

На правах рукописи

Павленко Анатолий Владимирович

**ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И МАКРООТКЛИКИ
СЕГНЕТОАКТИВНЫХ СРЕД СО СТРУКТУРАМИ
ПЕРОВСКИТА И ТЕТРАГОНАЛЬНОЙ
ВОЛЬФРАМОВОЙ БРОНЗЫ**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Ростов-на-Дону

2019

Работа выполнена в отделе интеллектуальных материалов и нанотехнологий Научно-исследовательского института физики Южного федерального университета, отделе физики, химии и информатики Южного научного центра РАН.

Научный консультант: доктор физико-математических наук, профессор **РЕЗНИЧЕНКО** Лариса Андреевна
(Южный федеральный университет, НИИ физики, отдел интеллектуальных материалов и нанотехнологий, заведующий)

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук **ЧЕБОТАРЕВ** Сергей Николаевич
(Южно-Российский государственный политехнический университет имени М.И. Платова, кафедра «Физика и фотоника», заведующий)

доктор физико-математических наук **УМХАЕВА** Зарган Сайпудиновна
(Чеченский государственный университет, кафедра «Физика твердого тела», профессор)

доктор физико-математических наук, **ИСАЕВ** Владислав Андреевич
(Кубанский государственный университет, кафедра «Теоретическая физика и компьютерные технологии», заведующий)

Ведущая организация: **Институт физики Дагестанского научного центра Российской академии наук, г. Махачкала**

Защита состоится **12 апреля 2019** года в **14.30** часов на заседании диссертационного совета Д **212.208.05** (*физико-математические науки*), спец. 01.04.07 - *Физика конденсированного состояния*, при Южном федеральном университете по адресу: Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194, ауд. 411.

С диссертацией можно ознакомиться в Зональной научной библиотеке им. Ю.А. Жданова ЮФУ по адресу: Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 21Ж и на сайте ЮФУ <http://hub.sfedu.ru/diss/announcement/d60d1cbb-c1d8-4a07-9784-0a9daaa4a6f7/>.

Автореферат разослан

« ____ » февраля 2019 года

Отзыв на автореферат (*укажите дату отзыва, полностью свои ФИО, степень со специальностью, звание, организацию, подразделение, должность, адрес, телефон, e-mail*) с заверенной Вашей подписью и печатью учреждения просим направлять в 2 экз. ученому секретарю диссертационного совета Д 212.208.05 при ЮФУ по адресу: 344090, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194, НИИ физики ЮФУ, а также в формате .pdf – на *e-mail* geguzina@sfedu.ru.

Ученый секретарь диссертационного совета

Д **212.208.05** при ЮФУ

Гегузина Галина Александровна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Интенсивное развитие в последние десятилетия функциональной электроники, напрямую связанное с успехами в области физического материаловедения, привело к тому, что в настоящее время в физике конденсированного состояния получению и исследованию свойств активных диэлектрических материалов, таких как мультиферроики и сегнетоэлектрики, уделяется огромное внимание. Это обусловлено тем, что освоение технологических решений в этом направлении, на фоне стремления к миниатюризации, универсализации и удешевлению продукции, требует проведения комплекса фундаментальных теоретических и экспериментальных исследований этих групп материалов, направленных на понимание особенностей электрического и магнитного упорядочений в керамиках, монокристаллах и тонких пленках, формирующихся под действием деформационных, электрических и магнитных полей. При этом движение, с одной стороны, в область многоэлементных сред, а, с другой, - к наноразмерным состояниям веществ ставит изучение влияния внешних воздействий на свойства подобных объектов, полученных в различных твердотельных состояниях, в ряд наиболее важных задач в научном и практическом плане. В силу вышесказанного **актуальным** представляются исследования, посвященные выявлению общих принципов формирования корреляционных связей состав – термодинамическая предыстория (условия получения) – внутренняя структура (кристаллическая, доменная, зёрненная) – внешние воздействия (температура, электрические, магнитные, деформационные поля) – области применения электроактивных сред на основе ниобатов щелочных и щелочноземельных металлов, мультиферроиков с участием в качестве базовых соединений $PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$, $AFe_{2/3}W_{1/3}O_3$ ($A = Sr, Ba$), $BiFeO_3$, $BiMnO_3$ и их твёрдых растворов (ТР), в том числе, модифицированных, выполненных в виде керамик, монокристаллов и тонких плёнок, что и стало **целью** данной работы.

Для достижения цели исследований необходимо было осуществить решение следующих **основных задач**:

- на основе анализа библиографических и патентных сведений определить перспективные для экспериментальных и теоретических исследований объекты и дать физико-химическое обоснование этого выбора;
- опираясь на результаты подготовленного обзора современных трендов в области создания, исследования и применения Fe-, Mn-, Nb- содержащих активных материалов, оценить эффективность использования известных методов их получения в различных твердотельных состояниях;
- путем направленной вариации термодинамических параметров, выступающих в качестве деталей технологий (температур, длительностей, кратностей обжигов, начальной температуры подложки, рабочего давления, величины ВЧ - мощности), на серии проб каждой исследуемой композиции осуществить поэтапную оптимизацию условий получения, адаптированных к конкретным типам твердотельных состояний (керамики, монокристаллы, тонкие пленки) объектов и обеспечивающих, в том числе, реализацию в них целевого набора макрохарактеристик и их сочетаний;

- изучить процессы фазообразования, эволюцию дефектной ситуации, связанной с кристаллохимической спецификой объектов, и влияние термодинамической предыстории на их физические свойства;
- изготовить экспериментальные образцы заданной топологии по выбранным технологическим режимам и оценить воспроизводимость их свойств;
- осуществить анализ микроструктуры монокристаллов и керамик, поверхности тонкоплёночных структур и их качественно - количественного (концентрационного) состава, применяя методы электронной, оптической и атомно-силовой (АСМ) микроскопии, электронно-зондового микроанализа (ЭЗМА) и рентген-флуоресцентного анализа;
- на основе данных рентгенофазового анализа (РФА), прецизионных рентгеноструктурных (РСА) исследований, спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) и мёссбауэровской (МБ) спектроскопии построить диаграммы состояний исследуемых систем; выявить в них локализацию фаз (симметричных, сегнетоэлектрических (СЭ) и магнитных), фазовых состояний (ФЗ), морфотропных областей (МО); превращений, связанных с изменением изоморфных типов ТР; структурных неустойчивостей, обусловленных несовершенствами кристаллической структуры объектов; раскрыть механизмы наблюдаемых явлений;
- создать измерительные стенды и произвести измерения диэлектрических, СЭ, магнитодиэлектрических (МДЭ), пьезоэлектрических и упругих параметров объектов при $T=(10\div 10^3)$ К, в интервалах напряжений $(0.0\div 3.0)$ кВ постоянного и частот $f=(10^{-1}\div 10^6)$ Гц переменного электрических полей, индукции магнитного поля $B=(0\div 5.0)$ Тл;
- на этой основе выявить области существования ТР с различным характером проявления СЭ и МДЭ свойств;
- установить закономерности изменения внутренней структуры (кристаллической, зеренной, доменной) и макросвойств от качественно-количественного состава объектов и возможность управления ими путем изоморфных замещений ионов, в том числе, в процессе модифицирования исследуемых сред;
- выявить зависимости макросвойств объектов от параметров, характеризующих кристаллическую структуру, мезоскопические неоднородности, кристаллитное строение, и на этой базе установить корреляционные связи состав – структура – свойства;
- разработать научно-обоснованные принципы целенаправленного моделирования и управления свойствами выбранных объектов, методологию поиска перспективных композиций и способов их атомарного конструирования в различных твердотельных состояниях и создать на этой основе новые полифункциональные (интеллектуальные) материалы для различных практических применений; произвести их патентование, доказав соответствие созданных материалов требованиям патентоспособности «изобретательский уровень» и «промышленная применимость».

Объекты исследования и их твердотельные состояния:

- *керамики:*
 - $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ (PFN),
 - $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$, модифицированный сверхстехиометрически добавками 1, 2 и 3 масс. % MnO_2 и Li_2CO_3 , соответственно;
 - ТР бинарной системы $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ ($x = 0.00 \div 1.00$; в диапазоне $0.00 \leq x \leq 0.25$ и $0.40 \leq x \leq 1.00$ концентрационный шаг составил $\Delta x = 0.05$; в интервале $0.25 < x < 0.40$ – $\Delta x = 0.025$);
 - ТР состава $\text{Bi}_{1-y}\text{La}_y\text{MnO}_3$ ($y=0.4, 0.5, 0.6$);
 - $\text{AFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ ($A = \text{Sr}, \text{Ba}$);
 - ТР состава $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{NbO}_6$;
 - многоэлементные композиции на основе ТР вида $(1-x)(\text{K}_{0.46}\text{Na}_{0.54}\text{Nb}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{O}_3)-x\text{LiSbO}_3$ ($x = 0.02, 0.04, 0.06$), модифицированные сверхстехиометрически CdO (1 масс. %), NiO (1 масс. % и 2 масс. %) и $\text{CuO}+\text{TiO}_2$ (2 масс. %);
- *монокристаллы:*
 - $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3, 0.05\text{BiFeO}_3-0.95\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$;
- *гетероструктуры на основе тонких пленок:*
 - $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{NbO}_6/\text{MgO}(001), \text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{NbO}_6/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{MgO}(001)$
 - $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{NbO}_6/\text{Si}(001), \text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{NbO}_6/\text{Pt}/\text{Si}(001); \text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{NbO}_6/\text{Al}_2\text{O}_3;$
 - $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{NbO}_6/\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3; \text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3/\text{Si}(001), \text{SrFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3/\text{MgO}(001),$
 - $\text{SrFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3//\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3.$

Научная новизна. При выполнении диссертационных исследований впервые:

– экспериментально определены оптимальные технологические режимы изготовления высокоплотных, беспримесных образцов (в том числе, крупногабаритных) многоэлементных сред на основе сложных Fe, Mn,- и Nb-содержащих оксидов, принадлежащих структурным семействам типа перовскита и тетрагональной вольфрамовой бронзы, в различных твердотельных состояниях (керамики, монокристаллы, низкоразмерные структуры – тонкие пленки); установлены в них корреляционные связи элементный состав – термодинамическая предыстория (условия получения) – внутренняя структура (кристаллическая, доменная, зеренная) и степень ее совершенства (дефектность) – макроотклики (диэлектрические, сегнетоэластические, пьезоэлектрические, магнитные), на основе которых создана новая научно-техническая продукция;

– детально, с использованием комплекса взаимодополняющих методик исследования химического состава, структуры и физических свойств при температурах ($10 \div 10^3$) К, в интервалах напряжений ($0.0 \div 3.0$) кВ постоянного и частот ($10^{-1} \div 10^6$) Гц электрических полей, индукции магнитного поля ($0 \div 5.0$) Тл изучены закономерности формирования свойств сегнетоэлектриков на основе ниобатов бария-стронция и щелочных металлов, мультиферроиков с участием в качестве базовых соединений $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3, \text{BiFeO}_3, \text{BiMnO}_3, \text{LaMnO}_3, \text{AFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ ($A = \text{Ba}, \text{Sr}$) и их ТР, в том числе, модифицированных,

на большом количестве тестовых образцов каждой композиции для контроля воспроизводимости характеристик;

– в керамике феррониобата свинца в окрестности температуры Кюри (T_C) выявлен новый порядок фазовых превращений с формированием фаз ромбоэдрическая (Рэ) → псевдокубическая (Пск) → кубическая (К), а в диапазоне $T > T_C$ – области инварного эффекта (ИЭ) и диэлектрическая релаксация недебаевского типа, возникновение которых обусловлено изменением его реальной (дефектной) структуры. Продемонстрировано, что магнитодиэлектрический эффект в феррониобате свинца в диапазонах (323÷473) К, (0.5÷500) кГц и (0±0.86) Тл обусловлен снижением в магнитном поле температуры СЭ-параэлектрического (ПЭ) фазового превращения (ФП). Показано, что в кристаллах PFNF имеет место снижение температур СЭ→СЭ и СЭ→ПЭ фазовых переходов (ФП) в сравнении с PFN и усиление размытия магнитного ФП;

– на основе рентгеноструктурных исследований, изучения диэлектрических, пьезоэлектрических и магнитных свойств построена диаграмма состояния системы $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ со сложной последовательностью фазовых превращений различной природы, приводящих к появлению различных фаз, ФС, ОСФС и МО, различного характеру проявления СЭ свойств, формирование которых, во-многом, определяется физико-химическими особенностями крайних компонент системы и их критической зависимостью от термодинамической предыстории, связанной, в том числе, с наличием ионов переменной валентности (Fe, Nb) и граничным положением (BiFeO_3) в перовскитовом семействе. Закономерности поведения макрооткликов ТР системы соответствуют логике их изменения, наблюдаемой в многокомпонентных ТР с морфотропными фазовыми границами, при этом с ростом концентрации феррониобата свинца в системе наблюдается ослабление дисперсии диэлектрических проницаемостей в окрестности сегнето-параэлектрического фазового перехода, что связано со стабилизацией структуры ТР; при $0.00 \leq x < 0.90$ величины T_C , температуры Нееля (T_N), коэрцитивного поля (E_C) и остаточной поляризации (P_R) закономерно уменьшаются, а в диапазоне $0.90 \leq x \leq 1.00$ – T_C и P_R увеличиваются за счет изменения типа ТР;

– доказано, что в керамике $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{MnO}_3$, в диапазоне температур (80÷200) К магнитодиэлектрический эффект обусловлен увеличением релаксационной частоты системы зерно-межзеренная прослойка вследствие проявления эффекта отрицательного магнетосопротивления;

– методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФС) исследования поверхности выявлено существование в керамиках $\text{BaFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ и $\text{SrFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ катионов W в различных степенях окисления;

– установлено, что ферровольфрамат стронция является сегнетоэлектриком-релаксором (СЭР), в окрестности СЭ → ПЭ перехода которого выявлена новая последовательность ФП с формированием тетрагональной (Т) → псевдокубической → кубической фаз;

– методом ВЧ- катодного распыления возможно получить гетероэпитаксиальные и поликристаллические тонкие пленки мультиферроика

SrFe_{2/3}W_{1/3}O₃ на подложках MgO(001) и Pt/Al₂O₃;

– показано, что в *c*- ориентированных пленках TP Sr_{0.5}Ba_{0.5}Nb₂O₆, выращенных на подложке Pt(111)/Al₂O₃ (*c*- срез), деформация элементарной ячейки может привести к реализации фазовых состояний, не наблюдающихся в керамиках и монокристаллах того же состава; в гетероструктурах SBN-50/Si с толщиной пленок от 100 нм до 700 нм существует естественная униполярность доменного строения с преимущественным направлением поляризации к подложке независимо от типа ее проводимости. Изготовлены методом ВЧ- катодного распыления гетероэпитаксиальные пленки SBN-50 толщиной от 14 нм до 360 нм, выращенные по механизму Вольмера-Вебера, с высокой анизотропией диэлектрических свойств.

Практическая и теоретическая значимость работы

На основе выявленных закономерностей изменения строения и свойств исследуемых в работе композиций созданы

- *новые материалы* для использования в:
 - среднечастотных радиоэлектронных устройствах, работающих в режиме приёма, с относительной диэлектрической проницаемостью поляризованных образцов $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0 = 1150$, коэффициентом электромеханической связи планарной моды колебаний $K_p = 0.43$, пьезомодулями $|d_{31}| = 84$ пКл/Н, $d_{33} = 220$ пКл/Н, механической добротностью $Q_M = 46$, пьезочувствительностью $g_{33} = 20.6$ мВ·м/Н (Патент № 2498961);
 - комплексах УЗ-сварки, системах неразрушающей диагностики, дефектоскопии с $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0 = 759$, $K_p = 0.37$, $|d_{31}| = 49$ пКл/Н, $d_{33} = 138$ пКл/Н, $Q_M = 73$, $d_{33}/\sqrt{\epsilon_{33}^T/\epsilon_0} = 5$ пм/В, $g_{33} = 20.52$ мВ·м/Н (Патент № 2542008 от 19.01.2015 г.);
 - УЗ-излучателях и приёмниках с $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0 = 603$, $K_p = 0.51$, $d_{33} = 162$ пКл/Н, $d_{33}/\sqrt{\epsilon_{33}^T/\epsilon_0} = 6.6$ пм/В, $Q_M = 115$, $g_{33} = 30.4$ мВ·м/Н (Патент № 2542009);
 - термостабильных датчиках детонации с $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0 = 1040$, $\Delta\epsilon_{33}^T/\epsilon_0 = 5.8$ %, $|d_{31}| = 72$ пКл/Н, $\Delta|d_{31}| = 6$ %, $K_p = 0.42$, $\Delta K_p = 4$ %, $Q_M = 54$, $\Delta Q_M = 10$ % при $T = (293 \div 393)$ К (Патент № 2571465); с $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0 = 1194$, $\Delta\epsilon_{33}^T/\epsilon_0 = 2$ %, $|d_{31}| = 60$ пКл/Н, $\Delta|d_{31}| = 6$ %, $K_p = 0.30$, $\Delta K_p = 6$ %, $Q_M = 80$, $\Delta Q_M = 10$ %, $\text{tg } \delta = 0.03$ при $T = (293 \div 393)$ К (Патент № 2580538);
- *методики* стандартных справочных данных, зарегистрированные ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ». Москва), разработанные в соответствии с Государственной программой Российской Федерации «Развитие промышленности и повышение её конкурентоспособности» (утв. Постановлением Правительства РФ от 15 апреля 2014 г № 328) и «Стратегией обеспечения единства измерений в РФ до 2025 г.» (утв. Постановлением Правительства РФ от 19 апреля 2017 г № 737-р) для экспериментального определения:
 - пьезоэлектрических и упругих характеристик сегнетопьезоэлектрических материалов (Аттестат № 183, № ГСССД МЭ 183-2011; Аттестат № 235, № ГСССД МЭ 235-2015);
 - магнитодиэлектрического эффекта (Аттестат № 211, № ГСССД МЭ 211-2013; Аттестат № 200, № ГСССД МЭ 200-2012);

– реверсивной нелинейности относительной диэлектрической проницаемости (Аттестат № 199, № ГСССД МЭ 199-2012);

– диэлектрических характеристик (Аттестат № 184, № ГСССД МЭ 184-2011; Аттестат № 212, № ГСССД МЭ 212-2013);

• *таблицы стандартных справочных данных*, прошедшие регистрацию в ФГУП “Стандартинформ” (г. Москва), по:

– сегнетопъезокерамикам на основе системы $(\text{Na}, \text{K}, \text{Li})(\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Sb})\text{O}_3$ (№ ГСССД 279-2013);

– сегнетопъезокерамикам на основе бинарной системы BiFeO_3 – $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ (№ ГСССД 306-2015);

• *полезные модели (ПМ)*:

– автоматический стенд для измерения диэлектрических параметров пьезоматериалов (Патент на ПМ № 119894 от 27.08.2012 г.);

– датчик детонации (Патент на ПМ №158291 от 03.12.15 г.);

• *программы для ЭВМ*, использованные для осуществления процесса измерения и расчета:

– диэлектрических параметров (Св-ва о гос. регистрации № 2012616775, № 2015619892);

– аттестации и контроля пьезоэлектрических параметров пьезоэлектрических материалов (Св-ва о гос. регистрации №2014611962, № 2014611833);

– диэлектрических параметров различных материалов под воздействием постоянного магнитного поля (Св-ва о гос. регистрации №2014611964, № 2015618307);

– расчета вольт–фарадных характеристик сегнетоэлектрических материалов (Св-во о гос. регистрации № 2016662072);

– датчиков детонации (Св-во о гос. регистрации № 2015660047);

• *ГОСТ'ы*:

– ГОСТ Р 8.936–2017 «Пъезокерамические материалы $\text{Li}_a\text{K}_b\text{Na}_c\text{Nb}_d\text{Ta}_m\text{Sb}_n\text{O}_3+z[\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3]$. Диэлектрические, пьезоэлектрические и упругие характеристики при температуре 25 °С»;

– ГОСТ Р 8.937–2017 «Сегнетопъезоэлектрические керамические материалы на основе ниобатов натрия и калия. Диэлектрические и пьезоэлектрические характеристики при температурах от 0 °С до 100 °С».

Созданные при выполнении диссертационного исследования РИД'ы и научно-техническая продукция были представлены на Международных выставках, форумах и ярмарках: 9-ом Международном экономическом форуме «Предпринимательство юга России: инновации и развитие» (2009, г. Ростов-на-Дону), Всероссийском конкурсе проектов «Ползуновские Гранты» (2012 г.), конкурсе проектов Фонда содействия инновациям «У.М.Н.И.К.- 2010» (победитель), конкурсе сотрудников ЮФУ на лучшую НИР в 2011-2012 г.г. (диплом); 42-й Международной выставке изобретений в Женеве «INVENTIONS GENEVA» (Швейцария, 2014 г.) (диплом и Серебряная медаль); 10-й Международной ярмарке инноваций «SIIF 2014», 27-30 ноября 2014 г. (Выставочный комплекс делового центра COEX, г. Сеул, Республика

Корея) (диплом и Серебряная медаль); 8-й Международной выставке инноваций «IEIK 2014», 19-22 ноября 2014 г. (Международный выставочно-конгрессный центр промышленной зоны внедрения высоких технологий, г. Куньшань, Китайская Народная Республика) (диплом). Результаты исследований были представлены также на IV-ой Международной Российско-Итальянской конференции (24-25 июня 2014 г., г. Удине (Италия) (сертификат)); на Выставке «Московский международный салон образования 2015», 15-18 апреля 2015 г. ЦКВ «Экспоцентр», г. Москва; 13-й Международной ярмарке инноваций – SIF (30 ноября – 03 декабря 2017 г., г. Сеул, Республика Корея) (диплом), VII и VIII фестивалях науки Юга России (2016, 2017 гг., Ростов-на-Дону); Международной выставке «IPITECH 2018» (г. Бангкок, Таиланд, 2-6 февраля 2018 г.) (диплом и Золотая медаль); МИК Ростовской области в номинациях «Лучшая инновационная идея» (19 апреля 2015 г., г. Ростов-на-Дону) и «Лучший инновационный проект» (13 апреля 2018 г., г. Ростов-на-Дону) (диплом за II место и Сертификат на получение именной премии Губернатора РО); конкурсах 2015 г. на право получения стипендии Президента РФ (Конкурс СП-2015, победитель) и 2018 г. на право получения грантов Президента РФ (Конкурс МК-2018, победитель).

Полученные экспериментальные результаты представлены более чем в 20 научно-технических отчётах по теме диссертации и использованы в учебном процессе в Южном федеральном университете в рамках магистерской программы «Физика, химия и технология функциональных материалов» (Направление 03.04.02 – «Физика»), а также в ряде научно-производственных предприятий и компаний.

Основные научные положения, выносимые на защиту:

1. В мультиферроике $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$, изготовленном в виде высокоплотной керамики в рамках традиционной технологии из простых оксидов, при сегнето-параэлектрическом фазовом переходе выявлено существование ромбоэдрической фазы при $T < 368$ К, псевдокубической в интервале $T = 368 \dots 387$ К, кубической – при $T > 387$ К, при этом в параэлектрической фазе установлено наличие областей инварного эффекта и возникновение максвелл-вагнеровской поляризации и диэлектрической релаксации недебаевского типа, а в парамагнитной - магнитодиэлектрического эффекта (положительного и отрицательного), связанного с повышением температур фазовых превращений в сегнетоэлектрическом состоянии в постоянном магнитном поле.

2. Фазовая диаграмма системы твердых растворов $(1-x)\text{BiFeO}_3 - x\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ при комнатной температуре состоит из пяти однофазных областей, двух областей сосуществования фазовых состояний с различным ромбоэдрическим искажением элементарной ячейки, трех морфотропных областей, при этом в интервалах концентраций $0.20 \leq x < 0.40$ и $0.85 < x < 1.00$ твердые растворы, по данным выполненных макроскопических диэлектрических измерений, являются сегнетоэлектриками с размытым фазовым переходом, при $0.40 \leq x < 0.85$ – сегнетоэлектриками-релаксорам, а устойчивое пьезоактивное

состояние при сосуществовании сегнетоэлектрического и магнитного упорядочений возникает при $0.275 \leq x \leq 0.40$.

3. Магнитодиэлектрический эффект в керамиках твердых растворов $\text{Vi}_{1-y}\text{La}_y\text{MnO}_3$ ($y = 0.4; 0.5; 0.6$) в параэлектрической фазе при $T \geq 78$ К в интервале частот $f = 20 \dots 10^6$ Гц является следствием одновременного проявления в них магниторезистивного эффекта и максвелл-вагнеровской поляризации с соответствующей ей диэлектрической релаксацией недебаевского типа, и обусловлен изменением релаксационной частоты f_R в спектрах $\varepsilon'/\varepsilon_0(f)$ и $\varepsilon''/\varepsilon_0(f)$ объектов вследствие проявления эффекта отрицательного магнитосопротивления.

