

УДК 537.9
DOI: 10.7868/S25001640190402

ВЛИЯНИЕ МАЛЫХ ДОБАВОК МЕДИ НА СТРУКТУРУ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МУЛЬТИФЕРРОИКА $\text{YCu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$

© 2019 г. А.В. Назаренко¹, К.Г. Абдулвахидов¹, А.В. Павленко^{1,2}

Аннотация. С использованием обычной керамической технологии изготовлены твердые растворы системы $\text{YCu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ с $x = 0,05; 0,10; 0,15$. Проведены исследования их структуры и микроструктуры. Изучены их диэлектрические свойства, включая измерение температурно-частотных зависимостей относительной диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь (в диапазоне частот $f = 10^2 \dots 10^5$ Гц) и удельного электрического сопротивления ρ при $T = 300\text{--}700$ К. На основе рентгеноструктурного анализа выявлено, что в них формируется преимущественно гексагональная фаза. При этом в образцах с $x = 0,05$ и $x = 0,10$ присутствует небольшое количество перовскитной фазы. Микроскопическое исследование структуры объектов показало достаточно неоднородное зёрненное строение с тремя выраженными типами кристаллитов, что коррелирует с данными рентгеноструктурного анализа. В твердых растворах с $x = 0,15$ обнаружены следы Cu-содержащих жидких фаз, локализованных в межзёрненных прослойках. Исследование физических свойств полученных твердых растворов показало, что все образцы характеризуются достаточно высокой электропроводностью при температурах $T = 300\text{--}700$ К. При анализе зависимостей $\ln\rho(1/T)$ выявлено anomalous поведение, соответствующее, по-видимому, изоструктурному фазовому превращению, предшествующему высокотемпературному параэлектрическому фазовому переходу. Температура возникновения аномалии, фиксируемой также и на зависимостях $\epsilon'/\epsilon_0(T)$ на высоких частотах, увеличивается с 437 до 543 К с ростом концентрации Cu. Обсуждаются причины выявленных закономерностей.

Ключевые слова: манганит иттрия, мультиферроики, твердые растворы, диэлектрическая проницаемость, микроструктура, жидкая фаза.

THE EFFECT OF SMALL COPPER DOPING ON THE STRUCTURE AND DIELECTRIC PROPERTIES OF $\text{YCu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ MULTIFERROICS

A.V. Nazarenko¹, K.G. Abdulkhaidov¹, A.V. Pavlenko^{1,2}

Abstract. Using an ordinary ceramics technology, solid solutions of the $\text{YCu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ system with $x = 0.05; 0.10; 0.15$ were made. Studies of their structure and microstructure have been carried out. Their dielectric properties were studied, including the measurement of the temperature-frequency dependences of the relative permittivity and dielectric loss tangent (in the frequency range $f = 10^2 \dots 10^5$ Hz) and electrical resistivity ρ at $T = 300\text{--}700$ K. Based on an X-ray diffraction analysis, it was revealed that a predominantly hexagonal phase is formed in the objects. Moreover, in samples with $x = 0.05$ and $x = 0.10$, a small amount of the perovskite phase is present. The microscopic study of the objects structures showed a rather heterogeneous grain structure with three distinct types of crystallites, which correlates with the data of the X-ray diffraction analysis. Traces of Cu-containing liquid phases localized in intergranular interlayers were found in the solid solutions with $x = 0.15$. The study of the physical properties of the obtained solid solutions showed that all samples are characterized by a sufficiently high electrical conductivity at temperatures $T = 300\text{--}700$ K. An analysis of the $\ln\rho(1/T)$ dependences revealed an anomalous behavior corresponding, apparently, to the isostructural phase

¹ Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук (Federal Research Centre the Southern Scientific Centre of the Russian Academy of Sciences, Rostov-on-Don, Russian Federation), Российская Федерация, 344006, г. Ростов-на-Дону, пр. Чехова, 41, e-mail: avnazarenko1@gmail.com

² Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета (Research Institute of Physics of Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russian Federation), Российская Федерация, 344090, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194

transformation preceding the high-temperature paraelectric phase transition. The temperature at which an anomaly occurs, which is also recorded in the $\varepsilon'/\varepsilon_0(T)$ dependences at high frequencies, increases from 437 to 543 K with increasing Cu concentration. The reasons for the revealed patterns are discussed.

