5)

3. Статьи в журналах, индексируемых в БД “ Web of Science”

- A5. Multi-element ferroactive materials based on KNN-PZT compositions with fundamentally different physical properties / A.V. Nagaenko, S.-H. Chang, K.P. Andryushin, L.A. Shilkina, M.I. Mazuritskiy, I.N. Andryushina, **E.V. Glazunova**, A.A. Pavelko, Y.A. Trusov, I.A. Verbenko, L.A. Reznichenko, I.A. Parinov // *Heliyon*. – 2020. – Vol. 6. – № 2. – P. 03497. – DOI: [10.1016/j.heliyon.2020.e03497](https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e03497). Scopus **Q1**
- A6. Effect of Mechanochemical Pretreatment on the Photocatalytic Activity of Bismuth Ferrite / T.V. Krasnyakova, S.A. Yurchilo, V.V. Morenko, I.K. Nosolev, **E.V. Glazunova**, S.V. Khasbulatov, I.A. Verbenko, S.A. Mitchenko // *Kinetics and Catalysis*. – 2020. – Vol. 61. – № 3. – P. 384-389. – DOI: [10.1134/S0023158420030155](https://doi.org/10.1134/S0023158420030155) Scopus **Q3**, WoS **Q4**
- A7. Obtaining, structure, microstructure and dielectric characteristics of ceramics and thin films of ferro-piezoelectric materials based on the PZT system / I. Andryushina, A. Pavlenko, S. Zinchenko, K. Andryushin, L. Shilkina, **E. Glazunova**, A. Nagaenko, D. Stryukov, H. Sadykov, L. Reznichenko // *Journal of Advanced Dielectrics*. – 2020. – Vol. 10 – № 1-2. – P. 2060003. – DOI: [10.1142/S2010135X20600036](https://doi.org/10.1142/S2010135X20600036). Scopus **Q3**.
- A8. Dielectric properties of bismuth-containing pyrochlores: A comparative analysis / M. V. Talanov, **E. V. Glazunova**, V. I. Kozlov, S. P. Kubrin, A. A. Bush, V. M. Talanov, K. E. Kamentsev // *Journal of Advanced Dielectrics*. – 2021. – № 6/II. – P. 216001. DOI: [10.1142/S2010135X21600171](https://doi.org/10.1142/S2010135X21600171) Scopus **Q3**.
- A9. Magnetodielectric effect in ceramics based on $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ / E.V. Glazunova, I.A. Verbenko, K.P. Andryushin, L.A. Shilkina, A.V. Nagaenko, L.A. Reznichenko // *Ferroelectrics*. – 2021. – Vol. 574. – № 1. – P. 115-122. – DOI: [10.1080/00150193.2021.1888055](https://doi.org/10.1080/00150193.2021.1888055) Scopus **Q4**.
- A10. "Internal Structure–Macroresponses" Correlations in Multicomponent $(\text{Na,K})\text{NbO}_3$ – $\text{Pb}(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$ ferroceramics / K.P. Andryushin, I.N. Andryushina, L.A. Shilkina, **E.V. Glazunova**, A.V. Nagaenko, I.A. Verbenko, L.A. Reznichenko // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. – 2019. – Vol. 83. – № 6. – P. 709-712. – DOI: [10.3103/S1062873819060066](https://doi.org/10.3103/S1062873819060066) Scopus **Q4**.
- A11. Structure, Microstructure, and Dielectric and Piezoelectric Responses of $(\text{Bi}_{0.95-x}\text{Pb}_{0.05+x})(\text{Fe}_{0.95-x/2}\text{Ti}_{0.05}\text{Nb}_{x/2})\text{O}_3$ Ternary Solid Solutions / N. A. Boldyrev, **E. V. Glazunova**, L. A. Shilkina, A. V. Nazarenko, Kh. A. Sadykov, L. A. Reznichenko //

- Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2018. – Vol. 82. – № 7. – P. 880-883. – DOI: [10.3103/S1062873818070110](https://doi.org/10.3103/S1062873818070110) Scopus **Q4**.
- A12. Effect of Modification on the Structure, Microstructure, and Dielectric and Electrophysical Characteristics of $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{BaTiO}_3$ Binary Solid Solutions / N. A. Boldyrev, **E. V. Glazunova**, L. A. Shilkina, A. V. Nazarenko, L. A. Reznichenko // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2018. – Vol. 82. – № 7. – P. 841-844. – DOI: [10.3103/S1062873818070109](https://doi.org/10.3103/S1062873818070109) Scopus **Q4**.
- A13. Influence of polyaniline on the electrophysical properties of lead-free ceramics / **E. V. Glazunova**, I. A. Verbenko, K. P. Andryushin, Yu. I. Yurasov, L. A. Reznichenko // Journal of Physics: Conference Series, Yalta, 17-20 мая 2021 года. – Yalta, 2021. – Vol. 1967. – № 1. – P. 012021. – DOI: [10.1088/1742-6596/1967/1/012021](https://doi.org/10.1088/1742-6596/1967/1/012021) Scopus **Q4**

4. Статьи, индексируемые в БД “РИНЦ”

- A14. Интеллектуальные композиционные материалы в системе ниобатов щелочных металлов–титаната-цирконата свинца: оптимизация технологического процесса / **Е. В. Глазунова**, Л. А. Шилкина, К. П. Андрушин, И. Н. Андрушина, И. А. Вербенко, Л. А. Резниченко // Конструкции из композиционных материалов. – 2019. – №3(155). – С. 22-29.
- A15. **Glazunova E.V.** Dielectric properties of solid solutions in a PFN-based system / Glazunova E.V., Verbenko I.A., Shilkina L.A., Nagaenko A.V., Reznichenko L.A. // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. International Science and Technology Conference for Youth "Advanced Materials for Engineering and Functional Purposes" (AMEFP 2020). – 2020. – С. 012008-12008.
- A16. **Glazunova E.V.** Phase formation, structure, and properties of the solid solutions in a system based on $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ and $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ / Glazunova E.V., Verbenko I.A., Shilkina L.A., Nagaenko A.V., Reznichenko L.A. // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. International Science and Technology Conference for Youth "Advanced Materials for Engineering and Functional Purposes" (AMEFP 2020). – 2020. С. 012009.

Работа выполнена по темам:

- Государственное задание в сфере научной деятельности научный проект №0852-2020-0032)/(БАЗ0110/20-3-07ИФ).
- РФФИ № 19-32-90099\19 «Создание мультифункциональных сред с особыми электрическими и магнитными свойствами на основе мультиферроика феррита висмута и веществ со структурой кислородно-октаэдрического типа $AB'B''\text{O}_3$ ».