4. В мультиферроиках $\text{AFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ ($A = \text{Sr}, \text{Ba}$), изготовленных в виде керамики в рамках двухстадийного твердофазного синтеза с последующим спеканием по обычной керамической технологии, экспериментально выявлено присутствие в кристаллической структуре катионов W в различных степенях окисления, существование ферромагнетизма с температурами магнитных фазовых переходов ≈ 400 К ($\text{SrFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$) и ≈ 300 К ($\text{BaFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$), при этом в $\text{SrFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$, в области размытого сегнето-параэлектрического фазового перехода реализуются тетрагональная фаза при $T = 290 \dots 423$ К \rightarrow тетрагональная + кубическая фазы при $T = 423 \dots 490$ К \rightarrow кубическая фаза при $T > 490$ К.

5. В монокристаллических пленках состава $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ с толщинами от 14 нм до 360 нм, выращенных на подложках MgO (001) по механизму Вольмера – Вебера, выявлены независимость параметра элементарной ячейки c от толщины и высокая анизотропия диэлектрических свойств, а в поликристаллических c – ориентированных пленках на подложке Al_2O_3 – фазовые состояния, не реализуемые в керамике и монокристаллах того же состава, а на подложках Si (001) – формирование естественной униполярности с преобладающим направлением поляризации к подложке, независимо от типа проводимости подложки.

6. В многокомпонентных твердых растворах на основе $(\text{Na}_{1-x-y}\text{K}_x\text{Li}_y)(\text{Nb}_{1-m-y}\text{Ta}_m\text{Sb}_y)\text{O}_3$ при гетеровалентном легировании формируются новые сочетания диэлектрических и пьезоэлектрических характеристик, расширяющие спектр их практических применений в радиоэлектронных устройствах, работающих в режиме приёма, термостабильных датчиках детонации и системах неразрушающей диагностики.

Достоверность и обоснованность полученных результатов обеспечиваются использованием метрологически аттестованной технологической и измерительной аппаратуры, применением либо отвечающих современным стандартам методов изготовления объектов исследования и измерения их характеристик, либо разработанных автором методик, промышленная применимость которых подтверждена рядом охранных документов.

Надёжность полученных в работе сведений, знаний, обобщений подтверждается и их непротиворечивостью актуализированным представлениям в области физики конденсированного состояния вещества.

Соответствие содержания диссертации паспорту специальности. Содержание диссертации соответствует формуле специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния, так как её основой является установление природы и механизмов явлений, происходящих в твердотельных Fe-, Mn, Nb-содержащих неорганических объектах (сложных оксидах), в которых путём внешних (термо-полевых) воздействий и вариаций качественно-количественного элементного состава направленно изменяются физические свойства на всех уровнях их сложного иерархического строения.

Диссертация соответствует п.п. 1,3,6 областей исследований, так как посвящена установлению закономерностей формирования и выявлению физической природы свойств объектов, в том числе, фазовых переходов в них и диаграмм состояний, а также разработке и созданию физико-технических основ практически важных функциональных (интеллектуальных) материалов с особыми электрическими и магнитными свойствами для применений в реальном секторе экономики Российской Федерации.

Личный вклад автора является определяющим и заключается в выборе направления, цели и задач научного исследования, объектов исследований и типов их твердотельного состояния; анализе, сборе и обобщении в виде аналитического обзора результатов экспериментальных и теоретических исследований по теме диссертационной работы; разработке методик и аппаратного оформления экспериментальных исследований, проведении измерений характеристик (диэлектрических, пьезоэлектрических, упругих и магнитодиэлектрических); интерпретации экспериментальных и теоретических результатов; оформлении текстового материала диссертации, графиков, таблиц с данными; формулировании научных положений, выносимых на защиту, новизны, практической значимости и выводов по работе, подготовке публикаций.

Совместно с д.ф.-м.н., проф. Резниченко Л.А. (научным консультантом работы) планировались эксперименты и обсуждались результаты диссертационной работы.

Изготовление керамических образцов было осуществлено совместно с к. х. н. Разумовской О.Н., д. ф.-м. н. Вербенко И.А., вед. технологами Сорокун Т.Н., Тельновой Л.С., Глазуновой Е.В., монокристаллических образцов – с к.х.н. Смотраковым В.Г. и к.т.н. Ерёмкиным В.В., тонкоплёночных сред – с к.ф.м.н. Толмачёвым Г.Н., д.ф.м.н. Мухортовым В.М., м.н.с. Киселевой Л.И. Разработка методик измерения и измерительных комплексов осуществлялись совместно с с.н.с. Дудкиной С.И., вед. технологом Поповым Ю.М., к.ф.м.н. Бирюковым С.В., инж. Севастьяновым Б.Я., к.ф.м.н. Плякой П.С., к. ф.-м. н. Павелко А.А., к. ф.-м. н. Андрюшиным К.П., к. т. н. Юрасовым Ю.И. Совместно с д. ф.-м. н., проф. Туриком А.В. обсуждались модели для описания диэлектрических спектров, эксперименты по измерениям МДЭ и интерпретация результатов. РФА и РСА исследования керамических и монокристаллических образцов производились совместно с с.н.с. Шилкиной Л.А., тонких плёнок - с к. ф.-м. н. Захарченко И.Н., аспирантом Стрюковым Д.В., к.ф.м.н. Го-

ловко Ю.И.. Исследования оптических свойств тонких пленок на основе анализа КЗО осуществлялись совместно с к.ф.м.н. Ковтуным А.П. и к.ф.м.н. Зинченко С.П., а эллипсометрических измерений - с к.ф.м.н. Кара-Мурзой С.В. Изучение микроструктуры образцов проведено совместно с к.ф.-м.н. Шевцовой С.И., к. ф.-м. н. Константиновым Г.М, к. ф.-м. н. Лянгузовым Н.В., д.ф.м.н. Широковым В.Б., элементного состава керамик и монокристаллов – с к.ф.-м.н. Шевцовой С.И., к.ф.м.н. Новиковским Н.В., профилей распределения элементов в гетероструктурах – с к. ф.-м. н. Кудрявцевым Ю.А. Исследования эффекта Мёссбауэра выполнены с к. ф.-м. н. Кубриным С.П., м.н. с. Стащенко В.А., к.т.н. Сарычевым Д.А. Изучение рентгеновских фотоэлектронных спектров проведено д. ф.- м. н., проф. Козаковым А.Т. и к. ф.-м. н. Никольским А.В. Измерения спектров КРС проведены к.ф.м.н. Анохиным А.С.

Обсуждение многих вопросов, затронутых в работе, на разных этапах её выполнения проводились с д.ф.м.н., проф. Туриком А.В., д.ф.м.н., проф. Гуфаном Ю.М., д.ф.м.н., проф. Мухортовым В.М., д.ф.м.н. проф. Сахненко В.П., к.ф.м.н. Ковтуным А.П., д.ф.м.н. Козаковым А.Т.

Благодарности. Глубокую благодарность адресую всем вышеперечисленным ученым, долготное плодотворное сотрудничество с которыми, во многом, определило научное мировоззрение автора. Искренняя признательность всем, не упомянутым здесь, соавторам публикаций, без творческого общения с которыми не состоялась бы данная научная работа. Благодарю также коллективы ЮНЦ РАН, НИИ физики ЮФУ, кафедр физического факультета ЮФУ, оказавших максимальную поддержку и неоценимую помощь на всех этапах выполнения диссертационного исследования.

Апробация результатов. Основные результаты работы были представлены на:

- *Международных семинарах, симпозиумах и конференциях:* «Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения» («INTERMATIC–2009, 2010, 2011, 2012, 2013, 2014, 2015, 2016»), «Релаксационные явления в твердых телах» («RPS-22»). 2010 г., Воронеж), «Излучение и рассеяние электромагнитных волн ИРЭМВ-2011» (2011 г, Таганрог–пос. Дивноморское), «Открытые физические чтения-2016, 2017, 2018». (2016-2018 г.г., Луганск), «Физика диэлектриков» («Диэлектрики-2011», «Диэлектрики-2017») (2011, 2017 г.г., Санкт-Петербург), «Кристаллофизика XXI века», (2010 г., Москва), “Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications” («PHENMA 2015») (2015 г., Азов), («PHENMA 2016») (2016 г., Surabaya, Indonesia), («PHENMA 2017») (2017 г., Jabalpur, India), («PHENMA 2018») (2018 г., Busan, South Korea); “Магнитные фазовые переходы” (2010 г., Махачкала); 14th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity and Young scientists school on the spectroscopic studies of critical dynamics at structural phase transitions. (2018. St. Petersburg, Russia); Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications” (2012 г., Rostov-on-Don); “Physics and Mechanic of New Materials and Underwater Applications («PHENMA 2013») (2013 г., Kaohsiung, Taiwan) и («PHENMA 2014») (2014 г., Khon Kaen, Thailand); «MODERN

NANOTECHNOLOGIES» (2016 г., Ekaterinburg).

- *Международных междисциплинарных молодежных симпозиумах* «Физика бесвинцовых пьезоактивных и родственных материалов. (Анализ современного состояния и перспективы развития)» («LFPM-2013, 2014, 2015, 2016, 2017»). (2013-2017 г.г., Ростов-на-Дону–Туапсе).

- *Международных междисциплинарных симпозиумах:* «Упорядочения в минералах и сплавах» («ОМА-13, 14, 15, 16) (2010-2016 г.г., Ростов-на-Дону – п. Лоо.); «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» («ODPO-13, 14, 15, 16) (2010- 2016 г.г., Ростов-на-Дону – п. Лоо.); «Физика межфазных границ и фазовые переходы» («МФГФП-1»). (2011 г., Нальчик-пос. Лоо); «Бесвинцовая сегнетопьезокерамика и родственные материалы: получение, свойства, применения (ретроспектива– современность– прогнозы) (LFFC-2012)» (2012 г., Ростов-на-Дону - п. Лоо);

- *Всероссийских научно-технических школах-конференциях* «Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения» («Молодые ученые -2010, 2011, 2012, 2013, 2014, 2015, 2016») (2009-2016 г.г., Москва); по физике сегнетоэлектриков (ВКС–XIX) (2011 г., Москва) и (ВКС–XXI) (2017 г., Казань); Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых («ВНКСФ-16», «ВНКСФ-17») (2010, 2011 г.г., Екатеринбург-Волгоград), («ВНКСФ-21») (2015 г., Омск), («ВНКСФ-23») (2017 г., Екатеринбург); «Наука и образование в Чеченской республике, состояния и перспективы развития» (2011 г., Грозный); «Наука и устойчивое развитие» (2011, 2012 г.г., Нальчик); "Инновации в материаловедении" (2013 г., Москва); молодежной школе-семинаре по проблемам физики конденсированного состояния («СПФКС-11») (2010 г., Екатеринбург); "Физико-химия и технология неорганических материалов". (2010, 2013 г.г., Москва); Школе ФГБУ «ПИЯФ» по физике конденсированного состояния (ФКС-2011, 2012, 2014, 2015) (г., Гатчина).

- *Региональных конференциях:* Ежегодная научная конференция студентов и аспирантов базовых кафедр ЮНЦ РАН (2010, 2011, 2012, 2013 г.г., г. Ростов-на-Дону), VII научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Молодежь XXI века – будущее российской науки» (2010 г., Ростов-на-Дону).

Публикации. В период проведения диссертационных исследований автором подготовлены и опубликованы 314 работ, из них 225 - по теме диссертации, в том числе, 53 статьи в ведущих Российских журналах, входящих в Перечень ВАК Минобрнауки РФ и зарубежных журналах, входящих в мировые БД (WoS, Scopus), 9 глав в коллективных зарубежных монографиях из БД «Scopus», 5 патентов на изобретения, 8 свидетельств о государственной регистрации программ для ЭВМ, 2 патента на полезную модель, 7 методик ГСССД, 2 таблицы ССД, 2- ГОСТ'а; 139 публикаций автора представлены в сборниках материалов, трудов, тезисов конференций различного уровня, электронных журналах и депонированных изданиях. Список всей авторской литературы приводится в приложении 2.1 диссертации (с литерой А), а основной научно-

технической продукции - в автореферате.

Работа выполнялась в рамках тематических планов НИР НИИ физики ЮФУ (темы №№ 2.2.09, 2.9.11, 2.2.11), базовой темы Южного научного центра РАН (№ госрегистрации 01201354247), государственного задания Министерства образования и науки РФ (НИР № 1927, НИР № 3.6371.2017/БЧ), грантов Российского фонда фундаментальных исследований (№ 11-02-12140-офи-м, № 15-08-05711_А, №16-32-60095 мол_а_дк, № 16-29-14013 офи_м), Федеральных целевых программ (гос. контракт № 16.513.11.3032, гос. контракт № 16.740.11.0142, гос. контракт № 16.740.11.0587), Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (гос. контракт №7337р/10204); грантов и проектов Южного федерального университета (НИР № 2-К-11-1, НИР № 213.01-24/2013-20); Стипендии Президента РФ (СП-1689.2015.3); Гранта президента РФ (МК-4100.2018.2).

Структура и объем работы.

Диссертационная работа состоит из введения, восьми глав, одного приложения, заключения, в котором представлены основные результаты и выводы работы, и перечня цитируемых литературных источников. В диссертации – 394 страниц машинописного текста, 204 рисунков, 34 таблицы, 341 источника отражены в списке цитируемой литературы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** диссертационной работы обсуждается актуальность темы научных исследований, формулируются цель и задачи работы; приводятся объекты исследования и их твердотельные состояния (ТС), научная новизна, практическая и теоретическая ценность; представляются выносимые на защиту основные научные положения, соответствие содержания диссертации паспорту специальности, личные вклады автора и его коллег, описываются апробация результатов работы, публикации и структура диссертации.

В **первой главе** описаны перспективы применения в современной технике функциональных материалов в виде керамик, монокристаллов или тонких пленок, в которых сочетаются электрические, пьезоэлектрические и магнитные свойства, представлен аналитический обзор литературы, посвященный современному состоянию экспериментальных и теоретических исследований мультиферроиков $PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$, $BiFeO_3$, $BiMnO_3$, $AFe_{2/3}W_{1/3}O_3$ ($A = Ba, Sr$) со структурой типа перовскита и сегнетоэлектриков-релаксоров $TP Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ со структурой тетрагональной вольфрамовой бронзы.

Вторая глава посвящена описанию методик изготовления экспериментальных образцов в виде керамик, монокристаллов и тонких пленок и их исследований. Образцы в керамическом исполнении получали твердофазным (одно-, двухстадийным) синтезом в воздушной атмосфере с последующим спеканием по обычной керамической технологии (ОКТ) [1]. В качестве реагентов выступали оксиды и карбонаты металлов квалификаций «ч», «чда», «осч», Nb_2O_5 – «Нбо-ПТ». Образцы для экспериментальных работ изготавли-

вали в виде диска с $d = (2 \div 20)$ мм и $h = (0.15 \div 1.5)$ мм. Монокристаллы ферро-ниобата свинца и ТР на его основе были изготовлены методом массовой кристаллизации. Тонкие пленки $\text{Sr}_{0.50}\text{Ba}_{0.50}\text{Nb}_2\text{O}_6$, $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ и $\text{SrFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ на подложках (100)MgO, (100)Si, (111)Pt/(100)Si, Al_2O_3 и (111)Pt/ Al_2O_3 получали при ВЧ распылении [2] соответствующих керамических мишеней на установке Плазма-50-СЭ. Металлические электроды на поверхность керамик наносили посредством двукратного вжигания серебрясодержащей пасты, монокристаллов - нанесением AUROMAL 38 (DODUCO GmbH), плёнок - осаждением Al и Sr. Поляризацию керамик осуществляли посредством горячей поляризации.

Рентгенографические исследования (РФА и РСА) порошковых и керамических образцов при комнатной температуре проводились на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 (излучение – $\text{Co}_{K\alpha}$), в интервале $T = (300 \div 1000)$ К – на дифрактометре АДП-1 ($\text{Co}_{K\alpha}$); тонких пленок - на дифрактометре ДРОН-4-07 (излучение – $\text{Cu}_{K\alpha}$) и ДРОН-7 (излучение – $\text{Co}_{K\alpha}$). Параметры элементарных ячеек материалов со структурой типа перовскита и ТВБ (линейных – c , a , углового – α , объёма – V) рассчитывали в рамках стандартных методик [1]. Расчёт экспериментальной плотности ($\rho_{\text{эксп}}$) проводили на основе гидростатического взвешивания в октане. Рентгеновскую ($\rho_{\text{рентг}}$) и относительную ($\rho_{\text{отн}}$) плотности рассчитывали по формулам $1.66 \times M/V$ (M - вес формульной единицы в граммах) и $(\rho_{\text{эксп}} / \rho_{\text{рентг}}) \times 100\%$, соответственно.

Анализ микроструктуры (зёрненного строения, рельефа поверхности и скола и др.) изготовленных объектов проводились на модернизированном растровом электронном микроскопе (РЭМ) Камебакс-микро, РЭМ FE-SEM Zeiss SUPRA 25, конфокальном (софокусном) лазерном сканирующем 3D микроскопе KEYENCE VK-9700 Generation II и атомно-силовом микроскопе (АСМ) ИНТЕГРА фирмы НТ-МДТ.

Рентгеноэлектронные исследования поверхности керамик с подготовленных посредством скрайбирования участков выполнялись с использованием установки Escalab 250 в лаборатории физики поверхности и гетероструктур НИИФ ЮФУ.

МБ спектры Fe-содержащих соединений получали на спектрометре MS1104Em (источник – ^{57}Co в матрице хрома) в отделе аналитического приборостроения НИИФ ЮФУ. Спектры КРС – на микро-КРС спектрометре Renishaw inVia. Измерения элементного состава керамик и кристаллов выполнялись методами рентгенофлуоресцентного анализа (спектрометр РФС-001) и ЭЗМА (РЭМ Камебакс-микро), профилей атомов по толщине пленок - масс-спектрометрией вторичных ионов (спектрометр TOF-SIMS-V, Политехнический Институт, г.Мехико, Мексика).

В случае поляризованных керамик расчёты величин $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$, d_{31} , d_{33} , $\text{tg } \delta$, пьезоэлектрических коэффициенты по напряжению (пьезочувствительностей) (g_{ij}), K_p , Q_m и V^E_1 осуществляли с использованием разработанных в соответствии методиками ГСССД МЭ 183–2011 [А64], ОСТ 11 0444-87 и ГОСТ Р 54500.3 стенов на базе анализатора импеданса Wayne Kerr 6500 и LCR – метра Agilent E4980A. Измерения $\varepsilon'/\varepsilon_0$ и $\varepsilon''/\varepsilon_0$ при $T = (10 \div 1000)$ К и $f =$

($25 \div 10^6$) Гц осуществляли с помощью Wayne Kerr 6500 и LCR-meter Agilent E4980A в соответствии с ГСССД МЭ 184 – 2011 [А65]; а при $T = (300 \div 800)$ К и $f = (10^{-1} \div 10^5)$ Гц – с использованием сконструированного в отделе ИМиНТ НИИ физики ЮФУ в соответствии с ГСССД МЭ 212 – 2013 [А69] и полезной моделью [А58] измерительного стенда на основе LCR-meter НЮКИ 3522-50. Комплексную проводимость (γ^*) рассчитывали по формуле $\gamma^* = i\omega\varepsilon_0\varepsilon^*$. Измерение зависимостей $P(U)$ при $f = 50$ Гц и $U = \pm 3000$ В, в интервале $T = (80 \div 450)$ К проводили на сконструированном стенде на основе схемы Сойлера–Тауэра, а при $f = (10^{-3} \div 10^5)$ Гц, $U = \pm 200$ В и в интервале $T = (77 \div 600)$ К осуществляли с помощью анализатора TF Analyzer 2000. Измерения вольт-фарадных характеристик ($C(U)$) объектов в интервале $U = (0 \div 40)$ В осуществляли на анализаторе TF Analyzer 2000, а в интервале $U = (0 \div 4)$ кВ – на разработанном стенде на базе LCR-meter Agilent 4263B в соответствии с ГСССД МЭ199–2012 [А66]. Зависимости $M(T)$ при $T = (4.2 \div 120)$ К и $B = (0 \div 15)$ Тл изучались в Международной лаборатории сильных магнитных полей и низких температур (Wroclaw, Польша). Для анализа влияния магнитного и/или электрического полей на $\varepsilon'/\varepsilon_0$ и $\varepsilon''/\varepsilon_0$ объектов рассчитывались следующие коэффициенты:

$$\begin{aligned} MD &= \frac{\varepsilon'(B) - \varepsilon'(0)}{\varepsilon'(0)} \cdot 100\%, \quad ML = \frac{\varepsilon''(B) - \varepsilon''(0)}{\varepsilon''(0)} \cdot 100\%, \\ ED &= \frac{\varepsilon'(U) - \varepsilon'(0)}{\varepsilon'(0)} \cdot 100\% \quad EL = \frac{\varepsilon''(U) - \varepsilon''(0)}{\varepsilon''(0)} \cdot 100\%, \\ MED &= \frac{\varepsilon'(B,U) - \varepsilon'(0,0)}{\varepsilon'(0,0)} \cdot 100\%, \quad MEL = \frac{\varepsilon''(B,U) - \varepsilon''(0,0)}{\varepsilon''(0,0)} \cdot 100\% \end{aligned} \quad (1)$$

Измерения МДЭ при $B = (0 \div 0.86)$ Тл в диапазонах $f = (1 \div 2 \cdot 10^6)$ Гц при $T = 80$ К и в интервале $T = (300 \div 750)$ К осуществлялись на созданных в соответствии с ГСССД МЭ211-2013 [А68] и ГСССД МЭ200–2012 [А67] в отделе ИМиНТ НИИФ ЮФУ установках на основе термоконтроллера Варта ТП703 LCR-meter Agilent E4980A. Измерения МДЭ при $B = (0 \div 5)$ Тл в интервале $T = (80 \div 300)$ К осуществлялись в отделе ИМиНТ НИИ физики ЮФУ на измерительном комплексе на основе термоконтроллера Cryotel ТС-77, сверхпроводящего магнита CryoFreeMagn5T и LCR-meter Agilent E4980A.

В третьей главе отражены результаты исследований керамик, монокристаллов и тонких пленок феррониобата свинца, $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ (PFN). Керамика PFN при комнатной температуре по данным РФА беспримесна и имеет Рэ структуру с $a = 4.014 \text{ \AA}$ и $\alpha = 89.94^\circ$. Экспериментальные образцы обладают высокой $\rho_{\text{отн}} = 95.28 \%$, что свидетельствует о достаточно высоком качестве изготовленной керамики. Зависимости от температуры V и полуширин рентгеновских линий 220 (B_{220}) и 200 (B_{200}) керамики PFN показаны на рисунке 1.

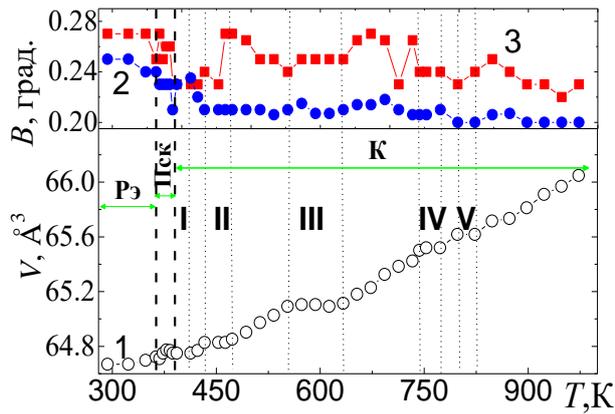


Рисунок 1 – Зависимости $V(T)$ (1), $B_{200}(T)$ (2) и $B_{220}(T)$ (3) PFN при $T = (293-973)$ К. Цифры I-V обозначают области постоянства V

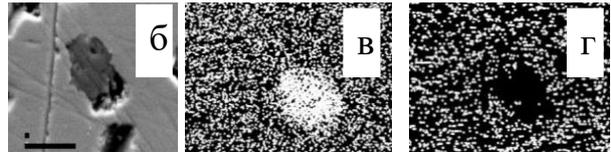
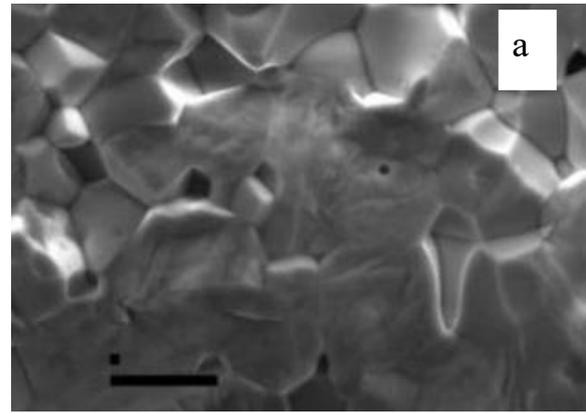


Рисунок 2 – Изображение скола (а) и шлифованной поверхности керамики PFN во вторичных электронах (б), в $Nb_{K\alpha}$ (в) и $Fe_{K\alpha}$ (г) линиях рентгеновского излучения. Маркеры - 10 мкм.