Keywords: yttrium manganese, multiferroics, solid solutions, dielectric constant, microstructure, liquid phase.

ВВЕДЕНИЕ

Среди манганитов редкоземельных элементов манганит иттрия YMnO_3 занимает особую позицию. Ряд манганитов редкоземельных элементов от лантана La до диспрозия Dy образуется в основном в орторомбической системе (Orth-фаза), а от гольмия Ho до лютеция Lu – в гексагональной (Hex-фаза), что связывают в большинстве случаев с монотонным изменением ионного радиуса на протяжении всего ряда. Манганит иттрия отличается от ряда соединений этой группы тем, что может существовать как Orth-фаза, так и в Hex-фаза, хотя его орторомбическая структура довольно сложна в получении.

YMnO_3 является низкотемпературным мультиферроиком, сочетающим сегнетоэлектрические и антиферромагнитные свойства. Синтезируется он при достаточно высоких температурах $T_{\text{синт}} \sim 1300$ К. При комнатной температуре YMnO_3 является сегнетоэлектриком с пространственной группой симметрии $P6_3cm$ ($a_H = 6,15$ Å, $c_H = 11,40$ Å) [1]. Известно, что антиферромагнитное упорядочение в нем возникает ниже температуры $T_N \approx 73$ К, а переход в параэлектрическую фазу осуществляется при $T_C \approx 900$ К [2; 3]. Перовскитная Orth-фаза образуется при высоких давлениях и температурах, имеет пространственную группу симметрии $Pnma$ [4] и не является устойчивой – повторный отжиг переводит образец в Hex-фазу [5]. Более устойчивой она является в твердых растворах (ТР) на основе YMnO_3 . В частности, в ТР $\text{YCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($0 < x < 0,8$) [6] во всем интервале концентраций при комнатной температуре формировалась Orth-фаза, а в ТР $\text{YCr}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{O}_3$ гексагональная и орторомбическая фазы сосуществуют. Похожая ситуация наблюдается и в ТР с добавлением Co и Ni [7]. Здесь образующаяся перовскитная фаза имеет концентрационный изоструктурный фазовый переход с изменением соотношения параметров ячейки (так называемые O и O' фазы [8]).

Как показал анализ литературы, внедрение ионов меди Cu в YMnO_3 , которые в перовскитных

структурах могут быть в различных валентных состояниях, является достаточно перспективным. В частности, встраивание катионов меди в В-позиции может привести к возникновению в структуре катионов марганца в различных степенях окисления (от Mn(II) до Mn(VII)), что может оказать существенное влияние как на магнитные, так и на диэлектрические характеристики материала. Целью данной работы является исследование возможности синтеза твердых растворов $\text{YCu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ при малых концентрациях ($x = 5\text{--}15\%$) и изучение их структуры, микроструктуры и физических свойств.

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ

При синтезе ТР $\text{YCu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ ($0,05 < x < 0,15$) использовали простые оксиды исходных элементов (Y_2O_3 , CuO и Mn_2O_3) качеством не ниже ч.д.а. Стехиометрические смеси образцов перемешивали в этиловом спирте в течение 1 часа, после чего брикетировали в таблетки диаметром 5 мм. Стадию синтеза проводили поэтапно при температурах $T_1 = 850$ °C (3 часа) и $T_2 = 1160$ °C (2 часа).

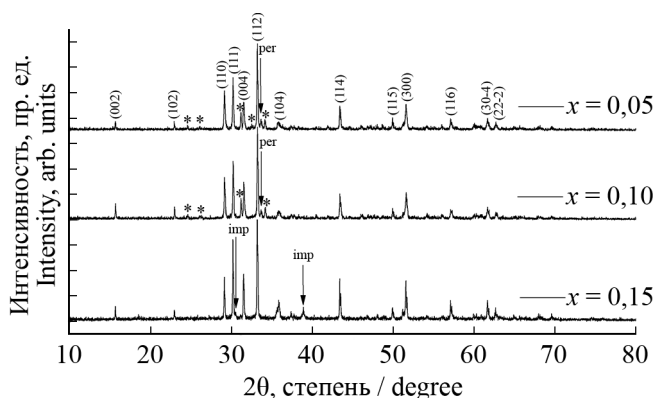


Рис. 1. Рентгенограммы составов $\text{YCu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ после обжига при температуре $T_2 = 1160$ °C: * – отдельно выраженные пики орторомбической фазы типа YMn_2O_5 ; per – видимые пики перовскитовой фазы типа YMnO_3 (p); imp – примесь в виде разложившихся компонентов.

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the $\text{YCu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ compositions after synthesis at $T_2 = 1160$ °C temperature: * – separately expressed peaks of the orthorhombic phase of the YMn_2O_5 type; per – the visible peaks of the perovskite phase of the YMnO_3 (p) type; imp – impurity in the form of decomposed components.

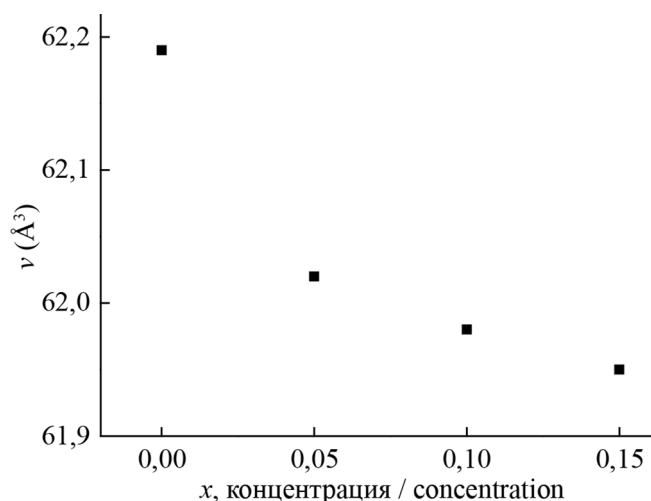


Рис. 2. Зависимость объемов гексагональной ячейки, приведенных на одну молекулу.

Fig. 2. Dependence of the hexagonal cell volumes reduced to one molecule.

Для исследования структуры объектов применяли метод рентгеноструктурного анализа с использованием настольного рентгеновского дифрактометра Bruker D2 PHASER. Изучение микроструктуры проводили на сканирующем электронном микроскопе Carl Zeiss EVO 40 и 3D-сканирующем лазерном микроскопе Keyence VK-9700.

Температурные зависимости относительной диэлектрической проницаемости $\varepsilon'/\varepsilon_0$ ($\varepsilon_0 = 8,75 \cdot 10^{-12}$ Ф/м – диэлектрическая постоянная) и тангенса угла диэлектрических потерь, $\tan \delta$, в диапазоне частот $f = 10^2 \dots 10^5$ Гц и удельного электрического сопротивления ρ образцов при

$T = 300\text{--}700$ К получали с помощью измерительного стенда на базе LCR-метра НЮКИ 35-50. Для проведения измерений на поверхность керамики наносили пасту AUROMAL 38 (DODUCO GmbH).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенный на всех этапах синтеза материалов рентгеноструктурный анализ показал, что первичный отжиг при температуре T_1 явился начальной стадией образования Нех-фазы YMnO_3 , однако не все компоненты полностью вступали в химическую реакцию. После обжига при температуре T_2 все рефлексы исходных оксидов полностью исчезли. Детальная расшифровка рентгенограмм (рис. 1) показала, что происходит параллельное образование Нех-фазы и орторомбической неперовскитной фазы типа YMn_2O_5 (*Pbam*). Отметим, однако, что в образцах с концентрациями $x = 0,05$ и $x = 0,10$ обнаружено небольшое количество (до 5 %) перовскитной фазы (типа YMnO_3 , *Pnma*). В целом количество орторомбической фазы в данных ТР уменьшается с увеличением концентрации Cu, а в ТР с $x = 0,15$ она полностью отсутствует, однако на рентгенограмме наблюдались следы Cu-содержащих примесных фаз, которые образовались, по-видимому, вследствие разложения. Уменьшение объема гексагональной ячейки свидетельствует о частичном вхождении ионов Cu в структуру YMnO_3 (рис. 2).