В диапазоне $293 \text{ K} \leq T < 363 \text{ K}$ локализована Рэ фаза. В интервале температур $363 \text{ K} \leq T < 387 \text{ K}$ наблюдается скачок объема ячейки при 368 К, «куполообразная» зависимость $V(T)$ с максимумом и минимумом при 378 К и 387 К, соответственно, скачки B_{220} . Это свидетельствуют о структурной перестройке в материале в указанном температурном интервале. Снижение величины B_{200} не позволяет говорить о фиксации в данном интервале температур тетрагональной СЭ фазы, в связи с чем она определена нами как Пск. При $T = 387 \text{ K}$ PFN переходит в К фазу, в которой при повышении температуры выявлены шесть температурных областей постоянства V (рисунк 1) (ИЭ): I – 387-413 К; II – 433- 463 К; III – 553-613 К; IV – 743-773 К, V – 798 - 823 К и VI – 850 - 860 К, связанные с изменением его реальной структуры, обусловленной наличием плоскостей кристаллографического сдвига (ПКС) за счёт присутствия ионов переменной валентности, в пользу чего свидетельствовал анализ профилей отдельных рентгеновских линий (имело место, в частности, изменение диффузной картины в области крыльев линий) в преддверии СЭ-ПЭ перехода и в ПЭ фазе.

Исследования зёрненной структуры керамики PFN (рисунк 2) показали, что материал обладает плотной микроструктурой с размером кристаллитов $\sim 4 \div 6$ мкм, при этом выявлены межзёрненные включения с повышенным содержанием железа (предположительный состав - $PbFe_{12}O_9$ и/или $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, количество их $< 5 \%$, в связи с чем РФА они не обнаружены), обуславливающих выявленный в объекте при комнатной температуре слабый ферромагнетизм (ФМ). Фазовый переход из антиферромагнитной в парамагнитную фазу в PFN, как видно из зависимости намагниченности (M) от температуры (рисунк 3), происходит в окрестности $T_N = 152 \text{ K}$.

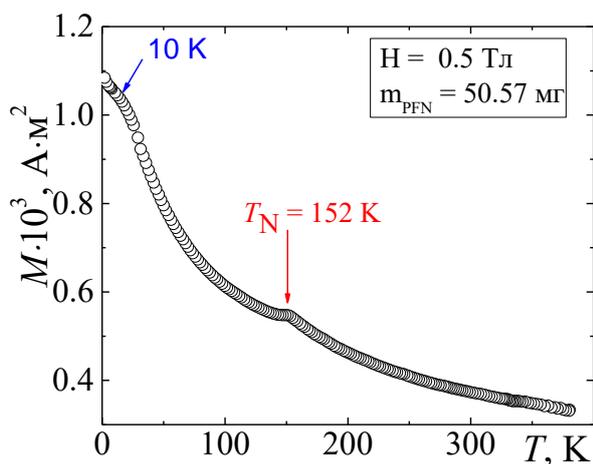


Рисунок 3 – Зависимость $M(T)$ керамики PFN

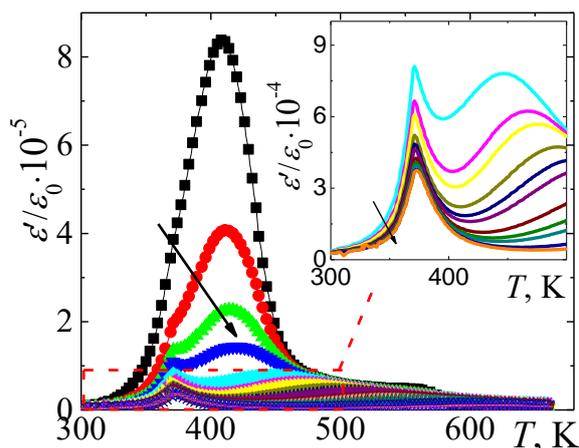


Рисунок 4 – Зависимости $\varepsilon'/\varepsilon_0(T)$ PFN при $T = (293 \div 650) \text{ К}$ и $f = (3 \cdot 10^{-2} \div 10^5) \text{ Гц}$

Возникновение аномалии при $T \sim 10 \text{ К}$ обусловлено появлением спин-стеклового состояния, сосуществующего с АФМ, в пользу чего свидетельствовали и измерение $M(H)$ при этих $T < 10 \text{ К}$. По результатам исследований керамики методами РФЭ и МБ спектроскопии выявлено, что её стехиометрический состав практически соответствует заложенному при синтезе, а ионы железа присутствуют преимущественно в валентном состоянии Fe^{3+} .

На рисунке 4 приведены результаты исследования диэлектрических свойств PFN при $T = (293 \div 650) \text{ К}$ и $f = (3 \cdot 10^{-2} \div 10^5) \text{ Гц}$. Чёткий и не зависящий от величины f в диапазоне $(200 \div 10^5) \text{ Гц}$ максимум $\varepsilon'/\varepsilon_0$ при 371 К соответствует температуре Кюри (T_C). При $T > T_C$ формируются дополнительные максимумы $\varepsilon'/\varepsilon_0(T)$ в интервалах $T = (400 \div 700) \text{ К}$ и $T = (750 \div 850) \text{ К}$. При $f = (2 \cdot 10^2 \div 10^5) \text{ Гц}$ значения $\varepsilon'/\varepsilon_0(T = T_C)$ превышают значение $\varepsilon'/\varepsilon_0(T = T_m)$. При понижении f разница снижается и эти значения при $f \sim 25 \text{ Гц}$ практически сравниваются, а при $f < 1 \text{ Гц}$ - формируется только один максимум $\varepsilon'/\varepsilon_0(T)$ в области выше T_C . Характер изменения кривых $\varepsilon'/\varepsilon_0(f)$, $\varepsilon''/\varepsilon_0(f)$, $\gamma(f)$ и $\varepsilon''/\varepsilon_0(\varepsilon'/\varepsilon_0)$ при $T = (473 \div 603) \text{ К}$ (рисунок 5) свидетельствует о протекании в объекте в ПЭ фазе диэлектрической релаксации. Теоретическое описание зависимостей $\varepsilon^*/\varepsilon_0(T, f)$ в интервале частот, охватывающем экспериментально исследованный, было осуществлено в рамках модели линейного диэлектрика с функцией равновероятного распределения времен релаксации (РВР) $f(\tau)$. В этом случае [3] $f(\tau) = 0$ при $\tau < \tau_1$ и $\tau > \tau_2$, $f(\tau) = \text{const}$ - в интервале $\tau_1 < \tau < \tau_2$. Расчёты проводились по формулам из [4]

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \int_0^\infty \frac{f(\tau) d\tau}{1 + (\omega\tau)^2}, \quad \varepsilon'' = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \int_0^\infty \frac{\omega\tau f(\tau) d\tau}{1 + (\omega\tau)^2}, \quad \int_0^\infty f(\tau) d\tau = 1, \quad (2)$$

Хорошо видно, что рассматривая модель (рисунок 6) позволяет удовлетворительно аппроксимировать для PFN экспериментальные результаты. Её основой может выступить МВ-поляризация и соответствующая ей релаксация, которые проявляются в электрически-неоднородных средах, в частности, в поликристаллической структуре, состоящей из приблизительно изодиаметрических кристаллитов (зёрен керамики), окруженных прослойками с отличными

от зёрен величинами ε' и ε'' , и низкой [5] или высокой [6] проводимостью. Вариации соотношения их геометрических размеров, величин диэлектрических характеристики приводят к появлению РВР системы, в том числе вид которой может изменяться с температурой.

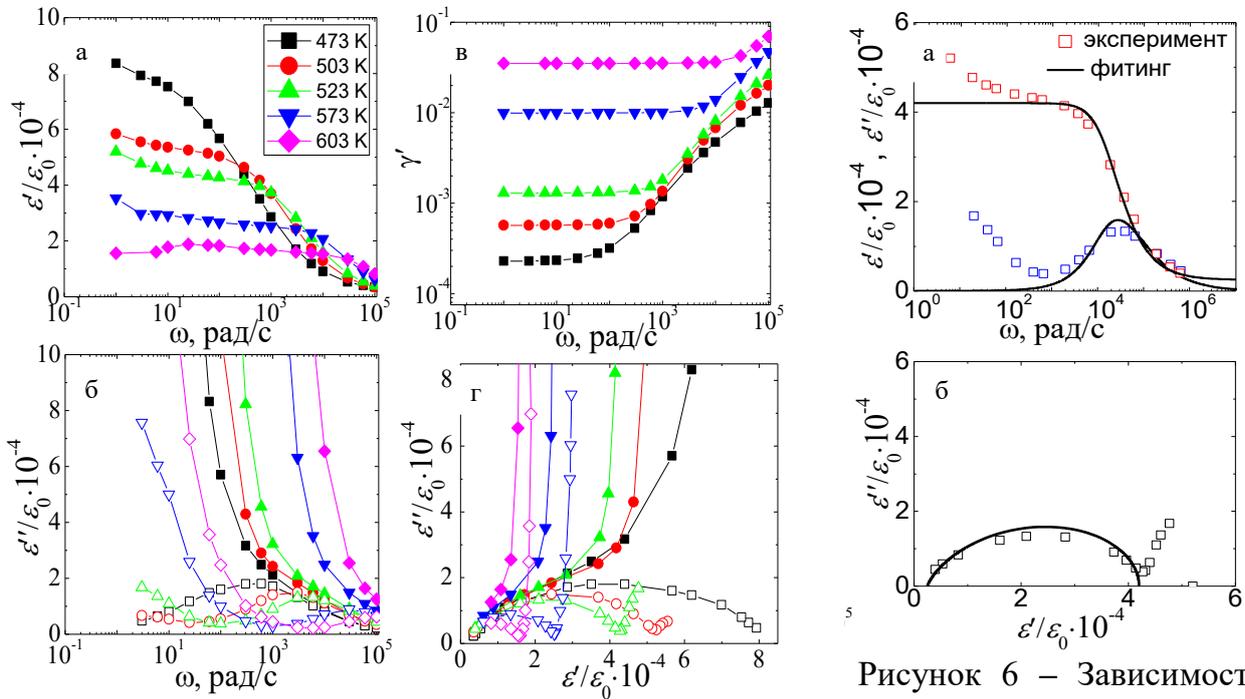


Рисунок 5 – Зависимости $\varepsilon'/\varepsilon_0(f)$ (а), $\varepsilon''/\varepsilon_0(f)$ (б), $\gamma'(f)$ (в) и $\varepsilon''/\varepsilon_0(\varepsilon'/\varepsilon_0)$ (г) керамики PFN при $T=(473\div 603)$ К и частотах ($1 \div 10^5$) Гц. Заполненные маркеры - величины $\varepsilon''/\varepsilon_0$ после вычитания вклада сквозной проводимости.

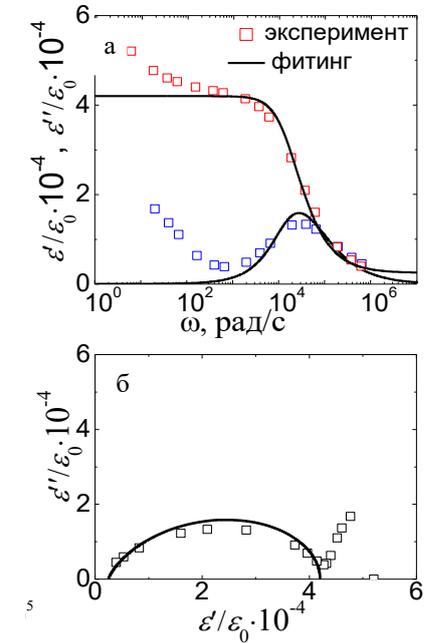


Рисунок 6 – Зависимости $\varepsilon'/\varepsilon_0(\omega)$, $\varepsilon''/\varepsilon_0(\omega)$ (а) и $\varepsilon''/\varepsilon_0(\varepsilon'/\varepsilon_0)$ (б) керамики PFN при $T = 523$ К (маркеры). Сплошные линии - расчет с $\varepsilon_s = 42000$, $\varepsilon_\infty = 3000$, $\tau_1 = 0$ с, $\tau_2 = 0.000075$ с.

Зависимости $\varepsilon'_{33}/\varepsilon_0(T)$ и $\varepsilon''_{33}/\varepsilon_0(T)$ для керамики PFN, измеренные при В⊥Е в режиме охлаждения, приведены на рисунке 7.

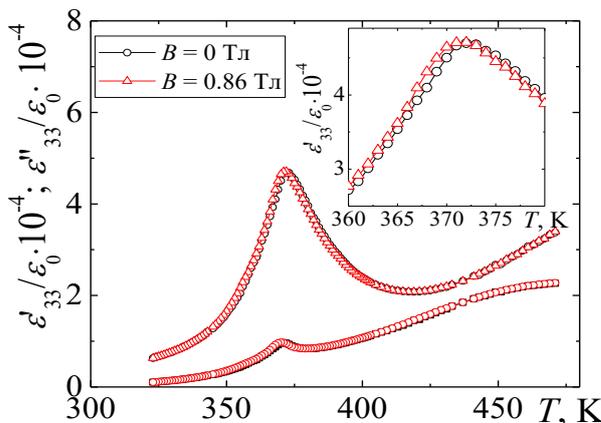


Рисунок 7 – Зависимости $\varepsilon^0_{33}/\varepsilon_0(T)$ и $\varepsilon^H_{33}/\varepsilon_0(T)$ керамики феррониобата свинца при $f = 1$ кГц для случая взаимно перпендикулярной ориентации Е и Н полей.

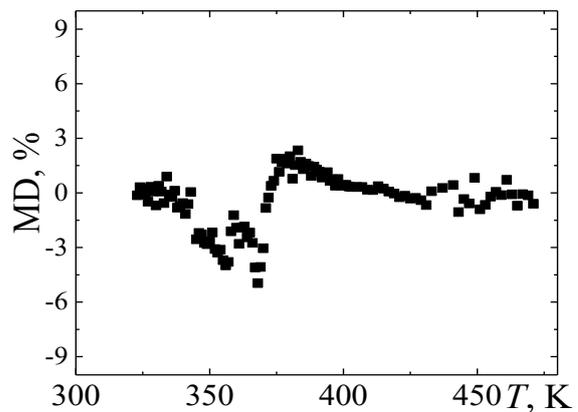


Рисунок 8 – Зависимость от температуры MD керамики феррониобата свинца при $f = 1$ кГц для случая взаимно перпендикулярной ориентации Е и Н полей

Воздействие на образец постоянного магнитного поля с $B = 0.86$ Тл приводит к росту $\varepsilon_{33}^H/\varepsilon_0(T)$ в сравнении с $\varepsilon_{33}^0/\varepsilon_0(T)$ при температурах выше T_C ($MD > 0$) и снижению при $T < T_C$ ($MD < 0$). Зависимость $MD(T)$ приведена на рисунке 8. Выявленный МДЭ в PFN связан, с нашей точки зрения, с изменением при приложении постоянного магнитного поля температуры (ΔT_C) СЭ→ПЭ ФП. Произведенные оценки показали, что удовлетворительное описание зависимостей возможно, если $\Delta T_C = (0.5-0.6)$ К при $B = 0.85$ Т.

С целью улучшения функциональных характеристик феррониобата свинца было изучено влияние модификаторов - Li_2CO_3 и MnO_2 на его кристаллическую и зёрненную структуры, диэлектрические и пьезоэлектрические характеристики. Установлено, что оптимальным является допирование 1-2 масс. % Li_2CO_3 и MnO_2 , при этом введение 1 масс. % модификаторов приводит к:

- снижению оптимальной $T_{сп}$, росту размеров зёрен, росту параметров РЭ элементарной ячейки, что может являться следствием частичного встраивания катионов Li и Mn в кристаллическую структуру базового соединения;

- уменьшению T_N с ~ 150 К (PFN) до ~ 125 К (PFNL) и ~ 110 К (PFNM);

- росту более чем на два порядка ρ_V , в $(1.5 \div 2.0)$ раза K_p , $|d_{31}|$ и d_{33} при сохранении на том же уровне Q_M ;

- снижению дисперсия $\varepsilon'/\varepsilon_0$ при комнатной температуре и в области ФП из СЭ в ПЭ фазу;

- T_C снижается с 371 К (PFN) до 370 К (PFNM) и 369 К (PFNL), а в цепочке PFN→PFNL→PFNM возрастает температурное размытие СЭ-ПЭ ФП;

- реализации в PFN P_R и $E_C \sim 0.2$ Кл/м² и $\sim 1.6 \cdot 10^5$ В/м, в PFNL – ~ 0.22 Кл/м² и $\sim 1.8 \cdot 10^5$ В/м, в PFNM – ~ 0.175 Кл/м² и $\sim 1.55 \cdot 10^5$ В/м, при этом в них величины P_R , P_{max} и U_C остаются стабильными при больших количествах (n) циклов переключения (рисунок 9). В рамках исследований показана экспериментально возможность наполяризации керамик PFNL и PFNM с использованием ЭЗ, оказавшейся более эффективной в сравнении методом ГП.

Для изучения роли типа твердотельного состояния на свойства PFN были изучены структура и свойства монокристаллы феррониобата свинца, изготовленных в различных условиях. Показано, что монокристаллы феррониобата свинца (PFNF) с размером до 4 мм, выращенные методом массовой кристаллизации при использовании раствора-расплава с участием КФ имеют РЭ структуру с $a = 4.011$ Å и $\alpha = 89.92^\circ$, однако в них, при РСА проявились изменения реальной структуры (уменьшились область когерентного рассеяния (с 1020 Å до 525 Å) и V (с 64.65 Å³ до 64.55 Å³), проявилась кластеризация структуры)

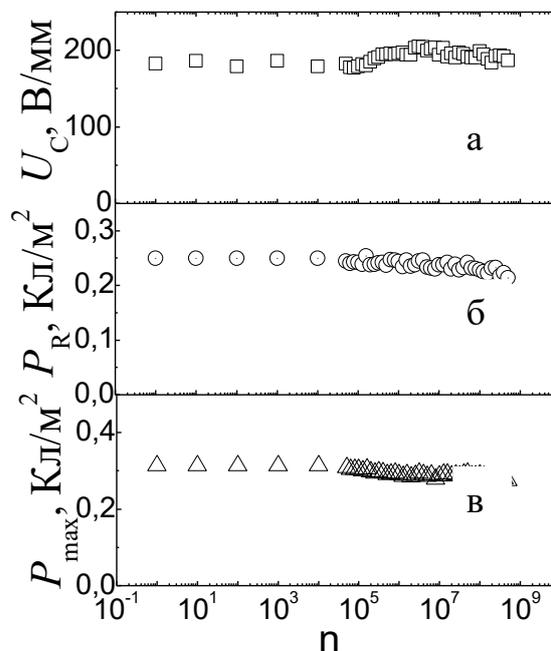


Рисунок 9 – Зависимости $U_C(n)$ (а), $P_R(n)$ (а) и $P_{max}(n)$ (в) керамик PFNL

по сравнению с PFN, которые обусловлены встраиванием атомов F в структуру PFN.

В монокристалле PFN на кривых $C(T)$ (рисунок 10), в отличие от керамических образцов, хорошо идентифицировались максимумы при $T_{C1} = 377$ К и $T_{C2} = 396$ К, которые, связаны с происходящими $CЭ \rightarrow CЭ$ и $CЭ \rightarrow ПЭ$ ФП. В кристаллах PFNF величины T_{C1} и T_{C2} снижаются до 298 К и 314 К, соответственно, что является следствием отмеченных ранее структурных изменений в материале. Зависимости $\eta(T)$ для обоих кристаллов приведены на рисунке 11.

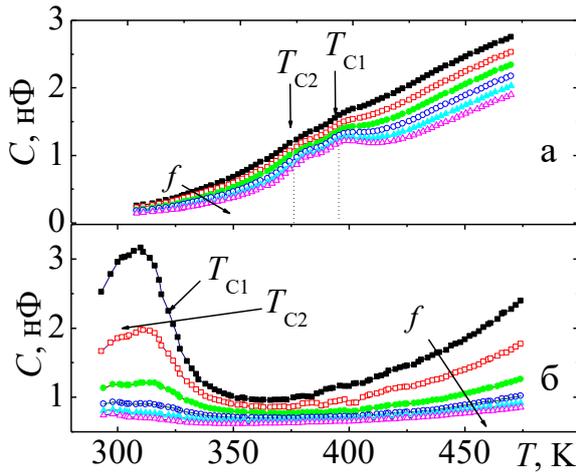


Рисунок 10 - Зависимости $C(T)$ кристаллов PFN (а) и PFNF (б) при $T = (290 \div 475)$ К и $f = (10^3 \div 10^6)$ Гц. Измерение осуществлялось вдоль направления 001

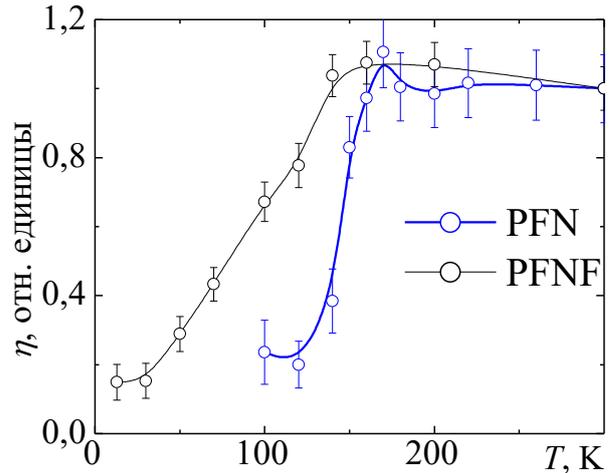


Рисунок 11 – Зависимость η от T в кристаллах PFN и PFNF

В монокристаллическом PFN, как и в керамике, исследованной ранее, зависимость $\eta(T)$ резко снижается при $T = 153$ К, а в PFNF, в свою очередь, - плавно в диапазоне $(45 \div 140)$ К. Это говорит о том, что в PFNF область АФМ \rightarrow ПМ фазового превращения, в сравнении с PFN, более размыта, что может быть обусловлено существованием в объекте сильной неоднородности в распределении катионов железа. При изготовлении крупногабаритных дисков $PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ размером $50 \text{ мм} \times 3 \text{ мм}$, используемых в качестве катодов при изготовлении тонких пленок, оптимальными керамическими характеристиками обладали мишени PFNM, которые отмечались значительно большей прочностью, плотностью и подвергались значительно меньшим разрушениям в процессе катодного распыления.

На рисунке 12 приведена типичная дифрактограмма одной из гетероструктур PFN/Si(001) с толщиной пленки ~ 150 нм, полученных одностадийным методом ВЧ-катодного напыления. Пленки являются однофазными, поликристаллическими с текстурой в направлении 001. Рассчитанные в тетрагональном приближении параметры элементарной ячейки PFN составили $c = 4.023 \text{ \AA}$; $a = 4.027 \text{ \AA}$,

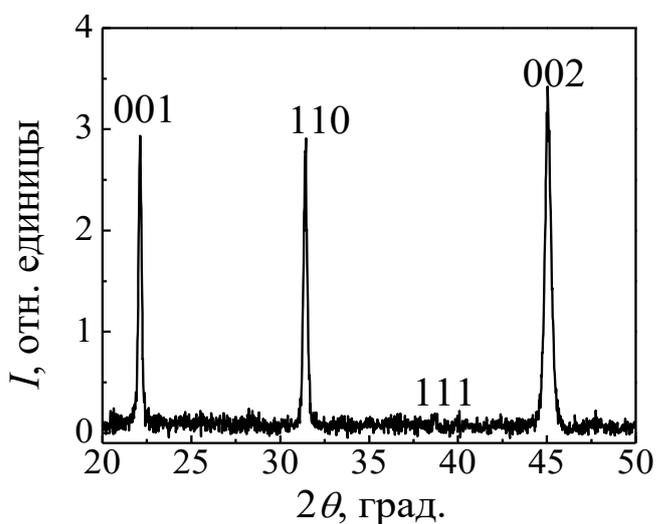


Рисунок 12 – Дифрактограмма гетероструктуры $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3/\text{Si}(001)$

что свидетельствует о присутствии в пленках деформации, возникающей в процессе её изготовления из-за различных параметров элементарных ячеек пленки и подложки. Признаки переключения поляризации в пленке $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ проявились как в случае кривых $C(U)$ (на зависимости фиксировался гистерезис), так и $P(U)$ - фиксировалась вытянутая петля.

Четвертая глава посвящена исследованиям структуры, микроструктуры, сегнетопъезоэлектрических, диэлектрических и магнитных свойств ТР системы $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ (в диапазонах $0.00 \leq x \leq 0.25$ и $0.40 \leq x \leq 1.00 - \Delta x = 0.05$; в диапазоне $0.25 < x < 0.40 - \Delta x = 0.025$). РФА показал, что при всех концентрациях PFN, кроме $x = 0.00, 0.90$ и 0.95 , при синтезе образуются чистые ТР со структурой типа перовскита. При $x = 0.00$ (BiFeO_3) в образце присутствовали «стандартные» примеси $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ и $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. В ТР с $x = 0.90$ и 0.95 – примесная фаза, скорее всего, соответствовала оксиду свинца.