Полученные данные по исследованию микроструктуры образцов после синтеза при температуре T_2 хорошо коррелировали с приведенными выше

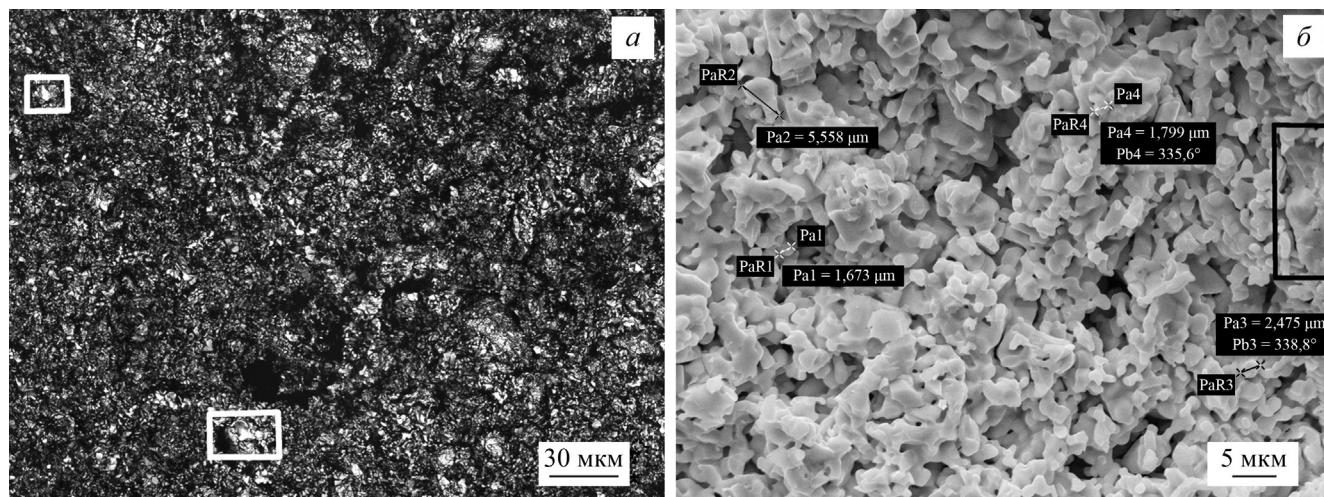


Рис. 3. Микроструктура YMnO_3 с концентрацией меди $x = 0,05$: а – общий вид; б – разброс размеров кристаллитов. Прямоугольниками выделены «крупные» кристаллиты.

Fig. 3. Microstructure of YMnO_3 with $x = 0,05$ Cu doping: а – general view; б – the variation in crystallite sizes. “Large” crystallites are marked with rectangles.

результатами рентгеноструктурного анализа. Для ТР с концентрациями меди $x = 0,05$ и $x = 0,10$ имеются 3 типа кристаллитов: «мелкие» – 1–1,5 мкм, имеющие округлую форму, «средние» – 5–6 мкм, имеющие неправильную форму, «крупные» – 12–15 мкм (рис. 3, 4). В образцах с концентрацией $x = 0,10$ наиболее выражено формирование при синтезе различных типов кристаллитов, а «крупные» кристаллиты имеют более правильную форму (рис. 4). Также здесь можно заметить изоструктурные области различных фаз с четкими границами (рис. 4, выделенные области), что визуально подтверждает многофазность образцов.

В случае ТР с $x = 0,15$ имеет место иная ситуация. Несмотря на наличие достаточно высокой визуально наблюдаемой пористости структуры, все кристаллиты имеют идентичную форму с округлыми краями. Границы приобрели четкие очертания, при этом на стыках зерен в некоторых местах идентифицируются межзёренные прослойки, являющиеся следствием возникновения при синтезе объектов жидких фаз эвтектического происхождения (рис. 5), вероятнее всего, Си-содержащих. Подобная картина наблюдалась в керамике феррониобата свинца, модифицированного на стадии карбоната лития или оксида марганца [9]. Для подтверждения данного предположения был проведен элементный анализ данных прослоек с использованием дополнительной рентгеновской приставки энергодисперсионного микроанализа INCA Energy (Oxford Instruments, Великобритания) для электронного сканирующего микроскопа (рис. 5, вставка). Как видно, концентрация меди в этих областях значительная, а наличие марганца и иттрия, скорее всего, связано с близким расположением зерен, границы которых попали в исследуемую область.