Для контроля качественно-количественного состава были использованы рентген-флуоресцентный анализ и ЭЗ микроанализ и установлено, что все исследуемые образцы не содержат сторонних элементов, а их состав соответствует формульному. Это, на фоне их беспримесности (практически во всех ТР) и высоких $\rho_{\text{отн}} = (88 \div 95 \%)$ говорит о высоком качестве анализируемых керамик. На основе РСА, изучения диэлектрических, пьезоэлектрических и магнитных свойств построена диаграмма системы (рисунок 13) со сложной последовательностью фазовых превращений различной природы, приводящих к возникновению различных фаз, ФС, ОСФС и МО, изоморфных типов ТР, сред с различным характером проявления СЭ свойств и присутствующими одновременно магнитным и электрическим упорядочениями, формирование которых, во-многом, определяется физико-химическими особенностями крайних компонент системы и их критической зависимостью от термодинамической предыстории, связанной, в том числе, с наличием ионов переменной валентности (Fe, Nb) и граничным положением (BiFeO_3) в перовскитовом семействе. Установлено:

- возникновение при $0.00 < x < 0.50$ и $0.50 < x < 1.00$ ТР с преобладающим влиянием VFeO_3 и $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$, отличающихся различным механизмом формирования дефектной структуры ТР;

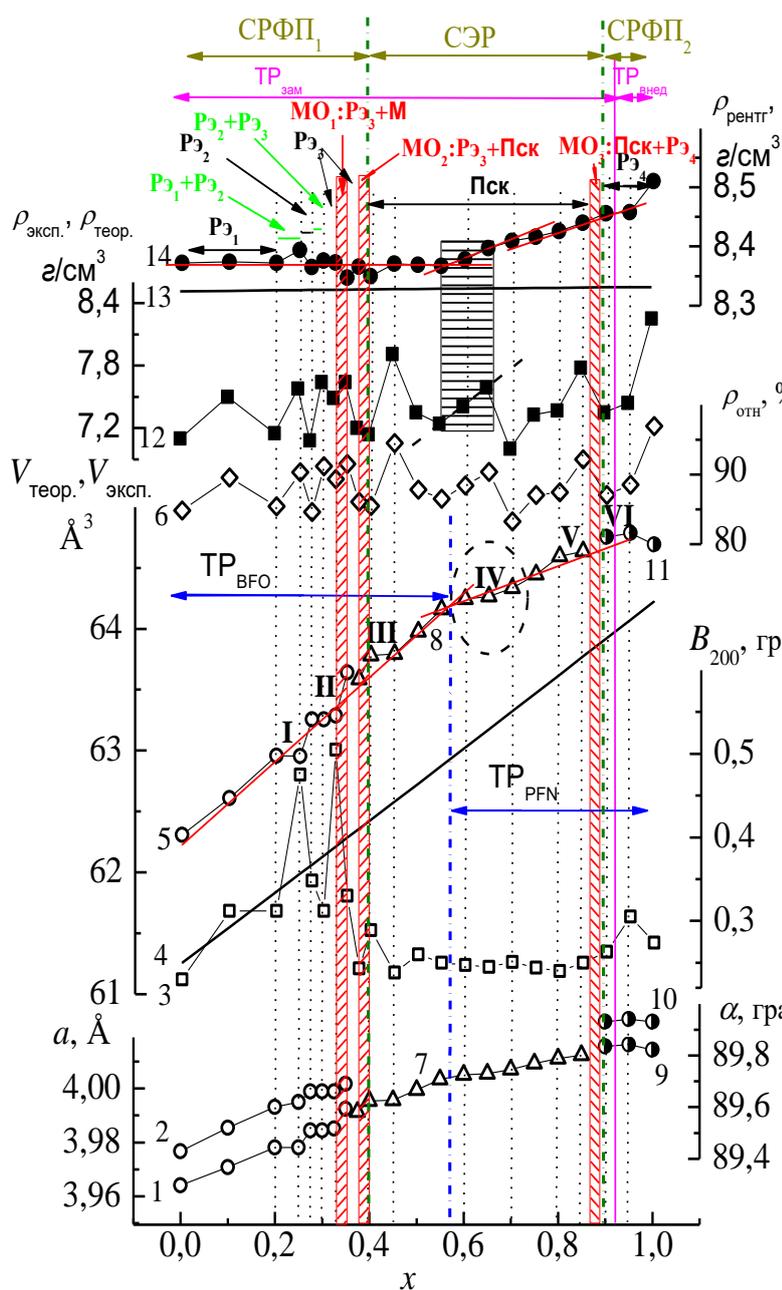


Рисунок 13 – Зависимости a (1, 7, 9); α (2, 10); $V_{\text{эксп}}$ (5, 8, 11); $V_{\text{теор}}$ (4); B_{200} (3), $\rho_{\text{отн}}$ (6), $\rho_{\text{эксп}}$ (12), $\rho_{\text{теор}}$ (13), $\rho_{\text{рентг}}$ (14) от концентрации феррониобата свинца в ТР (1- x) BFO – x PFN₃ с нанесённой на них ФД системы.

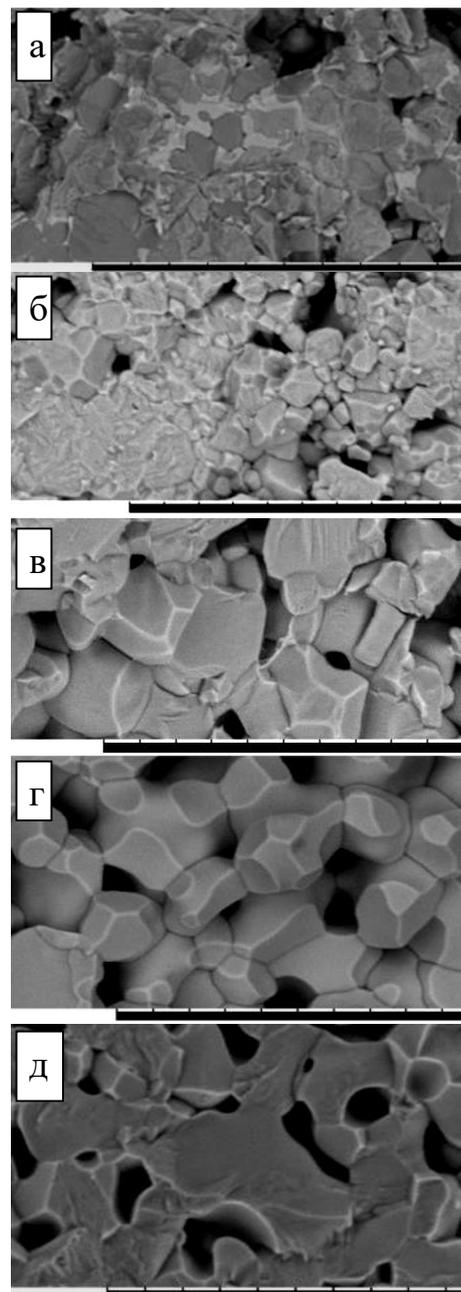


Рисунок 14 – Фрагменты микроструктур сколов керамик ТР системы (1- x) BFO – x PFN с $x=0.00$ (а), 0.20 (б), 0.40 (г), 0.70 (д) и 0.90 (е) маркеры 30 мкм.

- наличие четырех ромбоэдрических ($P_{\text{э}1} - 0.00 \leq x < 0.20$, $P_{\text{э}2} - 0.25 \leq x < 0.275$, $P_{\text{э}3} - 0.30 < x < 0.325$ и $0.35 < x < 0.375$, $P_{\text{э}4} - 0.90 \leq x \leq 1.00$) и одной псевдокубической ($0.40 \leq x \leq 0.85$) однофазных областей, двух ОСФС ($P_{\text{э}1} + P_{\text{э}2} - 0.20 \leq x < 0.25$, $P_{\text{э}2} + P_{\text{э}3} - 0.275 \leq x < 0.30$) и трех МО ($P_{\text{э}3} + \text{М}$ (MO_1) – $0.325 \leq x < 0.35$, $P_{\text{э}3} + \text{Пск}$ (MO_2) – $0.375 \leq x < 0.4$, $\text{Пск} + P_{\text{э}4}$ (MO_3) – $0.85 < x < 0.90$);
 - существование шести областей ИЭ ($0.20 \leq x \leq 0.25$ (I), $0.275 \leq x \leq 0.325$ (II), $0.40 \leq x \leq 0.45$ (III), $0.60 \leq x \leq 0.65$ (IV), $0.80 \leq x \leq 0.85$ (V) и $0.90 \leq x \leq 0.95$ (VI)), возникновение которых является следствием происходящих в системе структурных

перестроек (существованием в них двух фаз, параметры ячеек которых близки (I и II), формированием зародышей фаз в окрестности MO_1 и MO_2 (III и V), при смене типа ТР (IV).

На рисунке 14 представлены микроснимки сколов исследуемых керамик. В феррите висмута зёрненная структура неоднородна и характеризуется наличием кристаллитов, которые довольно сильно отличаются друг от друга по морфологическим признакам. По мере роста концентрации x зёрненная структура ТР становится более однородной, размер зёрен уменьшается, их границы становятся скругленными, а форма - более правильной. В керамиках ТР с $0 \leq x < 0.275$ поляризованного состояния достичь не удалось из-за их высокой электропроводности, а существенные и стабильные во времени пьезо-диэлектрические отклики достигались только в ТР с концентрациями $x = 0.275 \div 0.40$ и $x = 0.90 \div 1.00$ (рисунок 15).

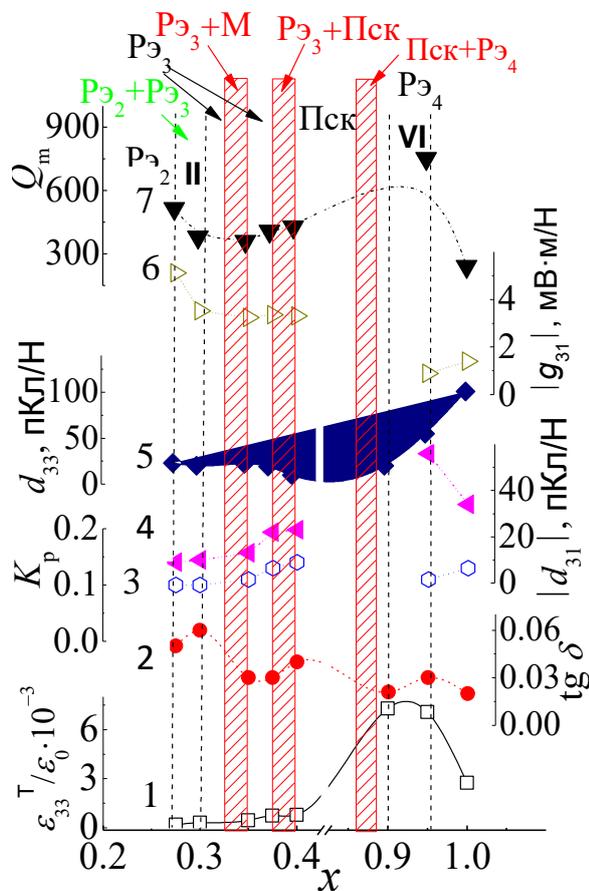


Рисунок 15 – Концентрационные зависимости $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ (1), $\text{tg } \delta$ (2), K_p (3), Q_m (4), $|d_{31}|$ (5), $|g_{31}|$ (6) и d_{33} (7) при комнатной T с наложенной на них ФД

На рисунке 16 представлены зависимости $\epsilon'/\epsilon_0(x)$ ТР $(1-x)\text{VFO}-x\text{PFN}$ при $T = (300 \div 1000) \text{ K}$ и $f = 10^6 \text{ Гц}$. В диапазоне $0.00 \leq x < 0.85$ на фоне резкого уменьшения T_C при увеличении x изменяется достаточно немонотонно, коррелируя с изменением однородного параметра деформации. Минимум на зависимости $T_C(x)$ (323 K) наблюдается в ТР с $x = 0.85$ и $x = 0.90$. При анализе закономерностей изменения $\epsilon'/\epsilon_0(T, f)$ ТР системы в температурных интервалах, охватывающих область СЭ→ПЭ ФП (примеры приведены на рисунке 17), установлено

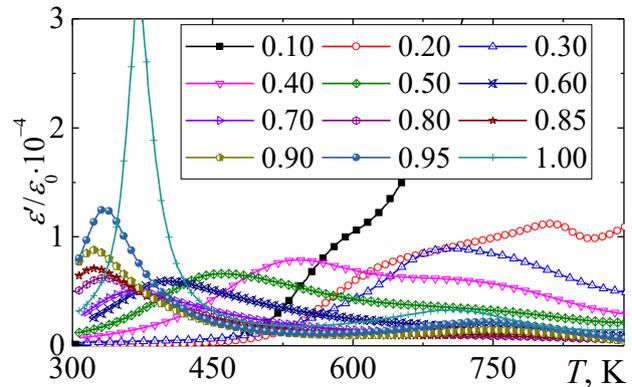


Рисунок 16 – Зависимости $\epsilon'/\epsilon_0(T)$ керамик ТР $(1-x)\text{VFO}-x\text{PFN}$ ($f=1 \text{ МГц}$).

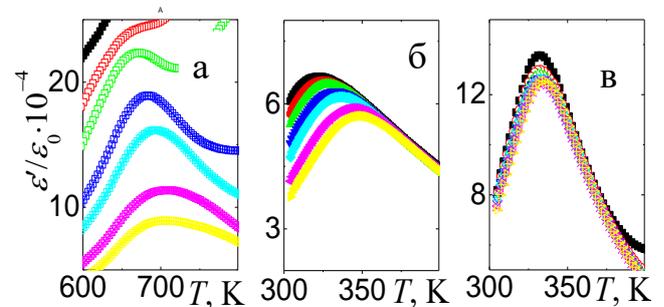


Рисунок 17 – Зависимости $\epsilon'/\epsilon_0(T)$ ТР системы $(1-x)\text{VFO}-x\text{PFN}$ ($x = 0.3$ (а), $x = 0.75$ (б), $x = 0.95$ (в)) при $f = (2 \cdot 10^2 \div 10^6) \text{ Гц}$ и диапазоне температур, охватывающем область СЭ→ПЭ ФП.

наличие на ФД трех концентрационных областей с различным характером проявления СЭ свойств в окрестности СЭ-ПЭ ФП: СЭ с размытым фазовым переходом (СРФП₁) – $0.00 \leq x < 0.40$, СЭР – $0.40 \leq x < 0.85$, СРФП₂ – $0.85 < x < 1.00$.

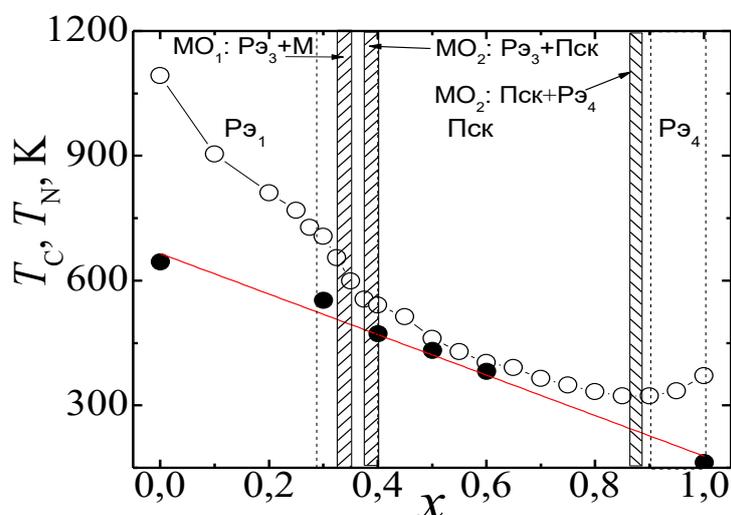


Рисунок 18 – Зависимости $T_C(x)$ и $T_N(x)$. Пунктирными линиями обозначены области, в которых составы имеют стабильные пьезоотклики

Из приведенных на рисунке 18 экспериментальных зависимостей $T_C(x)$ и $T_N(x)$ (T_N определялась на основе данных МБ спектроскопии и представляла собой ниспадающую прямую) установлено сосуществование при $0.275 \leq x \leq 0.40$ композиций, в которых при комнатной температуре проявляются СЭ и АФМ упорядочения и реализуется устойчивое пьезоактивное состояния. В ТР с $0.50 \leq x \leq 0.60$, в свою очередь, наблюдается практически полное сближение значений величин T_C и T_N . Полученные при исследованиях структуры, диэлектрических и магнитных характеристик монокристаллов ТР 0.05BFO-0.95PFN результаты соответствуют аналогичным в керамиках того же состава. МДЭ в неполяризованных керамиках ТР системы при комнатной температуре в диапазоне $f = (20 \div 2 \cdot 10^6)$ Гц и $B = (0.00 \div 0.85)$ Тл не обнаружен.

В пятой главе представлены результаты исследования фазового и элементного состава, структуры, микроструктуры, диэлектрических, магнитные и МДЭ характеристик ТР керамик $\text{Bi}_{1-y}\text{La}_y\text{MnO}_3$ ($y=0.4, 0.5$ и 0.6). РФА и РСА показали, что изготовленные керамики являются однофазными и при комнатной температуре имеют близкую к кубической структуру (тип искажения ячейки точно установить не удалось) и характеризуются высокими значениями $\rho_{\text{отн}} = (90-93) \%$. При исследовании элементного состава керамик методами РФЭС и ЭЗМА установлено, что состав зёрен по Bi и La соответствует заданному, а в случаях Mn (присутствующего в материале в валентных состояниях Mn^{3+} и Mn^{4+}) и O – имеет место нарушение стехиометрии. Зависимости $\varepsilon'/\varepsilon_0(T, f)$ и $\varepsilon''/\varepsilon_0(T, f)$ керамик приведены на рисунке 19. При увеличении f с 10^2 Гц до 10^6 Гц аномалии на кривых $\varepsilon'/\varepsilon_0(T)$ и $\varepsilon''/\varepsilon_0(T)$ сдвигались в высокотемпературную область, а при увеличении температуры происходило возрастание $\varepsilon'/\varepsilon_0$ и $\varepsilon''/\varepsilon_0$ и соответствующей дисперсии.

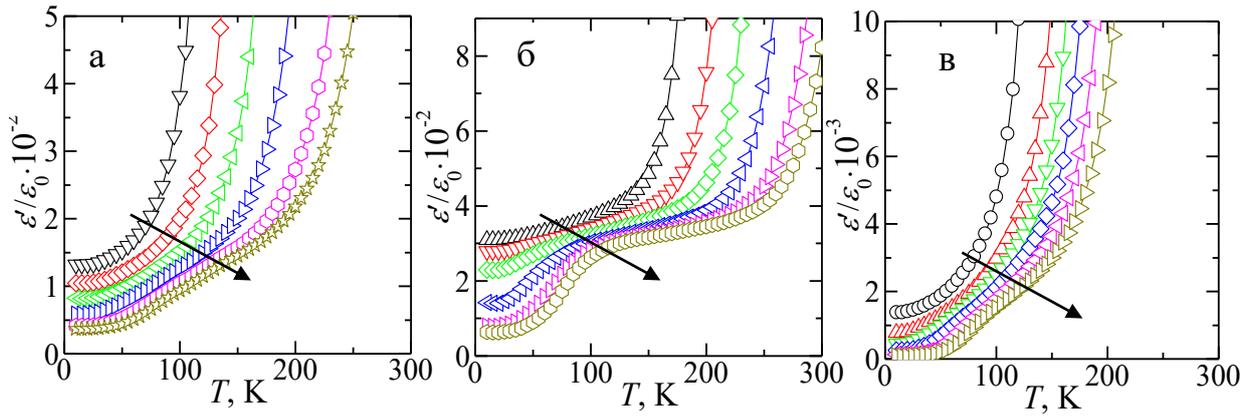


Рисунок 19 – Зависимости $\varepsilon'/\varepsilon_0(T)$ керамики $\text{Bi}_{1-y}\text{La}_y\text{MnO}_3$ ($y=0.4$ (а), 0.5 (б) и 0.6 (в)) при $T = (10 \div 300)$ К и $f = (10^2 \div 10^6)$ Гц. Направление увеличения f показано стрелками

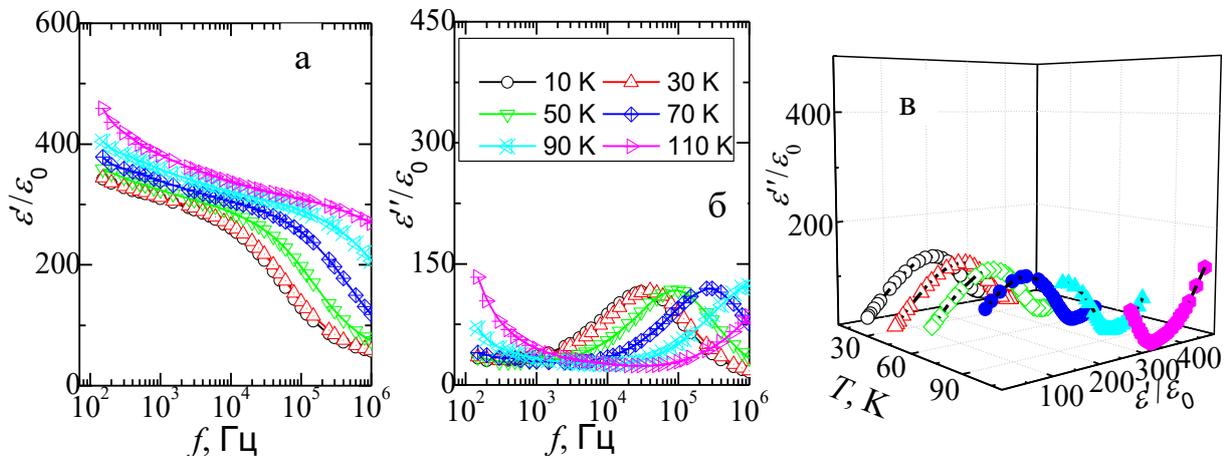


Рисунок 20 – Зависимости $\varepsilon'/\varepsilon_0(f)$ (а), $\varepsilon''/\varepsilon_0(f)$ (б) и $\varepsilon''/\varepsilon_0(\varepsilon'/\varepsilon_0)$ (в) керамики $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{MnO}_3$

Причины возникновения низкотемпературных аномалий в $\text{Bi}_{1-y}\text{La}_y\text{MnO}_3$ могут быть различны и обусловлены изменениями как в магнитной подсистеме, так и в электрической. Остановимся, в качестве примера, детально на анализе диэлектрических и магнитных свойств керамики $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{MnO}_3$ (рисунок 20). Из вида спектров $\varepsilon'/\varepsilon_0(f)$, $\varepsilon''/\varepsilon_0(f)$ и $\varepsilon''/\varepsilon_0(\varepsilon'/\varepsilon_0)$ следует, что в $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{MnO}_3$ при $T < 120$ К протекает недебаевская диэлектрическая релаксация. При описании наилучшая аппроксимация достигалась при использовании двух моделей диэлектрика: с функцией равновероятного РВР по (см. формулы (2) на стр. 19) и в виде Дэвидсона-Коула (D-C) (рисунок 21). Во втором случае дисперсия $\varepsilon^*/\varepsilon_0$ описывается формулой D-C, являющейся частным случаем формулы Гаврильяка-Негами [7] при $\alpha=0$

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{(1 + (i\omega\tau_{DC})^{1-\alpha})^\beta} \quad (3)$$

где ε_s , ε_∞ , β , и τ_{DC} - подгоночные параметры. В случае распределений Дебая ($\alpha=0$, $\beta=1$) и Коула-Коула ($\alpha \neq 0$, $\beta=1$) τ_{DC} равняется времени релаксации τ_R и соответствуют максимуму на $\varepsilon''/\varepsilon_0(\omega)$.

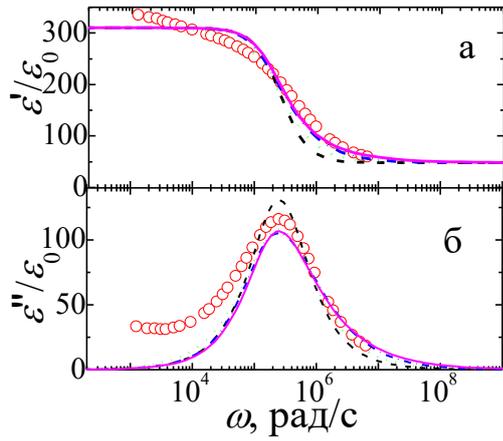


Рисунок 21– Зависимости $\varepsilon''/\varepsilon_0(\varepsilon'/\varepsilon_0)$ (в), $\varepsilon'/\varepsilon_0(\omega)$ (а) и $\varepsilon''/\varepsilon_0(\omega)$ (б) керамики $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{MnO}_3$. Линии – результаты аппроксимации ($\varepsilon_s = 310$, $\varepsilon_\infty = 48$); теория-1 – Дебай ($\tau_{DC} = 3.98 \cdot 10^{-5}$ с); теория-2 – Коул-Коул ($\tau_{DC} = 3.98 \cdot 10^{-5}$ с, $\alpha = 0.12$); теория-3 – равновероятное распределения ($\tau_1 = 0$, $\tau_2 = 8 \cdot 10^{-5}$ с); теория -4– Дэвидсон-Коул ($\tau_{DC} = 5.58 \cdot 10^{-5}$ с, $\alpha = 0$, $\beta = 0.65$).