Зависимости удельного электрического сопротивления керамик от температуры приведены на рисунке 6. При комнатной температуре образцы характеризовались достаточно высокой электропроводностью ($\rho \sim 10^4\text{--}10^5 \text{ Ом} \cdot \text{см}$), что в случае Mn-содержащих соединений, вероятнее всего, обусловлено наличием в структуре катионов марганца в различных степенях окисления. При увеличении температуры во всех трех объектах наблюдалось монотонно снижение ρ и формирование аномалии (излом на зависимости $\ln\rho(1/T)$), свидетельствующей об изменении энергии активации процесса, при этом с увеличением концентрации Си данная аномалия смещалась в высокотемпературную область. Учитывая данные работ [2; 10; 11], это можно свя-

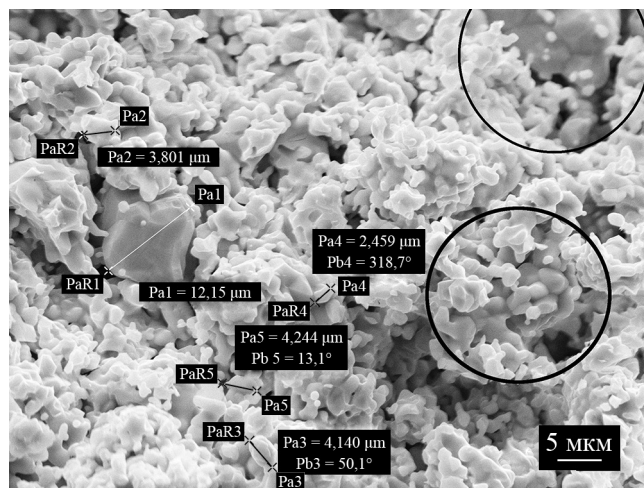


Рис. 4. Микроструктура YMnO_3 с концентрацией меди $x = 0,10$. Выделены области различных кристаллитов с отчетливо заметными межзёренными границами.

Fig. 4. Microstructure of YMnO_3 with $x = 0.10$ Cu doping. Areas of various crystallites with distinctly noticeable grain boundaries are marked with circles.

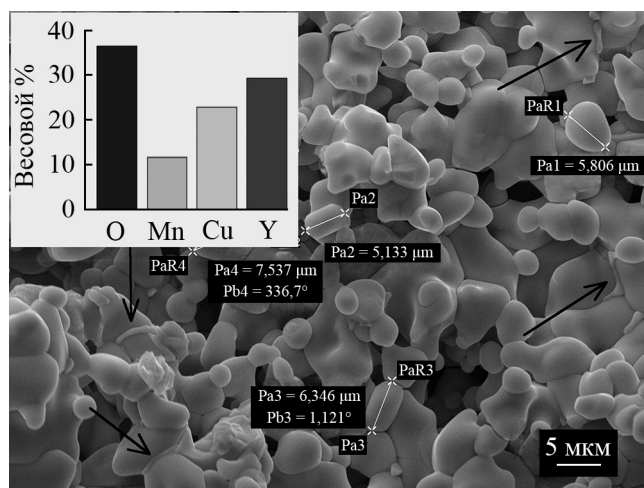


Рис. 5. Микроструктура YMnO_3 с концентрацией меди $x = 0,15$. Стрелками указаны прослойки с жидкой фазой. На вставке приведены результаты элементного анализа одного из участков с жидкой фазой.

Fig. 5. Microstructure of YMnO_3 with $x = 0.15$ Cu doping. The arrows indicate the interlayers with the liquid phases. The inset shows the elemental analysis results of one of the sites with the liquid phase.

зять с «изоструктурной» фазовой перестройкой, которая может происходить за счет смещений и поворотов Mn-содержащих бипирамид. Такое фазовое превращение является промежуточным между параэлектрической и сегнетоэлектрической фазами.

В качестве примера на рисунке 7 представлены температурно-частотные зависимости ϵ'/ϵ_0 для керамики $\text{YCu}_{0,15}\text{Mn}_{0,85}\text{O}_3$. При комнатной температу-