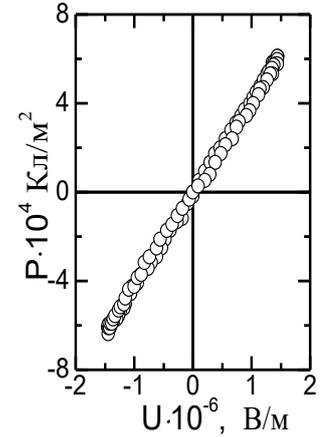
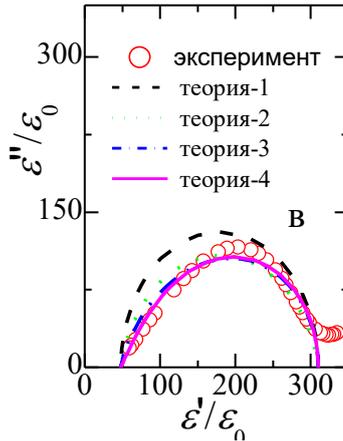


Рисунок 22 – Петля диэлектрического гистерезиса ТР $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{MnO}_3$

В случае D-C $\tau_{DC} = \tau_R \text{tg}(\pi/(2\beta+2))$. Линейная зависимость P от U (рисунок 22) свидетельствует о том, что в $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{MnO}_3$ переход в СЭ фазу происходит при $T < 80$ К. Аналогичные результаты имели место и в ТР с $y = 0.4$ и 0.6 . При исследовании магнитных характеристик установлено, что в $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{MnO}_3$ ФП из ПМ фазы в ферромагнитную (ФМ) сильно размыт и происходит в окрестности температур (40÷80) К, при этом ФМ свойства проявляются при $T < 120$ К.

Таким образом, фиксируемая в объектах диэлектрическая релаксация может быть следствием, как минимум, двух процессов, в отличие от [8], где такие закономерности в пленках $\text{Bi}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{MnO}_3$ связывались с СЭ поляризацией: электрон-релаксационной и/или М-В поляризациями. В обоих случаях из-за вариации параметров кристаллитов и межкристаллитных прослоек, различной глубины потенциальных минимумов характер релаксации будет недебаевским.

На рисунке 23 показаны экспериментальные зависимости $\varepsilon'/\varepsilon_0(f)$, $\varepsilon''/\varepsilon_0(f)$, измеренные в присутствии постоянного магнитного поля, и соответствующие $\text{MD}(B)$ и $\text{ML}(B)$ керамики состава $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{MnO}_3$ при $T = 78$ К. Приложение постоянного магнитного поля, в независимости от их взаимной ориентации с измерительным электрическим, способствовало увеличению действительной части $\varepsilon^*/\varepsilon_0$ на всех f . Приложение магнитного поля при $f < f_R$ (f_R – частота максимума $\varepsilon''/\varepsilon_0(f)$) приводит к снижению $\varepsilon''/\varepsilon_0$, а при $f > f_R$ - к увеличению $\varepsilon''/\varepsilon_0$. В результате этого, только в случае $\varepsilon''/\varepsilon_0$ имели место как положительные, так и отрицательные значения ML . Изменение полярности приложенного магнитного поля не влияет на величину и знак магнитоэлектрических коэффициентов MD и ML . Для описания наблюдаемого, учитывая вышеприведенные результаты, разумно использовать эффект изменения f_R для гетерофазной системы зерно-межзёренная прослойка вследствие проявления эффекта отрицательного

магнетосопротивления (МР) [9]. Для теоретической оценки МДЭ удобно привлечь теорию МВ релаксации [10]. В этом случае спектр $\varepsilon^*(\omega)$ описывается следующим образом:

$$\varepsilon = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} - i \frac{\gamma}{\omega\varepsilon_0}; \quad \tau = \varepsilon_0 \frac{\theta_1\varepsilon_2 + \theta_2\varepsilon_1}{\theta_1\gamma_2 + \theta_2\gamma_1}; \quad \varepsilon_\infty = \frac{\varepsilon_1\varepsilon_2}{\theta_1\varepsilon_2 + \theta_2\varepsilon_1};$$

$$\varepsilon_s = \frac{\varepsilon_1\gamma_2 + \varepsilon_2\gamma_1 - \tau\gamma_1\gamma_2}{\theta_1\gamma_2 + \theta_2\gamma_1}; \quad \sigma = \frac{\gamma_1\gamma_2\tau\varepsilon_\infty}{\varepsilon_1\varepsilon_2\varepsilon_0}.$$
(4)

Здесь $\varepsilon_s, \varepsilon_\infty$ и γ – статическая и высокочастотная проницаемости и электропроводность, τ – время релаксации структуры. $\varepsilon_1 = 10$, $\gamma_1 = 10^{-8}$ (Ом·м) $^{-1}$, $\theta_1 = 0.05$ и $\varepsilon_2 = 20$, $\gamma_2 = 2.3 \cdot 10^{-5}$ (Ом·м) $^{-1}$, $\theta_2 = 0.95$ – параметры первого и второго слоев, использованные при расчетах зависимостей $\varepsilon'/\varepsilon_0(\omega)$, $\varepsilon''/\varepsilon_0(\omega)$, (рисунок 23д-е) и MD(B), ML(B).

Для оценки МР эффекта использовалась формула [11] $\gamma_{2B} = \gamma_2 \exp(B/B_s)$ с $B_s = 2.25$ Тл и $0 < B < 5$ Тл. Однако, экспериментальные диэлектрические спектры керамики $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{MnO}_3$ – недебаевского типа, и поэтому достигнуто согласие на полуколичественном уровне.

Исследования магниторезистивного эффекта в керамике $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{MnO}_3$ при $B = -0.86 \dots 0.86$ Тл подтвердили экспоненциально нарастающий характер $\gamma(B)$. При $T = (80 \div 200)$ К в объекте наблюдается аналогичное влияние магнитного поля на зависимости $\varepsilon'/\varepsilon_0(f)$ и $\varepsilon''/\varepsilon_0(f)$, как и при $T = 78$ К, однако, величина МДЭ уменьшается. При $T > 200$ К МДЭ не проявлялся.

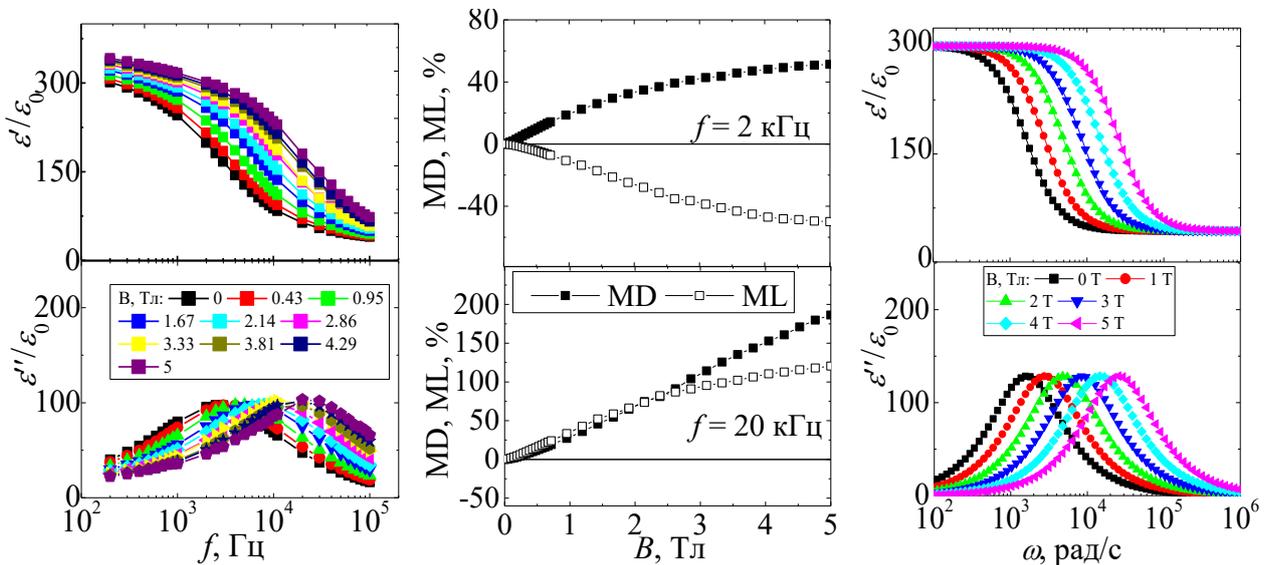


Рисунок 23 – Зависимости $\varepsilon'/\varepsilon_0(f)$ (а), $\varepsilon''/\varepsilon_0(f)$ (б) и магнитодиэлектрических коэффициентов (в, г) керамики ТР состава $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{MnO}_3$ при $T=78$ К и $B = (0 \div 5)$ Тл. (д) и (е) - рассчитанные зависимости $\varepsilon'/\varepsilon_0(f)$ (д), $\varepsilon''/\varepsilon_0(f)$ (е) керамики $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{MnO}_3$ в при $T = 78$ К

Закономерности проявления диэлектрических характеристик и МДЭ в керамике $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{MnO}_3$, в целом, проявились и при аналогичных исследованиях в ТР составов $\text{Bi}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{MnO}_3$ и $\text{Bi}_{0.4}\text{La}_{0.6}\text{MnO}_3$. Однако, в случае исследований

влияния постоянных электрических и/или магнитного полей на $\varepsilon'/\varepsilon_0(f)$ и $\varepsilon''/\varepsilon_0(f)$ в керамике $\text{Bi}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{MnO}_3$ ярко проявилось их различное влияние на релаксационные процессы, дающие вклад в диэлектрический отклик (рисунок 24).

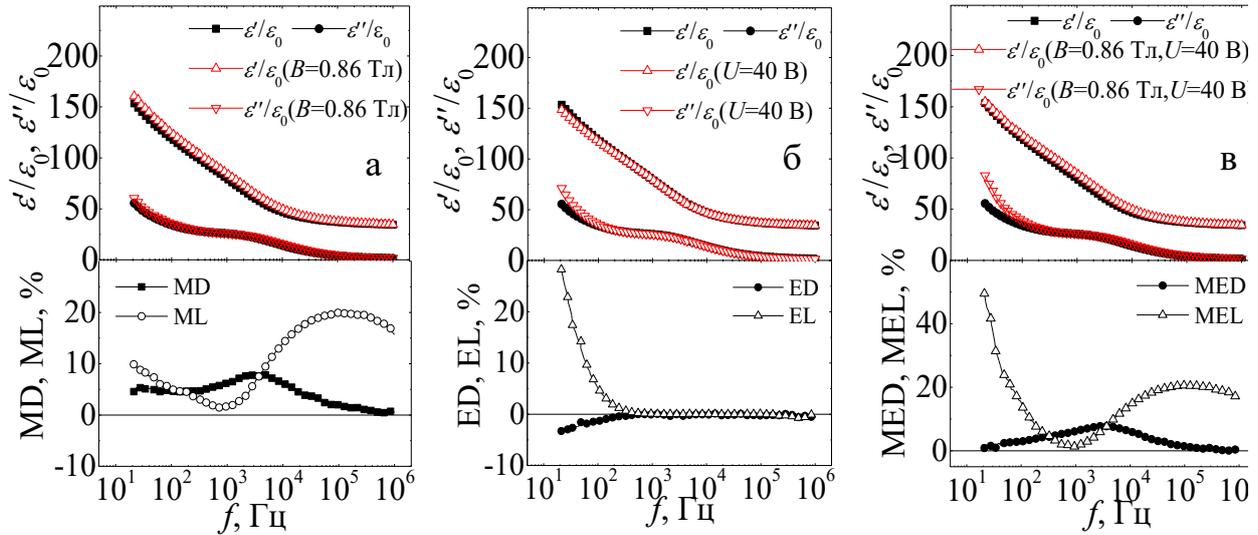


Рисунок 24 – Зависимости от частоты $\varepsilon'/\varepsilon_0$, $\varepsilon''/\varepsilon_0$, MD и ML керамики TP состава $\text{Bi}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{MnO}_3$ при $T = 80$ К в диапазонах $f = (20 \div 10^6)$ Гц и $B = (0 \div 0.846)$ Тл (а); $\varepsilon'/\varepsilon_0(f)$, $\varepsilon''/\varepsilon_0(f)$, ED(f), и EL(f) при $U = (0 \div 40)$ В (б); $\varepsilon'/\varepsilon_0(f)$, $\varepsilon''/\varepsilon_0(f)$, MED(f), и MEL(f) $B = (0 \div 0.846)$ Т и $U = (0 \div 40)$ В (в).

Совместное рассмотрение спектров $\varepsilon'/\varepsilon_0(f)$ и $\varepsilon''/\varepsilon_0(f)$ свидетельствует о том, что в $\text{Bi}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{MnO}_3$ при $f = (20 \div 10^6)$ Гц в диэлектрический отклик дают вклад как минимум три процесса: первый при $f < 10^3$ Гц, второй – при $10^3 \text{ Гц} < f < 10^5$ Гц и третий – при $10^5 \text{ Гц} < f < 10^6$ Гц. Воздействие магнитного поля приводит к экспоненциальному снижению удельного электрического сопротивления (при $B = \pm 0.846$ Тл – $\Delta\rho \sim 20\%$) в следствие отрицательного MR, а электрического поля - к резкому падению $U < 50$ В, и последующему монотонному убыванию (при $U = 250$ В – $\Delta\rho \sim 74\%$).

В шестой главе отражены результаты исследований структуры, диэлектрических и магнитных характеристик, эффекта мессбауэра в мультиферроиках $\text{AFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ ($A = \text{Ba}, \text{Sr}$). Образец BFWO представляет собой смесь двух фаз – со структурой типа перовскита (кубическая симметрия с удвоенным параметром перовскитовой ячейки $a=2 a_p = 8.1503 \text{ \AA}$) и гексагональной структурой ($a=5.77 \text{ \AA}$, $c=14.14 \text{ \AA}$). При комнатной температуре SFWO свойственна структура типа перовскита с тетрагональной (Т) симметрией и $a=3.9419 \text{ \AA}$, $c=3.9556 \text{ \AA}$, $c/a=1.0035$. При угле $2\theta=32.3^\circ$ идентифицировалась слабая сверхструктурная линия, свидетельствующая о возможном упорядоченности (локальном) ионов Fe и W. Исследование структуры SFWO при $290 \leq T \leq 570$ К показало, что кристаллическая решетка SFWO имеет тетрагональную симметрию в интервале $290 \leq T < 423$ К, кубическую (К) при $T > 490$ К, а в области $423 < T \leq 490$ К фазы Т и К сосуществуют.

На рисунке 25 представлены зависимости от температуры параметров a , c , объема, V , c/a и B_{200} . В интервале (360÷370) К изменяются наклоны $a(T)$ и $V(T)$, при $T = (410 \div 430)$ К наблюдаются скачок объема (СЭ→ПЭ переход 1-го рода),

а в интервале $T = (430 \div 450)$ К имеет место постоянство параметров и объёма ячейки (ИЭ). Инварный эффект часто имеет место при изменении структуры материала [12, 13, А3], а в данном случае B_{200} продолжает медленно убывать, формируя минимум на зависимости $B_{200}(T)$. В диапазоне $T = (550 \div 580)$ К величина V практически не изменяется при размытом фазовым переходом из Т в К фазу. В кубической фазе поведение параметров в К фазе связано с изменениями реальной (дефектной) структуры, в частности, с появлением и эволюцией планарных дефектов кристаллической решетки таких, как ПКС. Роль ПКС в соединениях и ТР со структурой перовскита рассматривалась в [12, А3]. Присутствие ПКС приводит к появлению ДР на рентгенограммах, а при их частичном упорядочении - сателлитов, свидетельствуя о появлении модуляции структуры, что подтверждает наше предположение о развивающейся дефектной ситуации в ТР.

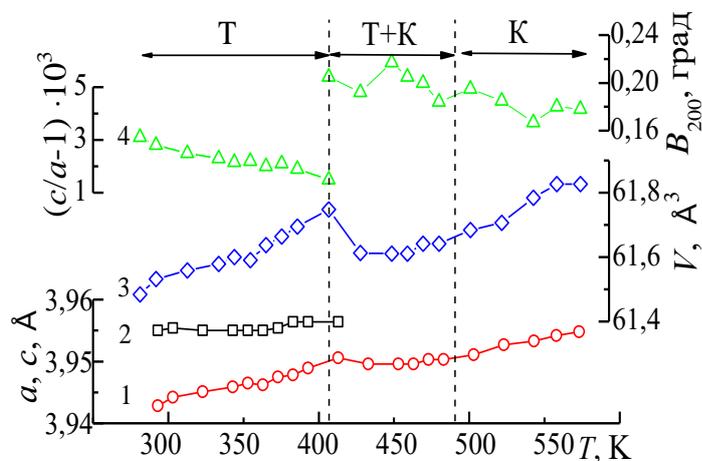


Рисунок 25 – Зависимости от температуры a (1), c (2), c/a , V и B_{200} соединения SWFO.

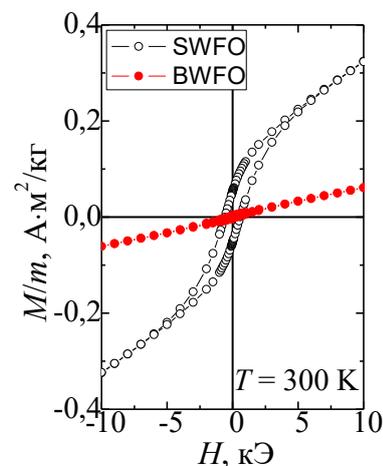


Рисунок 26 – Зависимости $M(H)$ керамик SWFO и BWFO

В BWFO зависимость $M(H)$ (рисунок 26) носит практически линейный характер, с небольшим (так как измерения осуществлены вблизи T_m) гистерезисом ($M_r = 0.003 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{кг}$, $H_c = 240 \text{ Э}$), а в SWFO - обладает свойственной ферритам вытянутой формой ($M_r = 0.052 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{кг}$, $H_c = 598 \text{ Э}$). Появление ФМ свойств в этих материалах связывается с двумя причинами [14]: существованием в их структуре нескольких типов позиций для атомов железа и/или появлением катионов Fe^{2+} . Результаты мессбауэровского и РФЭС исследований керамик SFWO и BFWO показали, что:

- в SFWO ионы железа находятся в состоянии Fe^{3+} в октаэдрическом кислородном окружении и характеризуются существованием трех типов окружения, связанно, скорее всего, с неупорядоченностью катионов в В-подрешетке

- МБ спектр BFWO при $T = 15 \text{ К}$ также состоит из трех Зеемановских секстетов (два соответствуют Fe^{3+} в октаэдрическом кислородном окружении, а один - Fe^{3+} с координационным числом 4) и ПМ дублета (примесь);

- магнитные ФП в SFWO и BFWO происходят в интервалах $(380 \div 400)$ К и $(280 \div 300)$ К, соответственно.

- в BFWO и SFWO катионы железа находятся только в валентном состоянии Fe^{3+} , стронция и бария - Sr^{2+} и Ba^{2+} , соответственно, а вольфрама - в двух состояниях с формальными валентностями 6 и 5.5-5.6.

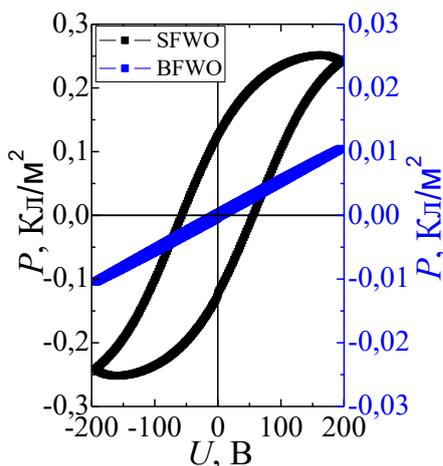


Рисунок 27 – Зависимости $P(U)$ керамик SWFO и BFWO

При измерении петель диэлектрического гистерезиса (рисунок 27) в BFWO фиксировалась практически линейная зависимость $P(U)$ (т.е. BFWO при $T > 300$ К находится в ПЭ фазе, что согласуется с литературными данными), а в SWFO – петли, характерные для СЭ. При исследовании диэлектрических свойств SWFO установлено, что при $T=300$ К дисперсия $\Delta\epsilon'=(\epsilon'(10^2\text{Гц})-\epsilon'(10^5\text{Гц}))/\epsilon'(10^2\text{Гц})$ максимальна (рисунок 29). С повышением T наблюдается уменьшение $\Delta\epsilon'$ и формирование в области размытого магнитного ФП перегиба на $\Delta\epsilon'(T)$ и слабовыраженных максимумов $\epsilon'/\epsilon_0(T)$ и $\text{tg } \delta(T)$ (рисунок 28), связанных с проявлением МЭ взаимодействия. Последующее увеличение температуры сопровождается увеличением ϵ'/ϵ_0 и $\text{tg } \delta$ и формированием при $T=(420\div 490)$ К максимумов $\epsilon'/\epsilon_0(T)$ частотно-зависимых при $T = T_m$, связанных, согласно данным РСА, с размытым ФП $T \rightarrow \text{К}$. Зависимость $T_m(f)$ хорошо описывалась соотношением Фогеля-Фулчера (ФФ) (рисунок 29) $f = f_0 \exp(E_{\text{акт}}/(k \cdot (T_m - T_f)))$ (f_0 – частота попыток преодоления потенциального барьера $E_{\text{акт}}$, k – постоянная Больцмана, T_f - температура ФФ).

При измерении петель диэлектрического гистерезиса (рисунок 27) в BFWO фиксировалась практически линейная зависимость $P(U)$ (т.е. BFWO при $T > 300$ К находится в ПЭ фазе, что согласуется с литературными данными), а в SWFO – петли, характерные для СЭ. При исследовании диэлектрических свойств SWFO установлено, что при $T=300$ К дисперсия $\Delta\epsilon'=(\epsilon'(10^2\text{Гц})-\epsilon'(10^5\text{Гц}))/\epsilon'(10^2\text{Гц})$ максимальна (рисунок 29). С повышением T наблюдается уменьшение $\Delta\epsilon'$ и формирование в области размытого магнитного ФП перегиба на $\Delta\epsilon'(T)$ и слабовыраженных максимумов $\epsilon'/\epsilon_0(T)$ и $\text{tg } \delta(T)$ (рисунок 28), связанных с проявлением МЭ взаимодействия. Последующее увеличение температуры сопровождается увеличением ϵ'/ϵ_0 и $\text{tg } \delta$ и формированием при $T=(420\div 490)$ К максимумов $\epsilon'/\epsilon_0(T)$ частотно-зависимых при $T = T_m$, связанных, согласно данным РСА, с размытым ФП $T \rightarrow \text{К}$. Зависимость $T_m(f)$ хорошо описывалась соотношением Фогеля-Фулчера (ФФ) (рисунок 29) $f = f_0 \exp(E_{\text{акт}}/(k \cdot (T_m - T_f)))$ (f_0 – частота попыток преодоления потенциального барьера $E_{\text{акт}}$, k – постоянная Больцмана, T_f - температура ФФ).

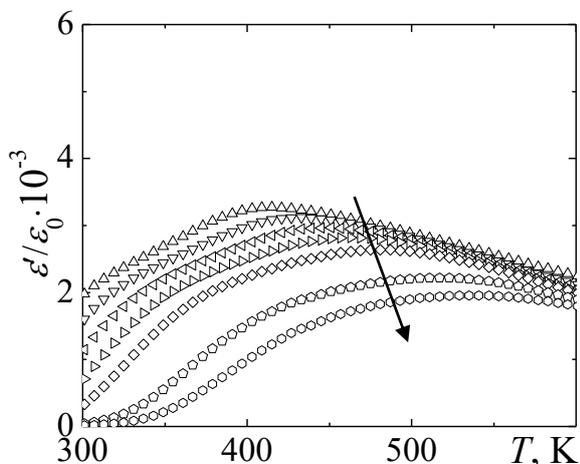


Рисунок 28 – Зависимости от температуры ϵ'/ϵ_0 керамик SWFO в диапазонах $T = (300-700)$ К и $f = (10^3-10^5)$ Гц.

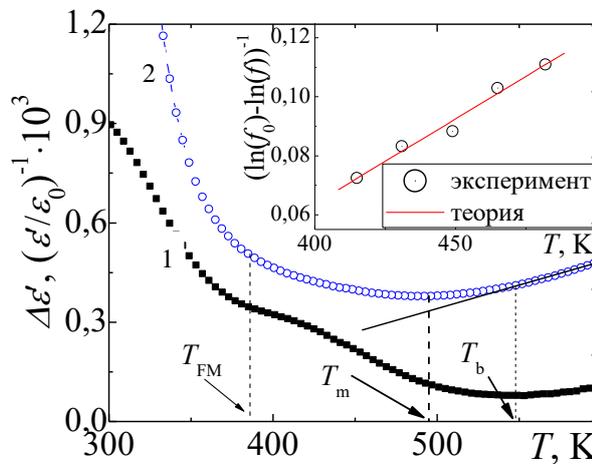


Рисунок 29 – Зависимости $(\epsilon'/\epsilon_0)^{-1}(T)$ (1) и $\Delta\epsilon'(T)$ (2) керамики SWFO. На вставке - зависимости $(\ln(f_0)-\ln(f))^{-1}$ от T_m , иллюстрирующая закон ФФ в SWFO ($E_{\text{акт}} \approx 0.16$ эВ, $T_f \approx 275$ К)

Это говорит о том, что в SWFO фазовый переход $\text{К} \rightarrow \text{Т}$ является переходом из ПЭ (кубической) фазы в СЭ (тетрагональную). Рассчитанное значение температуры Бёрнса (T_b), соответствующей температуре появления в СЭР полярных нанобластей и определенной из зависимости $(\epsilon'/\epsilon_0)^{-1}(T)$ (рисунок 29), в керамике SWFO составила ~ 550 К и более чем на 70 К превышало значения T_m , что и объясняет наблюдаемое при этих температурах снижение B_{200} и минимальные значения $\Delta\epsilon'$.

В рамках исследований впервые были проведены работы по изготовлению одностадийным методом RF-катодного распыления тонких пленок SFWO на подложках MgO(001) (монокристаллические и гетероэпитаксиальные (рисунок 30) и Pt(111)/Al₂O₃ (поликристаллические с текстурой вдоль 110).

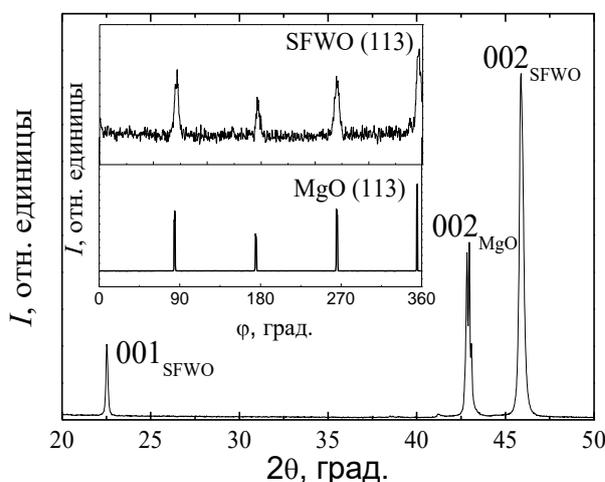


Рисунок 30 – θ - 2θ рентгенограмма пленки SFWO(250 нм)/MgO и ϕ -сканирование (вставка) отражений (113) SFWO и подложки MgO

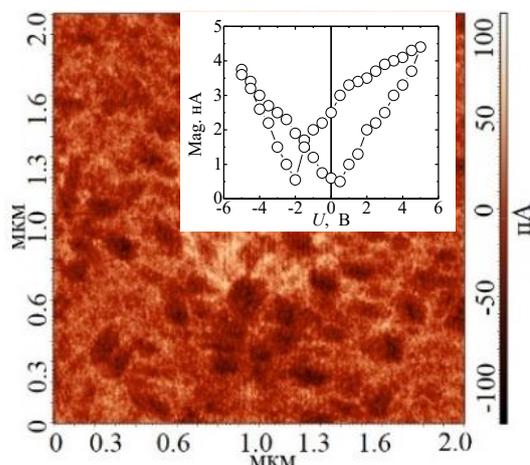


Рисунок 31 – АСМ-изображение пленки SFWO/Pt(111)/Al₂O₃(001), полученные в режиме пьезоэлектрического отклика и зависимость амплитуды пьезотклика от U (вставка).

Рассчитанные значения параметров элементарной ячейки пленки SFWO составили $c = 3.950 \text{ \AA}$ и $a = 3.945 \text{ \AA}$, что свидетельствует о сжатии элементарной ячейки SFWO вдоль оси c и растяжению в плоскости сопряжения с подложкой в сравнении с параметрами объемного образца ($c = 3.9556 \text{ \AA}$ и $a = 3.9419 \text{ \AA}$). На рисунке 31 приведены АСМ-изображения для пленки SFWO/Pt(111)/Al₂O₃(001), полученные в перпендикулярном режиме микроскопии пьезоэлектрического отклика. На изображения достаточно хорошо видны признаки сформированной доменной структуры, которая достаточно неоднородна. Из зависимости $d_{33}(U)$ и $\text{Mag}(U)$, имеющей форму «бабочки», ярко виден эффект переключения поляризации в пленке SFWO, что подтверждает полученные выше экспериментальные результаты, свидетельствующие о СЭ свойствах SFWO, в отличии от результатов [14].

Седьмая глава работы посвящена исследованию структуры и свойств тонких пленок ТР состава Sr_{0.5}Ba_{0.5}Nb₂O₆ (SBN-50), выращенных автором методом RF катодного распыления керамических мишеней соответствующего состава на диэлектрических (MgO, Al₂O₃), полупроводниковых (Si) и металлических подложках (Pt(111)/Si, Pt(111)/Al₂O₃). Получены твердофазным синтезом с последующим спеканием по ОКТ крупногабаритные (диски $d=50$ мм и $h=1$ мм) блоки («мишени» для дальнейшего изготовления тонких пленок) SBN-50 характеризовались однофазностью, высокой плотностью $\rho_{\text{отн}} (>92\%)$, практической беспористостью зёрненной структурой со средним размером $\sim(5 \div 10)$ мкм, тетрагонально искаженной элементарной ячейкой с $a = 12.3955 \text{ \AA}$, $c = 3.896 \text{ \AA}$ (300 К), а в интервале $T = (340 \div 385) \text{ К}$ – размытым СЭ-ПЭ ФП.

При исследованиях пленок SBN-50/Pt(111)/Si(001) различной толщины,

установлено, что при толщинах 950 нм и более в них не наблюдается существенных отличий от монокристалла в структуре и динамике решетки, температуры Бёрнса также близки. Для пленок с толщиной уже в 570 нм видны существенные для TP SBN изменения, связанные с проявлением размерных эффектов. Однако выявленные в них признаки существования переходного слоя (толщиной 30-40 нм) между Pt и пленкой, ограничило эти исследования. При исследовании структуры и оптических свойств поликристаллических текстурированных пленок SBN-50/Al₂O₃ установлено, что незначительная деформация элементарной ячейки не приводит к заметным отличиям в оптических свойствах пленок и монокристаллических объектов (n_o и n_e для $\lambda = 632.8$ нм и $n_o(\lambda)$) (рисунок 32). Результаты эллипсометрических измерений подтвердили, что направление роста пленки SBN-50 совпадает с направлением оптической оси кристалла.

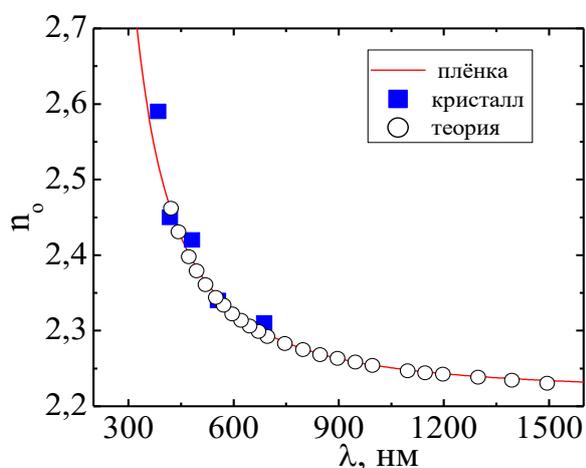
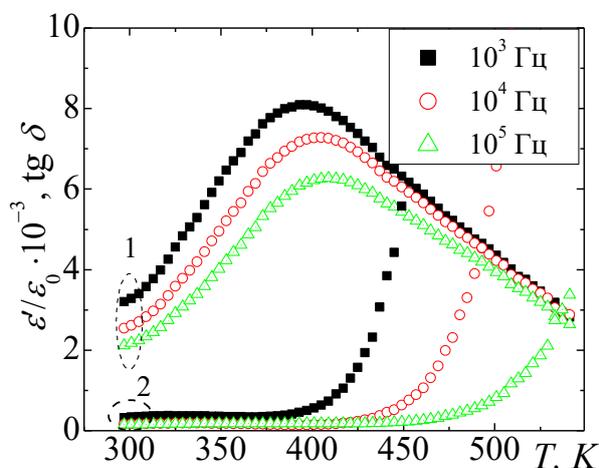


Рисунок 32 – $n_o(\lambda)$ пленки SBN-50/Al₂O₃ и монокристалла SBN-50 [15]. Сплошная линия – расчеты по (5) с $\lambda_0 = 199$ нм, $S_0 = 0.99 \cdot 10^{14} \text{ м}^{-2}$.



Рисунке 33 – Зависимости $\epsilon'/\epsilon_0(T)$ (1) и $\text{tg } \delta(T)$ (2) SBN/Pt/Al₂O₃ при $T = (290 \div 575) \text{ К}$ и $f = (10^3 \div 10^5) \text{ Гц}$

В свою очередь, в пленках SBN-50/Pt(111)/Al₂O₃, в которых имело место растяжение ячейки SBN-50 вдоль полярной оси (с 3.9445 Å до 3.949(1) Å) и сжатие в плоскости согласования с подложкой (параметр a уменьшился с 12.47 Å до 12.38(1) Å), в сравнении с объемным материалом увеличивается температура перехода из СЭ в ПЭ фазу (рисунок 33) и возрастает оптическая анизотропия (таблица 1).

Таблица 1 – Структурные и оптические константы монокристаллов и тонких плёнок TP Sr_xBa_{1-x}Nb₂O₆

x	$a, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	n_o	n_o/n_e	$T_b, \text{ }^\circ\text{C}$
0.25[15]	12.49	3.984	2.314	1.024	
0.5[15]	12.47	3.945	2.312	1.017	150
0.61[16]	12.45	3.935	2.313	1.0126	85
0.75[15]	12.42	3.914	2.311	1.005	54
SBN/Pt/Si [A18]	-	3.945	2.30	1.017	152
SBN/Pt/Al ₂ O ₃ [A32]	12.38	3.949	2.31	1.040	180

Качественно это можно объяснить, учитывая следующее. В монокристаллах SBN_x [16] ацентричность октаэдров NbO_6 возрастала при уменьшении отношения Sr/Ba , что и было ответственно за увеличения квадратичной восприимчивости, n_e и $\Delta n = n_o - n_e$. Согласно данным РСА в нашем случае для $\text{SBN-50}/\text{Pt}(111)/\text{Al}_2\text{O}_3$ мы фиксируем увеличение параметра c в сравнении с монокристаллом. Разумно предположить, что при этом увеличивается ацентричность NbO_6 октаэдров, и как следствие, – возрастает оптическая анизотропия в пленке SBN-50 , что мы и наблюдаем. В пользу правильности высказанного предположения свидетельствуют наши исследования диэлектрических и оптических свойств гетероструктуры $\text{SBN-50}/\text{Pt}/\text{Si}$ [A18] и монокристалла SBN-50 [177] с близкими величинами c , ξ и T_b (таблица 1).

Одними из главнейших концепций применения СЭ в микроэлектронике на настоящий момент выступают энергонезависимая память (FeRAM) и принципиально иные микроэлектромеханические системы (MEMS). В этих применениях предполагается интеграция СЭ и полупроводниковой (ПП) технологий, и, в частности, создании гетероструктур типа СЭ-ПП. Нами были получены и исследованы структуры $\text{SBN-50}/\text{Si}(001)$ и установлено, что не зависимо от толщины и типа проводимости кремния пленки SBN-50 в приближении Т элементарной ячейки имеют одинаковые параметры $c = 0.3944$ нм, $a = 1.248$ нм и текстурность (рисунок 34). При РФА и РСА в изготовленных объектах примесных фаз ($\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, простых оксидов, в т. ч. и оксиды на базе кремния) не выявлено, в том числе и при изучении объекта при РЭМ (рисунок 35).

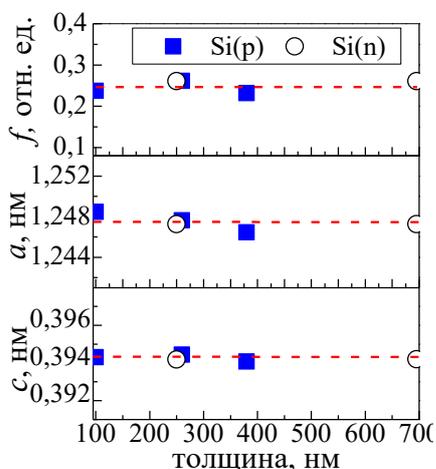


Рисунок 34 – зависимости от толщины c , a и f плёнок $\text{SBN-50}/\text{Si}$.

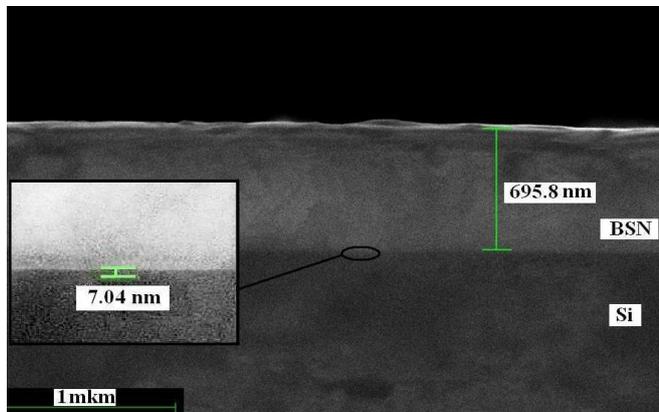


Рисунок 35 – Морфология поверхности скола пленки и подложки $\text{SBN-50}/\text{Si}$

Зависимости $C(U)$ для всех структур (рисунок 36) имеют вид, по характеру близкий к ВЧ $C(U)$ структур МДП. Практическое отсутствие гистерезисных явлений на кривых в нашем случае свидетельствует, с одной стороны, о пренебрежимо малом вкладе в наблюдаемую картину заряженных ловушек на границе ПП – СЭ с большим временем жизни, а с другой - о практически безгистерезисном характере $P(U)$ в пленке SBN-50 . Уменьшение толщины пленки SBN-50 с 380 нм до 104 нм приводит еще большему сдвигу $C(U)$ область отрицательных смещений, а при изменении типа проводимости подложки ($p \rightarrow n$) наблюдался так же сдвиг в область отрицательных полей. Это связано с тем, что в

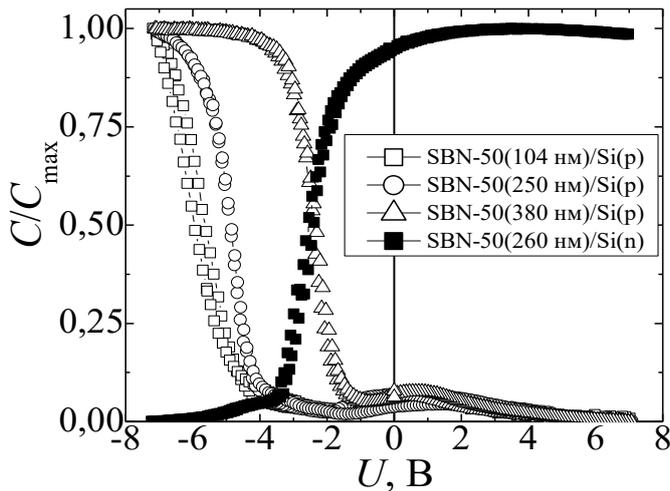


Рисунок 36 – $C(U)$ зависимости гетероструктур при $T = 300$ К.

При действии постоянного напряжения при $T=573$ К, релаксируют по степенному закону в течение 170 ч. (релаксация прекращается на уровне 86 %).

Повысить степень совершенства кристаллической структуры пленок SBN-50 удалось только при использовании в качестве подслоя SrTiO_3 : они становились полностью c -ориентированными, дифракционные пики - уже, параметр c и униполярность снизились, а «усталость» проявлялась слабее (до 10^{11} циклов). Важно отметить, что уже непосредственно в пленках SrTiO_3 , вследствие сильной деформации элементарной ячейки, нами было зафиксированы СЭ свойства. Это позволяет, в дальнейшем, ожидать проявления в данных МСЭП структурах принципиально новых свойств.

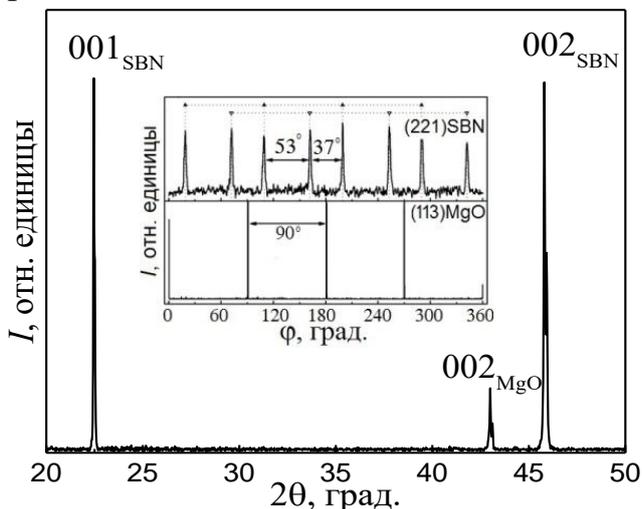


Рисунок 37 - Дифрактограмма пленки SBN-50/MgO(001). На вставке - ϕ -скан рефлексов 221 SBN-50 и рефлексов 113 MgO

подложки MgO и (221) пленки SBN-50 (рисунок 37). При ϕ сканировании отражения (221) пленки SBN-50 установлено существование 8 максимумов, что говорит о существовании двух ориентационным доменов в SBN-50, угол между которыми составляет 36.87° . Два ближайших максимума для отражений (221)

в исследуемых плёнках до температурно – электрического воздействия существует униполярность доменного строения с преимущественным направлением P к подложке независимо от типа ее проводимости, при этом внешним полем воздействием не удается ее переключить на противоположное, что подтвердилось при измерении продольной компоненты пьезомодуля d_{33} и исследованиях плёнок методами АСМ. Поляризованное же состояние, созданное в одной из структур под дей-

Монокристаллические гетероэпитаксиальные пленки SBN-50 удалось получить только на подложках MgO(001). Рентгенограммы $\theta/2\theta$ сканирования для гетероструктур SBN-50/MgO во всех случаях представляет собой набор (00l) отражений от плоскостей СЭ пленки SBN-50 и подложки MgO (рисунок 38). Подтверждением эпитаксиального роста пленок SBN-50 на подложке MgO (001) являются результаты ϕ сканирования, например, рефлексов (113)

пленки SBN-50, относящиеся к различным ориентационным доменам, расположены равно-удалённо на расстоянии (18.43°) от отражений (113) подложки MgO. Вертикальная разориентировка (ширина пика на половине высоты кривой качания) слоев пленки SBN-50 составляла $\sim 0.9-1^\circ$, а анализ полуширин асимметричных отражений, осуществленный при φ сканировании, показал, что азимутальная разориентировка менее 0.4° . Параметр c , определявшейся по рефлексам $00l$, для всех пленок от 14 нм до 360 нм лежали в диапазоне $c=3.948\div 3.953 \text{ \AA}$, превышая более чем на 0.003 \AA значения в объемном материале, параметр a в пленках SBN-50 с $h > 100 \text{ нм}$ составлял $\sim 12.511 \text{ \AA}$. При сопоставлении изображений микроснимки скола и поверхности гетероструктур SBN-50/MgO(001) различной толщины (рисунок 38) можно заметить, что по мере увеличения толщины пленки шероховатость поверхности пленки нарастает, при этом объём пленки остается однородным.

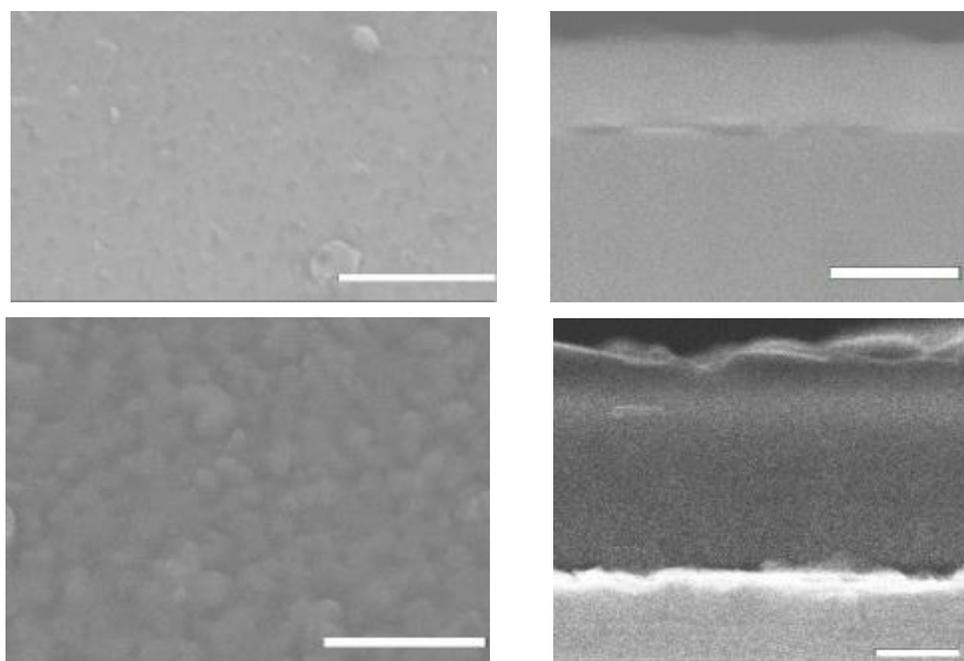


Рисунок 38 – микроснимки поверхности (слева, маркер – 1 мкм) и скола (справа – маркер 200 нм) плёнок SBN-50/MgO

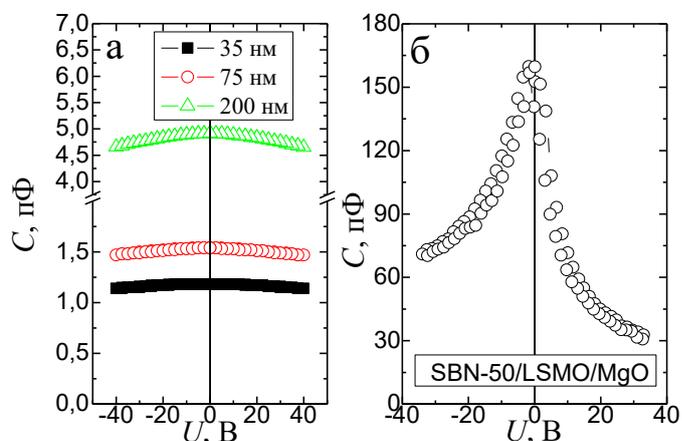


Рисунок 39 – Зависимости $C(U)$ для гетероструктур SBN-50/MgO (а) и SBN-50/LSMO(300 нм)/MgO (б)

Это, совместно с результатами РСА, свидетельствует в пользу того, что исследуемые пленки SBN-50 были выращены по механизму Вольмера-Вебера [2]. При данном механизме роста плёнка SBN-50 начинает свое образование трёхмерными зародышами на поверхности подложки (001) MgO, которые в дальнейшем срастаются в процессе роста. На рисунке 39 при-

ведены зависимости $C(U)$ гетероэпитаксиальных плёнок SBN-50, измеренные перпендикулярно полярной оси c (использовалась планарная топология электродов) и вдоль (для измерений была изготовлена гетероструктура Al/SBN-50/LSMO(300 нм)/MgO). Видно, что плёнкам свойственна достаточно высокая анизотропия диэлектрических характеристик, проявившееся в низких значениях управляемости перпендикулярно полярной оси ($\sim 5\%$) и высоких (более 70%) вдоль полярной оси.