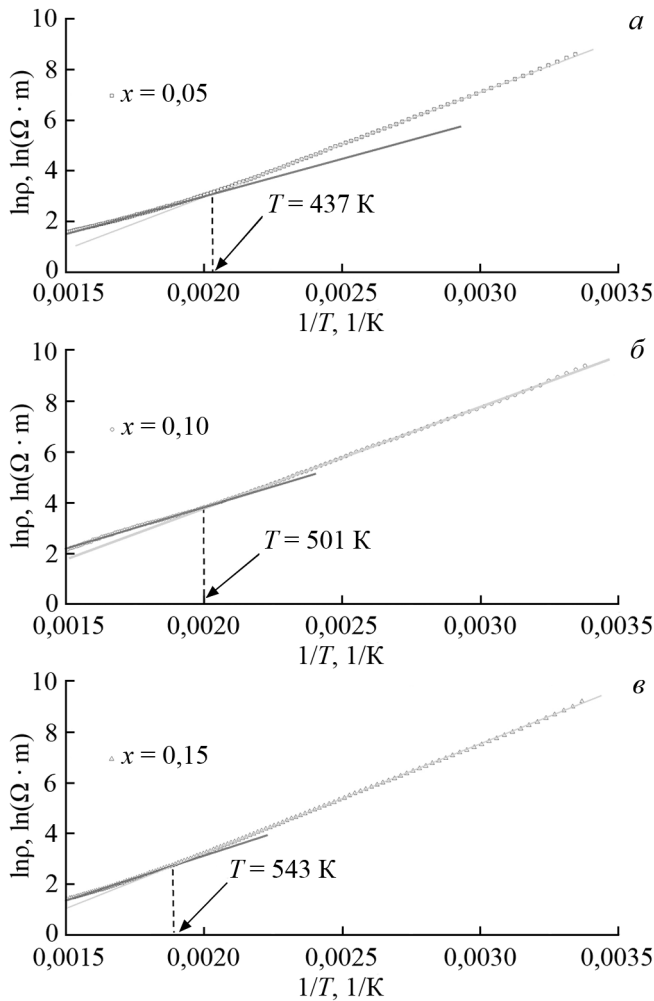


Рис. 6. Зависимости $\rho(T)$ образцов $\text{YCu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ при $x = 0,05$ (а), $0,10$ (б), $0,15$ (в), построенные в координатах Аррениуса $\ln \rho(1/T)$.

Fig. 6. $\rho(T)$ dependence of $\text{YCu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ at $x = 0.05$ (а), 0.10 (б), 0.15 (в) plotted in Arrhenius coordinates $\ln \rho(1/T)$.

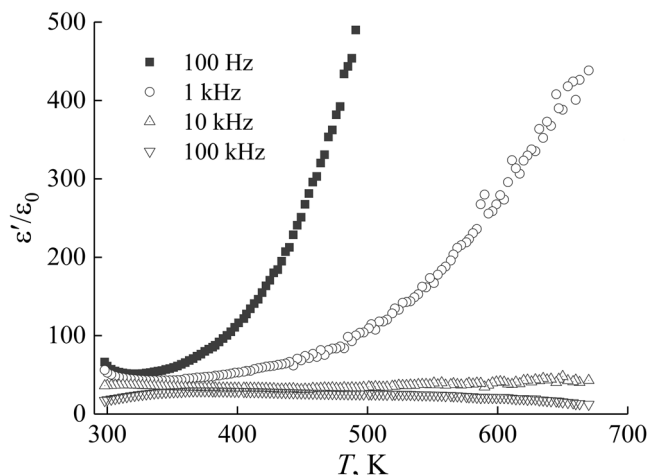


Рис. 7. Зависимости $\epsilon'/\epsilon_0(T)$ керамики $\text{YCu}_{0.15}\text{Mn}_{0.85}\text{O}_3$ при $f = 10^2 \dots 10^5$ Гц.

Fig. 7. $\epsilon'/\epsilon_0(T)$ dependence of $\text{YCu}_{0.15}\text{Mn}_{0.85}\text{O}_3$ at $f = 10^2 \dots 10^5$ Hz.

ре материал характеризовался достаточно низкими значениями диэлектрической проницаемости в анализируемом диапазоне частот и высокими значениями тангенса угла диэлектрических потерь (более 2), что является следствием отмеченной ранее высокой электропроводности объекта. Увеличение температуры приводило к усилению дисперсии ϵ'/ϵ_0 и росту $\tan \delta$, что обусловлено усилением вклада в регистрируемый диэлектрический отклик эффектов межслоевой поляризации [12]. Аномалия же в окрестности $T \sim 543$ К на зависимостях $\epsilon'/\epsilon_0(T)$ фиксировалась только при высоких частотах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках обычной керамической технологии были изготовлены твердые растворы системы $\text{YCu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ с $x = 0,05; 0,10; 0,15$. Выявлено, что в них формируется преимущественно гексагональная фаза. При этом в образцах с $x = 0,05$ и $x = 0,10$ присутствует небольшое количество перовскитной фазы с орторомбическим искажением ячейки. При исследовании микроструктуры объектов установлено, что им свойственно достаточно неоднородное зёрненное строение с размерам кристаллитов от 1 до 15 мкм, а в ТР с $x = 0,15$ обнаружены следы возникновения в материале на стадии синтеза Си-содержащих жидких фаз, локализованных в межзёрненных прослойках. Обнаружена корреляция данных рентгеноструктурного и микроструктурного анализа. При анализе диэлектрических свойств керамик, характеризующихся достаточно высокой электропроводностью, выявлено anomalous поведение при $T = 437$ К ($x = 0,05$), $T = 501$ К ($x = 0,10$) и $T = 543$ К ($x = 0,15$), связанное, вероятнее всего, с промежуточным «изоструктурным» фазовым превращением, через которое происходит переход в параэлектрическую высокотемпературную фазу. Для уточнения природы появления такой фазы необходимо провести дополнительные исследования структуры в этом диапазоне температур и свойств полученных объектов, в частности эффекта магнитосопротивления, что будет нами реализовано в дальнейших работах.

Работа осуществлена на оборудовании ЦКП ЮНЦ РАН (№ 501994) в рамках проектов ГЗ ЮНЦ РАН на 2019 г., № госрегистрации 01201354247 (А.В. Назаренко и А.В. Павленко) и № гр. ААА-А-А19-119040390084-3 (К.Г. Абдулвахидов).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