В восьмой главе работы представлены результаты исследования структуры, диэлектрических, пьезоэлектрических и упругих свойств ТР многокомпонентной системы $((1-x)(K_{0.46}Na_{0.54})(Nb_{0.9}Ta_{0.1})O_3+xLiSbO_3$ ($x=0.02, 0.04$ и 0.06), модифицированных NiO (1-2 масс. %), CdO (1 масс. %), CuO+TiO₂ (2 масс. %). Все модифицированные ТР, независимо от качественно-количественного состава вводимых добавок, кристаллизуются в МО, фазовое наполнение которой оказалось наиболее сложным в случае легирования оксидом Cd и комбинированной добавкой CuO+TiO₂. Отметим, что во всех случаях при модифицировании не удалось идентифицировать наличие моноклинной (М) фазы, присутствие которой характерно для исходного ТР. Анализ закономерностей формирования электрофизических характеристик ТР при их модифицировании показал, что при использовании данных модификаторов возможно существенное изменение макроскопических свойств и их новых сочетаний (рисунок 40), при этом наиболее эффективным оказалось введение

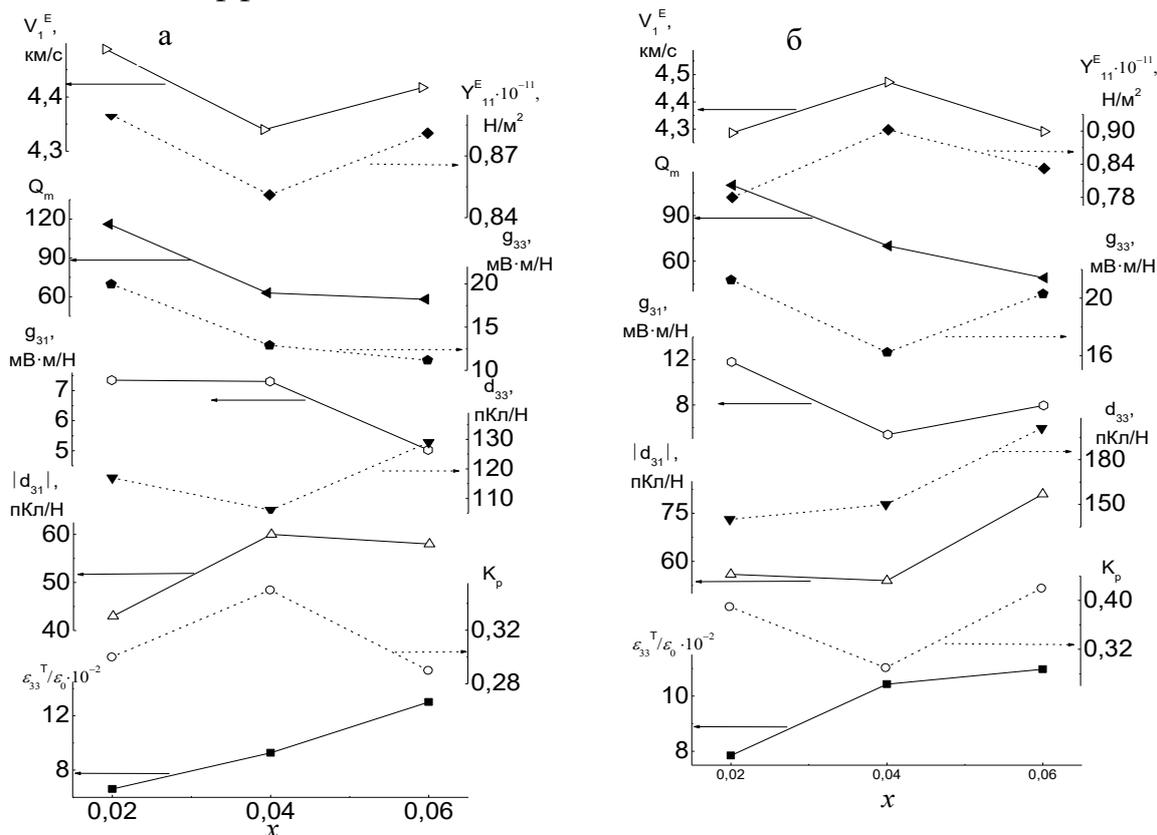


Рисунок 40 – Концентрационные зависимости $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$, $|d_{31}|$, d_{33} , g_{31} , g_{33} , K_p , Q_m , V_1^E и Y_{11}^E поляризованных керамик ТР системы $((1-x)(K_{0.46}Na_{0.54})(Nb_{0.9}Ta_{0.1})O_3+xLiSbO_3$ ($0.02 \leq x \leq 0.06$), модифицированной 1 масс. % NiO (а) и 2 масс. % NiO (б).

оксида никеля, приводящее к значительному росту $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$, K_p , $|d_{31}|$, d_{33} , и уменьшению, в ряде случаев, Q_M ; снижению размытия ФП и дисперсии в области ниже и в окрестности T_C ; Оптимальными, с точки зрения практических приложений, электрофизическими характеристиками обладают ТР состава $0.94(K_{0.46}Na_{0.54})(Nb_{0.9}Ta_{0.1})O_3+0.06LiSbO_3+2$ масс. % NiO. Они характеризуется $T_C=565$ К, $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0 \sim (1091 \div 1097)$, $K_p \sim (0.42 \div 0.43)$, $Q_M \sim (45 \div 49)$, $d_{33} \sim (202 \div 203)$ пКл/Н, $g_{33} \sim 20$ мВ·м/Н, $d_{33}/\sqrt{\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0} \sim 6.1$ пКл/Н. Эта совокупность параметров делает их перспективными для применений в среднечастотных радиоэлектронных устройствах, работающих в режиме приема. Кроме того, стабильность характеристик вплоть до температур ~ 370 К, а также их высокие значения в области $(370 \div 500)$ К позволяют использовать разработанный материал в широком диапазоне температур;

В приложении представлены: список всех публикаций автора, описаны результаты интеллектуальной деятельности, полученные в период выполнения диссертационного исследования, перечень выставок, конференций и симпозиумов, где они были представлены и проектов, в рамках которых выполнялось диссертационное исследование.

В заключении приведены основные результаты и выводы:

1. На основе данных РСА- анализа в керамике $PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ (PFN) установлена следующая последовательность ФП: Рэ ($T < 368$ К) \rightarrow Пск (368 К $< T < 387$ К) \rightarrow К ($T > 387$ К), а в ПЭ фазе выявлены 6 областей постоянства V , обусловленные изменениями реальной (дефектной) структуры материала, с которыми связаны эффекты диэлектрической релаксации, описываемой в приближении модели диэлектрика с функцией равновероятного РВР.

2. Фазовый переход АФМ \rightarrow ПМ в PFN происходит в окрестности $T_N=152$ К, а обнаруженный при комнатной температуре слабый ФМ связан с присутствием в объекте включений ферромагнитной фазы – возможно, $PbFe_{12}O_9$ и/или $\gamma-Fe_2O_3$. Магнитодиэлектрический эффект в керамике PFN при $T = (333 \div 473)$ К связаны со снижением при приложении постоянного магнитного поля температуры Кюри.

3. Показана эффективность модифицирования керамики PFN небольшими количествами ((1 \div 2) масс. %) оксида марганца и карбоната лития и продемонстрирована возможность её поляризации электронным зондом.

4. Кубические монокристаллы $PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ с размером ребра до 4 мм, изготовленные методом массовой кристаллизации при использовании раствора-расплава с участием калий-фтор (PFNF), имеют ромбоэдрическую структуру с параметрами $a = 4.011$ Å и $\alpha = 89.92^\circ$, при этом

– установленное изменение реальной структуры PFNF по сравнению с PFN (уменьшение областей когерентного рассеяния и объёма элементарной ячейки, кластеризация структуры) может быть вызвано встраиванием атомов фтора в структуру базового соединения;

– в кристаллах PFNF температуры СЭ \rightarrow СЭ и СЭ \rightarrow ПЭ фазовых переходов в сравнении с PFN снижаются и составляют 298 К и 314 К, соответственно, а магнитный фазовый переход АФМ \rightarrow ПМ имеет место при $(45 \div 140)$ К.

5. В рамках одностадийного метода ВЧ катодного напыления возможно осуществлять синтез однофазных поликристаллических текстурированных пленок феррониобата свинца на подложках Si, перспективных для применений, в частности, в МЭМС.

6. Двухэтапным твердофазным синтезом с дальнейшим спеканием в рамках ОКТ приготовлены с исследовательским концентрационным шагом (в диапазонах $0.00 \leq x \leq 0.25$ и $0.40 \leq x \leq 1.00 - \Delta x = 0.05$; в диапазоне $0.25 < x < 0.40 - \Delta x = 0.025$) ТР $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ на основе двух высокотемпературных мультиферроиков, характеризующихся беспримесностью (за исключением ТР с $x = 0.00, 0.90$ и 0.95) и высокой относительной плотностью ($85 \div 95\%$).

7. На основе данных РСА, изучения диэлектрических, пьезоэлектрических и магнитных свойств построена диаграмма системы со сложной последовательностью фазовых превращений различной природы, приводящих к возникновению разнообразных фаз, ФС, ОСФС и МО.

8. Закономерности поведения макрооткликов ТР системы соответствуют логике их изменения, наблюдаемой в многокомпонентных ТР с морфотропными фазовыми границами, при этом с ростом концентрации PFN в системе наблюдается ослабление дисперсии диэлектрических проницаемостей в окрестности СЭ-ПЭ ФП; при $0.00 \leq x < 0.90$ величины T_C , T_N , E_C и P_R закономерно уменьшаются, а в диапазоне $0.90 \leq x \leq 1.00 - T_C$ и P_R увеличиваются за счет изменения типа ТР.

9. В керамиках $\text{Bi}_{1-y}\text{La}_y\text{MnO}_3$ с $y = 0.4; 0.5; 0.6$ показано что:

- аномалии на зависимостях $\varepsilon'/\varepsilon_0(T)$ и $\varepsilon''/\varepsilon_0(T)$ при $T < 150$ К связаны с протеканием в объектах при этих температурах диэлектрической релаксации, обусловленной электрон-релаксационной и/или МВ поляризациями;

- линейная зависимость $P(U)$ при $T = 80$ К свидетельствует о том, что переход в СЭ фазу в них происходит при температурах ниже 80 К.

10. В керамиках состава $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{MnO}_3$ показано что:

- фазовый переход из парамагнитной фазы в ферромагнитную размыт и локализуется в окрестности температур ($40 \div 80$) К, при этом ФМ свойства начинают проявляться при температурах, близких к 120 К;

- наилучшее согласование экспериментальных и теоретических зависимостей $\varepsilon'/\varepsilon_0(f)$, $\varepsilon''/\varepsilon_0(f)$ и $\varepsilon''/\varepsilon_0(\varepsilon'/\varepsilon_0)$ при $T = (10 \div 120)$ К и $f = (10^2 \div 10^6)$ Гц достигается при использовании для описания недебаевской диэлектрической релаксации моделей диэлектрика с функциями РФР в виде прямоугольника или Дэвидсона-Коула;

- в диапазоне температур ($80 \div 200$) К обнаруживается магнитодиэлектрический эффект, являющийся следствием одновременного проявления МР и Максвелл-Вагнеровской поляризации.

11. В керамиках состава $\text{Bi}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{MnO}_3$ при 80 К

- в спектрах $\varepsilon'/\varepsilon_0(f)$, $\varepsilon''/\varepsilon_0(f)$ проявляется диэлектрическая релаксация, характеризующаяся в частотном диапазоне ($25 - 10^6$) Гц вкладом трех релаксационных процессов);

- МДЭ при $B = (0 \div 0.846)$ Тл, проявившийся в увеличении $\varepsilon'/\varepsilon_0$ в случае

25 Гц $\leq f \leq 4 \cdot 10^3$ Гц, а для $\varepsilon''/\varepsilon_0(f)$ – неизменности при 10^3 Гц $< f < 4 \cdot 10^3$ Гц и увеличении при $f < 10^3$ Гц и $f > 4 \cdot 10^3$ Гц и, обусловлен увеличением релаксационной частоты системы зерно-прослойка вследствие отрицательного магнетосопротивления.

13. Полученные двухэтапным твердофазным синтезом с дальнейшим спеканием в рамках ОКТ образцы $\text{BaFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ (BFWO) при комнатной температуре представляют собой смесь двух фаз – кубической (с $a = 2a_{\text{ц}} = 8.1503 \text{ \AA}$) и гексагональной ($a = 5.77 \text{ \AA}$, $c = 14.14 \text{ \AA}$), а $\text{SrFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ (SFWO) – однофазен с тетрагонально искаженной элементарной ячейкой, параметры которой равны $a = 3.9419 \text{ \AA}$, $c = 3.9556 \text{ \AA}$, $c/a = 1.0035$. При повышении температуры SFWO испытывает структурные превращения с последовательным формированием тетрагональной ($290 \text{ K} \leq T \leq 423 \text{ K}$), тетрагональной + кубической ($423 \text{ K} \leq T \leq 490 \text{ K}$) и кубической ($T > 490 \text{ K}$) фаз.

14. При исследовании зависимостей $M(H)$, эффекта Мёссбауэра, рентгеновских фотоэлектронных спектров установлено, что оба соединения являются ферромагнетиками с температурами фазовых переходов $T_m \approx 400 \text{ K}$ (SFWO) и $T_m \approx 300 \text{ K}$ (BFWO), а валентные состояния стронция и бария – Sr^{2+} , Ba^{2+} ; W – находится в двух степенях окисления; Fe – трехвалентен.

15. При исследовании диэлектрических свойств установлено, что:

в BFWO – при комнатной температуре реализуется параэлектрическая фаза, а аномалии на зависимостях $\varepsilon'/\varepsilon_0(T)$ и $\text{tg}\delta(T)$ при (470÷600) К связаны с проявлением эффектов межслоевой поляризации;

в SFWO – в температурном диапазоне (420÷490) К имеет место размытый ФП из СЭ (Т-фаза) в ПЭ (К-фаза) состояние; характер зависимостей $\varepsilon'/\varepsilon_0(T, f)$ свидетельствует о его принадлежности к СЭ-релаксорам с $T_b \approx 550 \text{ K}$.

16. Методом ВЧ- катодного распыления возможно получить гетероэпитаксиальные и поликристаллические тонкие пленки мультиферроика $\text{SrFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$, сочетающего при комнатной температуре СЭ и ФМ свойства.

17. Получены твердофазным синтезом с последующим спеканием по ОКТ крупногабаритные (диски $d=50$ мм и $h=1$ мм) блоки («мишени» для дальнейшего изготовления тонких пленок) ТР состава $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN-50), характеризующиеся однофазностью, высокой $\rho_{\text{отн}}$ (>92%), практической беспористостью зёрненной структурой со средним размером $\sim(5 \div 10)$ мкм, тетрагонально искаженной элементарной ячейкой с $a = 12.3955 \text{ \AA}$, $c = 3.896 \text{ \AA}$ (300 К), а в интервале температур (340÷385) К – размытым СЭ-ПЭ ФП.

18. Методом RF-напыления изготовлены тонкие плёнки SBN-50 на подложках Pt(111)/Si, Si, Pt(111)/ Al_2O_3 , Al_2O_3 и MgO(001), при этом

– в случае поликристаллических пленок SBN-50 на Pt(111)/Si подложке с $h \geq 950$ нм не наблюдается отличий от монокристаллов в структуре и динамике решетки, температуры Бёрнса также близки;

– в c – ориентированных пленках SBN-50/ Al_2O_3 отсутствуют заметные отличия n_0 для $\lambda=632.8$ нм и $n_0(\lambda)$ в свойствах пленок и монокристаллов;

– в c – ориентированных пленках SBN-50/Pt(111)/ Al_2O_3 (c -срез), в которых присутствует растяжение вдоль полярной оси и сжатие в плоскости сопряжения, в сравнении с объемным материалом увеличивается температура перехода

из СЭ в ПЭ фазу и возрастает оптическая анизотропия;

– в гетероструктурах SBN-50/Si интерфейс пленка – подложка формируется без заметных включений долгоживущих заряженных дефектов, при этом в них наблюдается преимущественная ориентация кристаллитов пленки с текстурой по (001) и естественная униполярность доменного строения;

– деформация элементарной ячейки в гетероэпитаксиальных пленках SBN-50 толщиной от 14 нм до 360 нм, выращенных по механизму Вольмера-Вебера на подложках MgO (001) и характеризующихся существованием двух ориентационных доменов с углом между ними в 36.87° , остается постоянной, при этом пленки обладают высокой анизотропией диэлектрических откликов.

19. В рамках ОКТ изготовлены беспримесные керамики ТР системы $(1-x)(K_{0.46}Na_{0.54})(Nb_{0.9}Ta_{0.1})O_3+xLiSbO_3$ ($x=0.02, 0.04$ и 0.06), модифицированной на стадии синтеза 1 масс. % и 2 масс. % NiO, 1 масс. % CdO, 2 масс. % (CuO+TiO₂), которым свойственны высокие значения ($\sim 90\div 96$ %) относительной плотности, кристаллизуются в МО, фазовое наполнение которой наиболее сложное при введении CdO и CuO+TiO₂.

20. Наилучшие результаты, как показал анализ закономерностей формирования свойств в ТР при их модифицировании, достигаются в случае введения NiO, способствующего:

- увеличению $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$, $|d_{ij}|$, K_p , и снижению, в некоторых случаях, Q_M ;
- уменьшению температурной области размытия СЭ→СЭ ФП и диэлектрической дисперсии в её окрестности.

21. На основе проведенных исследований разработаны и созданы:

– функциональные материалы, в том числе, не содержащие токсичные элементы, для применений в устройствах различного назначения (гидро- и микрофоны, сейсмоприемники, актюаторы, датчиках детонации и др.);

– устройства измерительной техники, предназначенные для аттестации диэлектрических параметров пьезоэлектрических материалов;

– программные продукты, обеспечивающие автоматические измерения и расчет параметров функциональных материалов;

– методики для измерений диэлектрических, магнитодиэлектрических, пьезоэлектрических и др. характеристик функциональных материалов;

– государственные стандарты на диэлектрические, пьезоэлектрические и упругие характеристики бессвинцовых сегнетоактивных материалов;

– таблицы стандартных справочных данных.

На разработанные материалы, устройства измерительной техники и программные продукты получены патенты на изобретения и полезные модели, свидетельства о государственной регистрации ЭВМ-программ. ГОСТ'ы, методики и таблицы ССД зарегистрированы в ФГУП «Стандартинформ».

Цитируемая литература

1 Фесенко, Е. Г. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество / Е.Г. Фесенко. – М.: Атомиздат, 1972. – 248 с.

2 Мухортов, В.М. Гетероструктуры на основе наноразмерных сегнетоэлектрических пленок: получение, свойства и применение / В.М. Мухортов, Ю.И.

Юзюк // ЮИЦ РАН, Ростов н/Д. 2008. - 224 с.

3 Турик, А.В. Диэлектрические потери в материалах с ограниченной областью распределения времен релаксации / А.В. Турик, М.Ю. Родинин // Письма в ЖТФ. –2010.–Т.36.–В.1. –С.37.

4 Фрелих, Г. Теория диэлектриков / Г. Фрелих // ИИЛ, Москва. 1960.-252с.

5 Raevski, I.P. High dielectric permittivity in $AFe_{1/2}B_{1/2}O_3$ nonferroelectric perovskite ceramics (A=Ba, Sr, Ca; B=Nb, Ta, Sb) / I.P. Raevski, S.A. Prosandeev, A.S. Bogatin, M.A. Malitskaya, L Jastrabik // J. Appl. Phys. – 2003. – V. 93. – P. 4130.

6 Raymond, O. Frequency- temperature response of ferroelectromagnetic $PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ ceramics obtained y different precursors. PartI. Structural and thermo-electrical characterization / O. Raymond, R. Font, N. Suarez, J. Portelles, J.M. Siqueiros // J. Appl. Phys. – 2005. – V. 97. – P. 084107.

7 Богатин А.С. Процессы релаксационной поляризации в диэлектриках с большой сквозной проводимостью / А.С. Богатин, А.В. Турик. // Из-во «Феникс». Ростов-на-Дону: (2013). 256 с.

8 Yang, C.H. Dynamically enhanced magnetodielectric effect and magnetic-field-controlled electric relaxations in La-doped $BiMnO_3$ / C.H. Yang, S.H. Lee, T.Y. Коо, Y.H. Jeong // Phys. Rev. B. – 2007. – V. 75. – PP. 140104.

9 Троянчук И.О. Колоссальное магнитосопротивление и обменные взаимодействия в оксидных магнитных полупроводниках / И.О. Троянчук. Изв. Национальной АН Беларуси. Сер. физ.-мат. наук. – 2013. – В.4. – С.28.

10 Хиппель, А.Р. Диэлектрики и волны. Пер. с англ. / под ред. Н.Т. Дроздова // М.: ИЛ. 1960. – 438 с. Von Hippel A.R. Dielectrics and Waves. New York, 1954.

11 Catalan, G. Magnetocapacitance without magnetoelectric coupling / G. Catalan // Appl. Phys. Lett. – 2006. – V. 88. – P. 102902.

12 Резниченко, Л.А. Инварный эффект в $n-Nb_2O_5$, $\alpha_{B,T}-Nb_2O_5$, $L-Nb_2O_5$ / Л.А. Резниченко, В.В. Ахназарова, Л.А. Шилкина и др. // Кристаллография. – 2009. – Т. 54. – № 3. – С. 493-502.

13 Резниченко, Л.А. Инварный эффект и "дьявольская лестница" в ниобатах щелочных и щелочноземельных металлов / Л.А. Резниченко, Л.А. Шилкина, О.Н. Разумовская и др. // Кристаллография.– 2006. – Т. 51. – № 1. – С. 95-103.

14 Ivanov, S.A. Evolution of the atomic and magnetic structure of $Sr_3Fe_2WO_9$: A temperature dependent neutron powder diffraction study / S.A. Ivanov, S.G. Eriksson, R. Tellgren, H. Rundlof // Mater. Res. Bull. 36, 2001, pp. 2585-2596.

15 Кузьминов, Ю.С. Сегнетоэлектрические кристаллы для управления лазерным излучением / Ю.С. Кузьминов. – М. : Наука, 1982. – 400с.

16 Черная, Т.С. Атомное строение монокристалла $Sr_{0.75}Ba_{0.25}Nb_2O_6$ и связь состав-структура-свойства в твердых растворах (Sr, Ba) Nb_2O_6 / Т.С. Черная, Б.А. Максимов, Т.Р. Волк, Л.И. Ивлева, В.И. Симонов // ФТТ. – 2000. – Т.42. – В.9. – С.1668-1672.

Основные публикации автора:

A1 Павленко, А.В. Релаксационная динамика, валентное состояние железа и эффект Мессбаура в керамике PFN/ А.В. Павленко, А.Т. Козаков, С.П. Кубрин, А.А. Павелко, К.А. Гуглев, И.А. Вербенко, Д.А. Сарычев, Л.А. Резниченко //Известия РАН. Серия физическая.- 2011. - Т.75. - № 5. - С. 773–776.

A2 Павленко, А.В. Диэлектрическая релаксация в керамике $PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ / А.В. Павленко, А.В.Турик, Л.А. Резниченко, Л.А. Шилкина, Г.М. Константинов // Физика твердого тела. -2011. -Т. 53. -№9. - С.1773–1776.

A3 Павленко, А.В. Инварный эффект в керамике PFN / Павленко А.В., Шилкина Л.А., Резниченко Л.А.// Кристаллография. - 2011. - Т.56. - №4. С.729–734.

A4 Павленко А.В. Сегнетопъезоэлектрические характеристики и микроструктура керамики $PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ / А.В. Павленко, С.И. Шевцова, А.Т. Козаков, Л.А. Шилкина, А.А. Павелко, Л.А. Резниченко // Изв. РАН. Серия физическая. - 2012. - Т. 76. - № 7. - С. 889–892.

A5 Турик, А.В. Магнитоэлектричество в керамике $PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ / А.В. Турик, А.В. Павленко, К.П. Андрюшин, С.И.Шевцова, Л.А. Резниченко, А.И. Чернобабов // Физика твердого тела. - 2012. - Т. 54. - № 5. - С. 891–893.

A6 Turic, A. V. Magnetodielectric Effect and Magnetoelectricity in Multiferroics and Heterogeneous Systems: Modeling and Experiment/ A.V. Turic, A.V. Pavlenko// Ferroelectrics.-2013.-V.444.-P.53–59.

A7 Kozakov, A.T. Single-crystal rare earths manganites $La_{1-x}YBi_xA_yMn_aO_{3+\beta}$ (A = Ba, Pb): crystal structure, composition, and mn ions valence state X-ray diffraction and XPS study / A.T. Kozakov, L.A. Reznichenko, L.A. Shilkina, A.V. Pavlenko, A.V. Nikolskii, K.A. Googlev, V.G. Smotrakov, A.G. Kochur // Journal of electron spectroscopy and related phenomena.-2013.-V. 186. -№ 1. -P.14–24.

A8 Гуфан, Ю.М., Диэлектрические, магнитодиэлектрические, структурные, диссипативные свойства и эффект Мессбауэра в керамике $PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ в широком частотном и температурном диапазоне /Ю.М. Гуфан., А.В. Павленко, Л.А. Резниченко и др.//Известия РАН. Серия физическая. - 2010. - Т.74. - №8. - С.1181–1185.

A9 Шевцова, С.И. Поляризация электронным зондом керамики феррониобата свинца, модифицированной литием и марганцем, и сопутствующие поляризованному состоянию эмиссионные явления на её поверхности /С.И. Шевцова, А.В. Павленко, А.Т. Козакова, Л.А. Резниченко, А.В. Никольский, Л.А. Шилкина // Журнал технической физики. - 2014. - Т.84. -В.3. -С.126–129.

A10 Павленко, А.В. Микроструктура, диэлектрические и пьезоэлектрические свойства керамики $PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$, модифицированной Li_2CO_3 и MnO_2 / А.В. Павленко, Н.А. Болдырев, Л.А. Резниченко, Л.А. Шилкина, Г.М. Константинов // Неорганические материалы. - 2014. - Т. - 50. - № 7. - С. - 806–812.

A11 Павленко, А.В. Диэлектрическая релаксация и магнитные характеристики керамики $Bi_{0.5}La_{0.5}MnO_3$ / А.В. Павленко, А.В. Турик, Л.А. Резниченко, Ю.С Кошкидько. // ФТТ. - 2014. - Т. 56. - В. 6. - С. 1093–1099.