REFERENCES

- Alonso J.A., Martínez-Lope M.J., Casais M.T., Fernández-Díaz M.T. 2000. Evolution of the Jahn–Teller Distortion of MnO_6 Octahedra in RMnO_3 Perovskites ($R = \text{Pr, Nd, Dy, Tb, Ho, Er, Y}$): A Neutron Diffraction Study. *Inorganic Chemistry*. 39(5): 917–923. doi: 10.1021/ic990921e
- Lonkai Th., Tomuta D.G., Amann U., Ihringer J., Hendriks R.W.A., Többens D.M., Mydosh J.A. 2004. Development of the high-temperature phase of hexagonal manganites. *Physical Review B*. 69(13): 134108. doi: 10.1103/PhysRevB.69.134108
- Huang Z.J., Cao Y., Sun Y.Y., Xue Y.Y., Chu C.W. 1997. Coupling between the ferroelectric and antiferromagnetic orders in YMnO_3 . *Physical Review B*. 56(5): 2623. doi: 10.1103/PhysRevB.56.2623
- Gupta H.C., Ashdhir P. 1999. Lattice dynamics of orthorhombic perovskite YMnO_3 . *Physica B: Condensed Matter*. 262(1–2): 1–4. doi: 10.1016/S0921-4526(98)00661-9
- Prokudina S.A., Rubinchik Y.S., Pavlyuchenko M.M. 1976. Solid-phase reactions in system $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--Mn}_2\text{O}_3$. *Inorganic Materials*. 12: 598–603.
- Nguetu Kamlo A., Bernard J., Lelievre C., Houivet D. 2011. Synthesis and NTC properties of $\text{YCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ceramics sintered under nitrogen atmosphere. *Journal of the European Ceramic Society*. 31(8): 1457–1463. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2010.12.025
- Moure A., Hungria T., Castro A., Galy J., Peña O., Tartaj J., Moure C. 2012. Doping influence on the stability of YMnO_3 orthorhombic perovskite obtained by mechanosynthesis. *Materials Chemistry and Physics*. 133(2–3): 764–771. doi: 10.1016/j.matchemphys.2012.01.087
- Zhou J.-S., Goodenough J.B. 2005. Universal octahedral-site distortion in orthorhombic perovskite oxides. *Physical Review Letters*. 94(6): 065501. doi: 10.1103/PhysRevLett.94.065501
- Павленко А.В., Болдырев Н.А., Резниченко Л.А., Вербенко И.А., Константинов Г.М., Шилкина Л.А. 2014. Микроструктура, диэлектрические и пьезоэлектрические свойства керамики $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$, модифицированной Li_2CO_3 и MnO_2 . *Неорганические материалы*. 50(7): 806–812. doi: 10.7868/S0002337X14070112
- Tomczyk M., Vilarinho P.M., Moreira A., Almeida A. 2011. High temperature dielectric properties of YMnO_3 ceramics. *Journal of Applied Physics*. 110(6): 064116. doi: 10.1063/1.3629996
- Fennie C.J., Rabe K.M. 2005. Ferroelectric transition in YMnO_3 from first principles. *Physical Review B*. 72: 100103. doi: 10.1103/PhysRevB.72.100103
- Богатин А.С., Турик А.В. 2013. Процессы релаксационной поляризации в диэлектриках с большой сквозной проводимостью Ростов н/Д, Феникс: 256 с.
- Alonso J.A., Martínez-Lope M.J., Casais M.T., Fernández-Díaz M.T. 2000. Evolution of the Jahn–Teller Distortion of MnO_6 Octahedra in RMnO_3 Perovskites ($R = \text{Pr, Nd, Dy, Tb, Ho, Er, Y}$): A Neutron Diffraction Study. *Inorganic Chemistry*. 39(5): 917–923. doi: 10.1021/ic990921e
- Lonkai Th., Tomuta D.G., Amann U., Ihringer J., Hendriks R.W.A., Többens D.M., Mydosh J.A. 2004. Development of the high-temperature phase of hexagonal manganites. *Physical Review B*. 69(13): 134108. doi: 10.1103/PhysRevB.69.134108
- Huang Z.J., Cao Y., Sun Y.Y., Xue Y.Y., Chu C.W. 1997. Coupling between the ferroelectric and antiferromagnetic orders in YMnO_3 . *Physical Review B*. 56(5): 2623. doi: 10.1103/PhysRevB.56.2623
- Gupta H.C., Ashdhir P. 1999. Lattice dynamics of orthorhombic perovskite YMnO_3 . *Physica B: Condensed Matter*. 262(1–2): 1–4. doi: 10.1016/S0921-4526(98)00661-9
- Prokudina S.A., Rubinchik Y.S., Pavlyuchenko M.M. 1976. Solid-phase reactions in system $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--Mn}_2\text{O}_3$. *Inorganic Materials*. 12: 598–603.
- Nguetu Kamlo A., Bernard J., Lelievre C., Houivet D. 2011. Synthesis and NTC properties of $\text{YCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ceramics sintered under nitrogen atmosphere. *Journal of the European Ceramic Society*. 31(8): 1457–1463. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2010.12.025
- Moure A., Hungria T., Castro A., Galy J., Peña O., Tartaj J., Moure C. 2012. Doping influence on the stability of YMnO_3 orthorhombic perovskite obtained by mechanosynthesis. *Materials Chemistry and Physics*. 133(2–3): 764–771. doi: 10.1016/j.matchemphys.2012.01.087
- Zhou J.-S., Goodenough J.B. 2005. Universal octahedral-site distortion in orthorhombic perovskite oxides. *Physical Review Letters*. 94(6): 065501. doi: 10.1103/PhysRevLett.94.065501
- Pavlenko A.V., Boldyrev N.A., Reznichenko L.A., Verbenko I.A., Konstantinov G.M., Shilkina L.A. 2014. Microstructure and dielectric and piezoelectric properties of $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ ceramics modified with Li_2CO_3 and MnO_2 . *Inorganic materials*. 50(7): 750–756. doi: 10.1134/S0020168514070115
- Tomczyk M., Vilarinho P.M., Moreira A., Almeida A. 2011. High temperature dielectric properties of YMnO_3 ceramics. *Journal of Applied Physics*. 110(6): 064116. doi: 10.1063/1.3629996
- Fennie C.J., Rabe K.M. 2005. Ferroelectric transition in YMnO_3 from first principles. *Physical Review B*. 72: 100103. doi: 10.1103/PhysRevB.72.100103
- Bogatyn A.S., Turik A.V. 2013. *Protsessy relaksatsionnoy polyarizatsii v dielektrikakh s bol'shoy skvoznoy provodimost'yu*. [Relaxation polarization processes in dielectrics with high through conductivity]. Rostov-on-Don, Feniks: 256 p. (In Russian).

Поступила 24.07.2019