A12 Абубакаров, А.Г. Оптимизация условий получения и свойства керамик бинарной системы $BaNb_2O_6-SrNb_2O_6$ / А.Г. Абубакаров, И.А. Вербенко, А.В. Павленко, Г.Н. Толмачёв, Л.А. Резниченко, Л.А. Шилкина, И.М. Алиев, С.Х. Алихаджиев// Известия РАН. Серия физическая.-2014.-Т.-78.-№8.-С.943–945.

A13 Турик, А.В. Диэлектрические ретардации и релаксация в керамике $Bi_{0.5}La_{0.5}MnO_3$ при 80 К / А.В. Турик, А.В. Павленко, Л.А. Резниченко // Известия РАН. Серия физическая. - 2014. - Т. - 78. - № 8. - С. 1042–1045.

A14 Павленко, А.В. Зеренная структура и диэлектрические характеристики керамики $(Ba_{0.5}Sr_{0.5})Nb_2O_6$ / А.В. Павленко, А.Г. Абубакаров, Л.А. Резниченко, И.М. Алиев, Л.А. Шилкина, А.В. Назаренко, И.А. Вербенко, Г.М. Константинов //Журнал технической физики.-2015.-Т.85.-№ 8.-С.80–84.

A15 Толмачев, Г.Н. Синтез, структура и оптические характеристики тонких пленок ниобата бария–стронция / Г.Н. Толмачев, А.П. Ковтун, И.Н. Захарченко, И.М. Алиев, А.В. Павленко, Л.А. Резниченко, И.А. Вербенко // Физика твердого тела. - 2015. - Т 57. - № 10. - С. 2050–2055.

A16 Алиев, И.М. Метод контроля оптических характеристик тонких прозрачных пленок с использованием угловой оптической рефлектометрии / И.М. Алиев, С.П. Зинченко, А.П. Ковтун, Г.Н. Толмачев, А.В. Павленко // Журнал технической физики.-2015. - Т.85. - №. 10. - С. 145–147.

A17 Турик, А.В. Максвелл–вагнеровская релаксация и магнитодиэлектрические свойства керамики $Bi_{0.5}La_{0.5}MnO_3$ / А.В. Турик, А.В. Павленко, Л.А. Резниченко // Физика твердого тела. - 2016. - Т. - 58. - №.8. - С. 1499–1501.

- A18 Ковтун, А.П. Оптическая анизотропия и диэлектрические характеристики пленок $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{Nb}_2\text{O}_6$ на подложке Pt(111)/Si(001) / А.П. Ковтун, С.П. Зинченко, А.В. Павленко, Г.Н. Толмачев // Письма в ЖТФ. - 2016. - Т. 42. - №.11. - С. 577–580.
- A19 Abubakarov, A.G. Structural effects and their correlation with dielectric responsive and dissipative properties of BSN ceramics / A.G. Abubakarov, L.A. Shilkina, L.A. Reznichenko, A.V. Pavlenko, I.A. Verbenko, M.B. Manuilov, Y.M. Noykin, Y.I. Yurasov // Global Journal of Pure and Applied Mathematics. -. 2016. - V. - 12. - I. 1. - P. 517–524.
- A20 Alikhadjiev, S.H. Lead ferroniobat ceramic and films structures manufacture features and dielectric characteristic / S.H. Alikhadjiev, M.A. Kazaryan, A.V. Pavlenko, P.S. Plyaka // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. - 2016. - V.112. - I.1. - A. 012025.
- A21 Павленко, А.В. Структура и диэлектрические характеристики монокристаллов $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$, выращенных в различных условиях/А.В. Павленко, В.Г. Смотраков, Л.А. Шилкина, С.П. Кубрин, В.В. Ерёмкин, Л.А. Резниченко//Письма в ЖТФ.-2016.-Т.42.-№10.-С.1013.
- A22 Shirokov, V B. Phenomenological theory of uniaxial relaxor ferroelectrics. / V B Shirokov, A.V Pavlenko, Yu I Yuzyuk. // Journal of Physics: Condensed Matter. - 2016. - V. - 28. - P.395902.
- A23 Шилкина, Л.А. Фазовая диаграмма системы твердых растворов $(1-x)\text{BiFeO}_3 - x\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ при комнатной температуре / Л.А. Шилкина, А.В. Павленко, Л.А. Резниченко, И.А. Вербенко // Кристаллография. - 2016. - Т. 61. - №.2, .P. - 262–269.
- A24 Турик, А.В. Диэлектрическая релаксация, магнитодиэлектрические и магнитоэлектрические взаимодействия в керамике $\text{Bi}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{MnO}_3$ / А.В. Турик, А.В. Павленко, А.В. Махиборода, Л.А. Резниченко // Физика твердого тела. - 2016. - Т.58. - №.1. - pp. 97–101.
- A25 Болдырев, Н.А. Влияние карбоната лития на сегнетоэлектрические характеристики керамики феррониобата свинца / Н.А. Болдырев, А.В. Павленко, Л.А. Резниченко, И.А. Вербенко, Г.М. Константинов, Л.А. Шилкина // Неорганические материалы. - 2016.- Т. 52. - №.1. - С. 80–74.
- A26 Павленко, А.В. Получение, структура и диэлектрические характеристики монокристаллов $0.95\text{PFN}-0.05\text{BFO}$ / А.В. Павленко, В.Г. Смотраков, С.П. Кубрин, Л.А. Шилкина, В.В. Еремкин, С.И. Швецова, Л.А. Резниченко // Известия РАН. Серия физическая.-2014.-Т81. - № 3.-С.363-365.
- A27 Павленко, А.В. Структура, динамика решетки и диэлектрические характеристики пленок $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$. / А.В. Павленко, И.Н. Захарченко, А.С. Анохин, Ю.А. Куприна, Л.И. Киселева, Ю.И. Юзюк. // Физика твердого тела. - 2017. - Т. - 59. - №.5. - С. 888–891.
- A28 Pavlenko, A.V. Phase transitions, dielectric, magnetic properties and valence of ions in $\text{AFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_{3\pm s}$ (A = Ba, Sr) multiferroic ceramics / A.V. Pavlenko, S.P. Kubrin, A.T. Kozakov, L.A. Shilkina, L.A. Reznichenko, A.V. Nikolskii, V.V. Stashenko, Y.V. Rusalev, K.S. Petrosyan // Journal of Alloys and Compounds. - 2018. - V. 740. -. P. 1037–1045.
- A29 Павленко, А.В. Получение, структура, диэлектрические и магнитные свойства керамики $\text{SrFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$. / А.В. Павленко, А.В.Турик, Л.А. Шилкина, С.П. Кубрин, Ю.В. Русалев, Л.А. Резниченко, И.Н. Андрюшина // Физика твердого тела. - 2018. - Т. 60. - Вып. 3. - С. 510–514.
- A30 Широков, В.Б. Оптические свойства пленок ниобата бария–стронция SBN61/ В.Б. Широков, А.В. Павленко, Д.В. Стрюков, Ю.В. Ревинский // ФТТ. - 2018. - Т. 60. - № 5. - С. 993–998.
- A31 Павленко, А.В. Структура и релаксация поляризованного состояния в тонких пленках $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ на подложке (001)Si/ А.В. Павленко, Д.В. Стрюков, В.М. Мухортов, С.В. Бирюков // Журнал технической физики. - 2018. - Т. 88. - № 3. - С. 418–421.
- A32 Павленко, А.В. Структура, диэлектрические и оптические свойства с–ориентированных пленок SBN–50, выращенных на подложке Pt/Al₂O₃ /А.В. Павленко, А.П. Ковтун, С.П. Зинченко, Д.В. Стрюков // Письма в ЖТФ. - 2018. - Т. 44. - № 11. - С. 30–37.
- A33 Кочур, А.Г. Валентное состояние ионов марганца в керамике $\text{La}_{1-\alpha}\text{Bi}_\beta\text{Mn}_{1+\delta}\text{O}_{3\pm\gamma}$ / А.Г. Кочур, А.Т. Козаков, А.В. Никольский, К.А. Гуглев, А.В. Павленко, И.А. Вербенко, Л.А. Резниченко, С.И. Шевцова // Физика твердого тела. - 2013. - Т. 55. - № 4. - С. 684–687.
- A34 Pavlenko, A.V. Relaxation dynamics, phase pattern in the vicinity of the curie temperature, fe valent state and the mössbauer effect in PFN ceramics / A.V. Pavlenko, A.T. Kozakov, S.P. Kubrin, A.A. Pavelko, K.A. Guglev, L.A. Shilkina, I.A. Verbenko, D.A. Sarichev, L.A. Reznichenko// Ceramics international. - 2012. - V. 38. - № 8. - P. 6157–6161.
- A35 Kochur, A.G. Valence state of the manganese ions in mixed-valence $\text{La}_{1-\alpha}\text{Bi}_\beta\text{Mn}_{1+\delta}\text{O}_{3\pm\gamma}$ ceramics by Mn 2P and Mn 3S X-ray photoelectron spectra / A.G. Kochur, A.T. Kozakov, A.V. Nikolskii, K.A. Guglev, A.V. Pavlenko, I.A. Verbenko, L.A. Reznichenko, T.I. Krasnenko// Journal of electron spectroscopy and related phenomena. - 2012. - V. 185. - № 5-7. - P. 175–183.

A36 Павленко, А.В. Диэлектрическая релаксация в бессвинцовом материале с сегнетоэлектрическим и магнитным упорядочениями / А.В. Павленко, А.В. Турик, А.А. Павелко, Ю.А. Куприна, И.А. Вербенко, Г.М. Константинов, Л.А. Резниченко // Экология промышленного производства. - 2012. - № 2. - С. 61–64.

A37 Павленко, А.В. Влияние оксида никеля на диэлектрические и пьезоэлектрические параметры композиционных материалов на основе ниобатов щелочных металлов / А.В. Павленко, И.А. Вербенко, Л.А. Резниченко, Л.А. Шилкина, С.И. Дудкина // Конструкции из композиционных материалов. - 2015. - №1(137). - С. 60-64.

A38 Марков, А.В. Композиционные мультифункциональные материалы на основе высокотемпературных сегнетомагнетиков / А.В. Марков, А.В. Павленко, Л.А. Резниченко, В.И. Самойлова // Конструкции из композиционных материалов. - 2015. - № 1. - С. 56–59.

A39 Павленко, А.В. Влияние оксида никеля на диэлектрические, пьезоэлектрические параметры композиционных материалов на основе ниобатов щелочных металлов / А.В. Павленко, И.А. Вербенко, Л.А. Резниченко, Л.А. Шилкина, С.И. Дудкина // Конструкции из композиционных материалов. - 2015. - № 1. - С. 60–64.

A40 Юрасов, Ю.И. Датчики детонации на основе бессвинцовых композиционных сегнето-пьезо-материалов / Ю.И. Юрасов, А.В. Павленко, И.А. Вербенко, Х.А. Садыков, Л.А. Резниченко // Конструкции из композиционных материалов. - 2015. - № 4. - С. 81–83.

A41 Болдырев, Н.А. Структура и диэлектрические характеристики композиционных керамических материалов на основе феррониобата свинца / Н.А. Болдырев, А.В. Павленко, Л.А. Резниченко, Л.А. Шилкина // Конструкции из композиционных материалов. - 2015. - № 3. - С. 61–64.

A42 Алиев, И.М. Структура, оптические и диэлектрические свойства тонких пленок BSN / И.М. Алиев, А.П. Ковтун, Г.Н. Толмачев, С.П. Зинченко, Л.И. Киселева, А.В. Павленко // Конструкции из композиционных материалов. - 2015. - № 3. - С. 65–69.

A43 Павленко, А.В. Особенности зеренного строения и температурная стабильность характеристик бессвинцовых сегнетопьезоэлектрических материалов / А.В. Павленко, И.А. Вербенко, Л.А. Резниченко, С.И. Шевцова, Л.А. Шилкина, В.И. Павленко // Экология промышленного производства. - 2015. - №2. - С. 65–67.

A44 Голофастова, А.С. Определение стехиометрического состава твердых растворов $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ методом рентгеновского флуоресцентного анализа с полным внешним отражением. / А.С. Голофастова, Н.М. Новиковский, В.М. Разномазов, А.В. Павленко, И.А. Вербенко, Д.А. Сарычев, Л.А. Резниченко, А.В.Махиборода // Успехи прикладной физики. - 2016. - Т. 4. - №. 1. - С. 24–32.

Главы в коллективных монографиях

A45 Tolmachev, G.N. Synthesis, Structure, and Optical Characteristics of Barium Strontium Niobate Thin Films / G.N. Tolmachev, A.P. Kovtun, I.N. Zaharchenko, I.M. Aliev, S.P. Zinchenko, A.V. Pavlenko, I.A. Verbenko and L.A. Reznichenko // Monograph «Physics, Mechanics of New Materials and Their Applications». New York: Nova Science Publishers. -2016. – P. 17-22.

A46 Abubakarov, A.G. Dielectric Characteristics of $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{Nb}_2\text{O}_6$ Ceramics at Temperatures from - 250 °C to 180 °C / A.G. Abubakarov, A.V. Pavlenko, L.A. Reznichenko and A.S. Nazarenko // Monograph «Physics, Mechanics of New Materials and Their Applications». New York: Nova Science Publishers. – 2016. – P. 253-258.

A47 Pavlenko, A.V. Dielectric Characteristics of Ceramic Solid Solutions of $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ ($x = 0.5-1.0$ and $\Delta x = 0.05$) / A.V. Pavlenko, L.A. Reznichenko, V.S. Stashenko, A.V. Markov and N.A. Boldyrev // Monograph «Physics, Mechanics of New Materials and Their Applications». New York: Nova Science Publishers. –2016. – P. 267-273.

A48 Pavlenko, A.V. Magnetodielectric Interactions in $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{MnO}_3$ Ceramics in Temperature Range of 10–120 K / A.V. Pavlenko, A.V. Turik, L.A. Reznichenko, Yu.S. Koshkid'ko // Monograph «Physics, Mechanics of New Materials and Their Applications». New York: Nova Science Publishers.– 2016.—P. 289-292.

A49 Pavlenko, A.V. Structure and Dielectric Characteristics for $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ Monocrystals Grown in Different Conditions / A.V. Pavlenko, V.G. Smotrakov, L.A. Shilkina, V.V. Eremkin, and L.A. Reznichenko // Monograph. Proceedings of the 2016 International Conference on “Physics, Mechanics of New Materials and Their Applications”. New York: Nova Science Publishers. – 2017. – P. 83-88.

A50 Turik, A.V. Resonance Dielectric Spectra of Polarized Ferroelectric Ceramics / A.V. Turik, A.V. Pavlenko, L.A. Reznichenko // Monograph. Proceedings of the 2016 International Conference on “Physics, Mechanics of New Materials and Their Applications”. New York: Nova Science Publishers.–

A51 Pavlenko, A.V. Grain Structure, Dielectric and Piezoelectric Magnetic Characteristics of Lead Ferroniobate Modified Ceramics / A.V. Pavlenko, A.V. Nazarenko and L.À. Reznichenko // Monograph. Proceedings of the 2016 International Conference on “Physics, Mechanics of New Materials and Their Applications”. New York: Nova Science Publishers. – 2017. – P. 217-222.

A52 Kovtun, A.P. Optical Anisotropy and Dielectric Parameters of $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{Nb}_2\text{O}_6$ Films on a Pt(111)/Si(001) Substrate. / A.P. Kovtun, S.P. Zinchenko, A.V. Pavlenko. // Proceedings of the 2016 International Conference on “Physics, Mechanics of New Materials and Their Applications”, Editors: Ivan A. Parinov. New York: Nova Science Publishers. –2017. – P.315–322. – (Chapter 45).

Результаты интеллектуальной деятельности (РИД)

A53 Резниченко, Л.А. Пьезоэлектрический керамический материал / Л.А. Резниченко, О.Н. Разумовская, А.В. Павленко, И.А. Вербенко С.И., Дудкина, В.И. Самойлова // Патент на изобретение № 2542008 от 19.01.2015 г. по заявке № 2013159321/03 от 30.12.2013 (приоритет).

A54 Резниченко, Л.А. Пьезоэлектрический керамический материал / Л.А. Резниченко, И.А.Вербенко, А.Г. Абубакаров, С.И. Дудкина, А.В. Павленко // Патент на изобретение № 2542009 от 19.01.2015 г. по заявке № 2014100311/03 от 09.01.2014 (приоритет)

A55 Резниченко, Л.А. Бессвинцовый пьезоэлектрический керамический материал / Л.А. Резниченко, И.А. Вербенко, А.В. Павленко, С.И. Дудкина, Н.А. Болдырев // Патент № 2571465 от 24.11.2015 г. по заявке № 2014149866/03 (вх.080099) от 11.12.2014 (приоритет).

A56 Резниченко, Л.А. Бессвинцовый пьезоэлектрический керамический материал / Л.А. Резниченко, И.А. Вербенко, А.В. Павленко, А.В. Марков, В.И. Самойлова // Патент 2580538 от 16.03.2016 по Заявке на выдачу патента на изобретение № 2014149867 (вх. 080100) от 11.12.2014.

A57 Резниченко, Л.А. Пьезоэлектрический керамический материал / Л.А. Резниченко, И.А. Вербенко, Х.А. Садыков, С.И. Дудкина, А.В. Павленко, К.П. Андрюшин // Патент на изобретение № 2498959 по заявке № 2011145119/03(067608.) от 09.11.2011 (приоритет).

A58 Павленко, А.В. Автоматический стенд для измерения диэлектрических параметров пьезоматериалов / А.В. Павленко, Ю.И. Юрасов // Патент на полезную модель № 119894 от 27.08.2012 г. по заявке № 2012124140/28(036857) от 08.06.12 (приоритет)

A59 Юрасов, Ю.И., Датчик детонации / Ю.И. Юрасов, А.В. Павленко, И.А. Вербенко, Л.А. Резниченко, Х.А. Садыков // Патент на полезную модель № 158291 от 03.12.2015 г. по заявке № 2015132986/28 от 06.08.2015 (приоритет). Оpubл. 27.12.2015.

A60 Павленко, А.В., Юрасов Ю.И. Расчет диэлектрических параметров при инфранизких частотах переменного электрического тока различных пьезокерамических материалов с помощью LCR–метра Hioki 3522–50 (ЮКОМП 6.0.0.5) / А.В. Павленко, Юрасов Ю.И. // Св–во о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2012616775 от 27.07.2012 по заявке № 2012614532 от 04.06.12 (приоритет).

A61 Павелко А.А. Автоматический расчет различных пьезоэлектрических параметров пьезоэлектрических материалов в области высоких температур с помощью RLC–метра Agilent 4285A / Павелко А.А., А.В. Павленко // Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2014611833 от 11.02.2014 г. по заявке № 2013661753 от 16.12.2013 (приоритет).

A62 Андрюшин, К.П. Программа для исследования влияния постоянного магнитного поля на диэлектрические свойства мультиферроиков при криогенных температурах / К.П. Андрюшин, И.Н. Андрюшина, А.В. Павленко // Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2015618307 по заявке №2015614984 от 10.06.2015 (приоритет).

A63 Андрюшин, К.П. Программа для расчета вольт–фарадных характеристик сегнетоэлектрических материалов в заданном интервале с использованием прецизионного LCR–метра Agilent E4980A/ К.П. Андрюшин, А.В. Павленко, И.Н. Андрюшина// Св-во о государственной регистрации программы для ЭВМ №2016662072 по заявке №2016619445 от 06.09.2016 (приоритет)

Аттестаты на методики экспериментальной характеристики свойств материалов

A64 Резниченко, Л.А. Методика экспериментального определения пьезоэлектрических и упругих характеристик: пьезомодулей, коэффициентов электромеханической связи, механической добротности, модуля Юнга, скорости звука, пьезоэлектрического коэффициента (пьезочувствительности); – различных сегнетопьезоэлектрических материалов в широком диапазоне температур (10–1000) К / Л.А. Резниченко, К.П. Андрюшин, А.В. Павленко, С.И. Дудкина, И.А. Вербенко, А.А. Павелко, И.Н. Андрюшина, С.П. Кубрин, Ю.И. Юрасов // Аттестат № 183 от 03.05. 2011. Методика ГСССД зарегистрирована в ФГУП «Стандартинформ», Москва, под № ГСССД МЭ 183–2011.

А65 Резниченко, Л.А. Методика экспериментального определения комплексной диэлектрической проницаемости, тангенса угла диэлектрических потерь, температуры Кюри диэлектрических материалов в широком диапазоне температур (10–1000) К, частот (10^{-3} – $15 \cdot 10^6$) Гц электрического измерительного поля / Л.А. Резниченко, К.П. Андрияшин, И.Н. Андрияшина, И.А. Вербенко, С.П. Кубрин, А.А. Павелко, А.В. Павленко, Ю.И. Юрасов // Аттестат № 184 от 03.05. 2011. Методика ГСССД зарегистрирована в ФГУП «Стандартинформ», Москва, под № ГСССД МЭ 184–2011.

А66 Резниченко, Л.А., Методика экспериментального определения реверсивной нелинейности относительной диэлектрической проницаемости различных многофункциональных материалов в широком интервале температур (300–450) К и частот переменного электрического поля (10^2 – 10^5) Гц и напряженностей постоянного смещающего электрического поля (0–30) кВ/см / Л.А. Резниченко, К.П. Андрияшин, А.В. Павленко, А.А. Павелко, И.Н. Андрияшина, И.А. Вербенко, Х.А. Садыков // Аттестат № 199 от 16.05.2012. Методика ГСССД зарегистрирована в ФГУП «Стандартинформ», Москва, под № ГСССД МЭ 199–2012.

А67 Резниченко, Л.А. Методика экспериментального определения магнитодиэлектрического эффекта различных многофункциональных материалов в широком интервале температур (300–750) К и частот (1 – $2 \cdot 10^6$) Гц / Л.А. Резниченко, К.П. Андрияшин, А.В. Павленко, А.А. Павелко // Аттестат № 200 от 16.05. 2012. Методика ГСССД зарегистрирована в ФГУП «Стандартинформ», Москва, под № ГСССД МЭ 200–2012.

А68 Павленко, А.В. Методика экспериментального определения магнитодиэлектрического эффекта мультиферроидных керамических материалов при температуре жидкого азота, частотах (20 – $2 \cdot 10^6$) Гц переменного электрического поля и индукции (0.00–0.85) Тл постоянного магнитного поля (Методика ГСССД) / А.В. Павленко, Л.А. Резниченко, К.П. Андрияшин, Ю.М. Попов, Х.А. Садыков // Аттестат № 211 от 15.05. 2013 г. Методика ГСССД зарегистрирована в ФГУП «Стандартинформ», г. Москва, под № ГСССД МЭ 211–2013.

А69 Павленко, А.В. Методика экспериментального определения дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости различных материалов в широком интервале частот (10^{-3} – $2 \cdot 10^6$) Гц и температур (30–700 °С) / А.В. Павленко, Л.А. Резниченко, Ю.И. Юрасов, А.А. Павелко, И.А. Вербенко // Аттестат № 212 от 15.05. 2013 г. Методика ГСССД зарегистрирована в ФГУП «Стандартинформ», г. Москва, под № ГСССД МЭ 212–2013.

ГОСТ'ы и таблицы ССД на функциональные материалы

А70 Резниченко, Л.А. Сегнетопъезокерамики на основе бинарной системы BiFeO_3 – $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$, диэлектрические, пьезоэлектрические и упругие характеристики при комнатной температуре. Стандартные справочные данные / Л.А. Резниченко, **А.В. Павленко**, И.А. Вербенко, С.И. Дудкина // Свидетельство № 306. Таблицы ССД зарегистрированы в ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», Москва, 27.10.2015 под № ГСССД 306–2015.

А71 **Павленко, А.В.**, ГОСТ Р 8.936–2017 Пъезокерамические материалы $\text{Li}_a\text{K}_b\text{Na}_c\text{Nb}_d\text{Ta}_m\text{Sb}_n\text{O}_3+z[\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3]$. Диэлектрические, пьезоэлектрические и упругие характеристики при температуре 25 °С / **А.В. Павленко**, И.А. Вербенко, Л.А. Резниченко

А72 **Павленко, А.В.** ГОСТ Р 8.937–2017 Сегнетопъезоэлектрические керамические материалы на основе ниобатов натрия и калия. Диэлектрические и пьезоэлектрические характеристики при температурах от 0 °С до 100 °С / **А.В. Павленко**, И.А. Вербенко, Л.А. Резниченко.

Резниченко, Л.А. Сегнетопъезоэлектрические керамические материалы на основе ниобатов натрия и калия. Диэлектрические и пьезоэлектрические характеристики при температурах (0–100) °С.

Стандартные справочные данные / Л.А. Резниченко, И.А. Вербенко, **А.В. Павленко**, Н.А. Болдырев, С.И. Дудкина // Свидетельство № 322. Таблицы ССД зарегистрированы в ФГУП «ВНИИМС», Москва, № ГСССД 322–2017.

Сдано в набор 11.01.2019. Подписано в печать 11.01.2019 г. Заказ № 142
Тираж 100 экз. Формат 60×84 1/16. Печать цифровая.
Гарнитура Times New Roman. Уч. -печ. л. 2.
Тираж изготовлен с оригинал-макета заказчика
ИП Лесников А.М.,
344034, г. Ростов-на-Дону, ул. Железнодорожный верхний проезд, 15а

ДЛЯ ЗАМЕТОК